

# Société Ouest-Africaine de Chimie S.O.A.CHIM

Bénin, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Guinée (Conakry), Mali, Niger, Sénégal, Togo

Reconnue par récépissé n°96.008/MAT/SG/DGAT/DLPJ du 17.01.1996



Bénin



Burkina Faso



Côte d'Ivoire



Guinée (Conakry)



Mali



Niger



Sénégal



Togo



## SOACHIM 2022



Tél./Fax (226) 25 30 39 67  
E-mail : [soachimsp1994@yahoo.fr](mailto:soachimsp1994@yahoo.fr)  
site : [www.soachim.info](http://www.soachim.info)

## UNIVERSITE JOSEPH KI-ZERBO



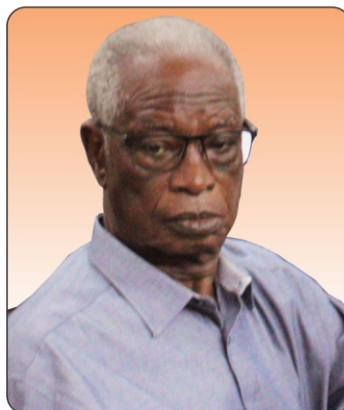
03 BP 7021 Ouagadougou 03 – Burkina Faso  
Tel : +226 25307064/65  
E-mail : [contact@ujkz.bf](mailto:contact@ujkz.bf), site web : <http://www.ujkz.bf>

# 22<sup>e</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM 08 – 12 Août 2022, Ouagadougou – Burkina Faso

Thème Général : « **Chimie fondamentale et appliquée  
face aux pandémies en Afrique** »

Document de travail : Résumés des conférences plénières,  
Résumés des communications orales

Hommage au  
**Pr. Faustin Sié SIB**



*Professeur Titulaire en Chimie  
organique, structure et réactivité,  
Université de Ouagadougou ;  
Membre Fondateur de la SOACHIM*

- Sous le Haut Patronage de son Excellence Monsieur Aboubacar TOGUYENI, Président de l'Assemblée Nationale de Transition du Burkina Faso
- Sous le patronage de Monsieur le Ministre de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'innovation
- Sous le parrainage de Monsieur Alassane KANAZOE, PDG de CIM METAL SA, Burkina Faso

# Société Ouest Africaine de Chimie S.O.A.CHIM

Bénin, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Guinée (Conakry), Mali, Niger, Sénégal, Togo

Reconnue par récépissé n°96.008/MAT/SG/DGAT/DLPJ du 17.01.1996

Soachim 2022



Tél./Fax (226) 25 30 39 67  
Email : [soachimsp1994@yahoo.fr](mailto:soachimsp1994@yahoo.fr)  
site : [www.soachim.org](http://www.soachim.org)

Université Joseph KI-ZERBO



03 BP 7021 Ouagadougou 03 – Burkina Faso  
Tel : +226 25307064/65  
Mél : [contact@ujkz.bf](mailto:contact@ujkz.bf), site web : <http://www.ujkz.bf>

## 22<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la Soachim 08 – 12 Août 2022, Ouagadougou – Burkina Faso

### COMITE D'ORGANISATION

**Président :** Eloi PALE  
**Vice - Président :** Tambi RAMDE

**Membres:**

- Karifa BAYO
- Souleymane KOLOGO
- Lassané TARPAGA
- Lamine ZERBO
- Stéphanie B. MAIGA/YALEU
- Corneille BAKOUAN
- Moumouni KOALA
- Rémy BATIONO
- Mahamadi OUEDRAOGO
- Yacouba SANOU
- Jean Pierre OUATTARA
- Mabinty BAYO/BANGOURA
- Younoussa MILLOGO
- Brahima SORGHO
- Delphine HEMA

**-Commission secrétariat :**

- Claire Somda
- Mohamed Seynou
- Moustapha SAWADOGO
- Ignace SAWADOGO
- Svitlana L. NITIEMA/YEFANOVA

# Société Ouest Africaine de Chimie S.O.A.CHIM

Bénin, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Guinée (Conakry), Mali, Niger, Sénégal, Togo

Reconnue par récépissé n°96.008/MAT/SG/DGAT/DLPJ du 17.01.1996

Soachim 2022



Tél./Fax (226) 25 30 39 67  
Email : [soachimsp1994@yahoo.fr](mailto:soachimsp1994@yahoo.fr)  
site : [www.soachim.org](http://www.soachim.org)

Université Joseph KI-ZERBO



03 BP 7021 Ouagadougou 03 – Burkina Faso  
Tel : +226 25307064/65

Mél : [contact@ujkz.bf](mailto:contact@ujkz.bf), site web : <http://www.ujkz.bf>

## 22<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la Soachim 08 – 12 Août 2022, Ouagadougou – Burkina Faso

### COMITE SCIENTIFIQUE

**Président:** Valentin WOTTO

**Vice-Présidente:** Nah TRAORE

**Membres:** Guy ATOHOUN, Jacques FATOMBI K., Waris CHOUTI, Wilfride KANHOUNNON, Guévara NONVIHO, Mousbahou MALAN ALMA, Eloi PALE, Gnon BABA, Gustave BEDI, Sadio A. DIALLO, Lassine SIDIBE, Mamane ALMOU, ZIAO Nahossé, Véronique MAMBO, Benjamin YAO, Yaya SORO, BEDE Lucie, OUSSOU Kouamé, Yvette FOFIE, Bernadette Bilé AVO, Nah TRAORE, Amadou MAIGA, Adama TOLOFOUDYE, Moussa BOUGOUMA, Kalifa BAYO, Constantin DABIRE, Younoussa MILLOGO, Yvonne BONZI/COULIBALI, Boubié GUEL, Samuel PARE, Abdoulaye DJANDE, Issa TAPSOBA, Moussa DIENG, Nicolas AYEISSOU, Bienvenue GLINMA, Mady CISSE, Serigne Omar SARR, Abdoulaye GASSAMA, Momar NDIAYE, Hassimi SADOU, Moussa HAROUNA, Halidou HIMA IBRAHIM, Marie Jeanne OHO, Alain BIDIE.

## SOMMAIRE

### Groupe Thématique 4 (ReCMOA) Modélisation en Chimie, Chimie Théorique

Titre	Page
<p style="text-align: center;"><b>Simulation du traitement par boues activées des effluents industriels en milieu anaérobie et aérobie.</b></p> <p style="text-align: center;">Kouame Konan Lopez, Assidjo Nogbou Emmanuel, Ariban André Koné</p>	<b>1182</b>
<p style="text-align: center;"><b>Analyse des propriétés inhibitrices de tolbutamide et de gliclazide dans la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1.0 M : étude expérimentale et théorique</b></p> <p style="text-align: center;">Tigori Mougo André, Kouakou Victorien, Ehouman Ahissan Donatien , Kouyate Amadou, Niamien Paulin Marius</p>	<b>1195</b>
<p style="text-align: center;"><b>Evaluation expérimentale et théorique du pouvoir protecteur de la théobromine dans la corrosion du cuivre en solution acide nitrique 1M</b></p> <p style="text-align: center;">Kouakou Victorien, Tigori Mougo André , Ouattara Ahbeauriet Ahmed, Niamien Paulin Marius</p>	<b>1204</b>
<p style="text-align: center;"><b>Modélisation compartimentée et simulation du séchage du café</b></p> <p style="text-align: center;">Karidioula Daouda, Koné Kisselmina Youssouf, Assidjo Nogbou Emmanuel, Trokourey Albert</p>	<b>1217</b>
<p style="text-align: center;"><b>Etude théorique des propriétés photochimiques et photophysiques de deux dérivés coumarines</b></p> <p style="text-align: center;">Lamoussa Ouattara, Ouattara Wawohinlin Patrice, Massaphanhoro Ouattara Pierre, Mamadou Guy-Richard Koné, N'Guessan Kouakou Nobel, Kafoumba Bamba</p>	<b>1227</b>
<p style="text-align: center;"><b>Conception de médicaments anticancéreux par des méthodes de la chimie computationnelle</b></p> <p style="text-align: center;">Soro Doh * Bamba Kafoumba N'guessan Kouakou Nobel \$ùTuo Nanou Tieba Konate Bibata , Kone Mamadou Guy Richard Dembélé G. Stéphane Ziao Nahoss</p>	<b>1235</b>
<p style="text-align: center;"><b>Etude de quelques propriétés des pesticides organochlorés en fonction du nombre d'atomes de chlore</b></p> <p style="text-align: center;">Massapihanoro Ouattara Pierre, Lamoussa Ouattara, Ouattara Wawohinlin Patrice, Diarrassouba Fatogoma, N'guessan Kouakou Nobel, Ahissan Donatien Ehouman, Nahossé Ziao et Kafoumba Bamba</p>	<b>1243</b>
<p style="text-align: center;"><b>Propriétés électroniques, optiques et élastiques des pérovskites inorganiques halogénées de type <math>ASiI_3</math> (A = Li, Na, K, Rb et Cs) par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b></p> <p style="text-align: center;">Yapi M. H. Charly, Kré N. Raymond, Meledje C. Désiré, Oyedele O. Sampson, Mégnassan E. Eugène</p>	<b>1256</b>
<p style="text-align: center;"><b>Études théoriques de quatre molécules à effet antifongique comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M</b></p> <p style="text-align: center;">Cissé M'Bouillé, Dombia M. Lamine, Tigori Mougo Andre, Niamien Paulin Marius, Ebn Touhami Mohamed</p>	<b>1267</b>
<p style="text-align: center;"><b>Étude des interactions moléculaires par liaison hydrogène de formes chargées de Makaluvamines et de la stabilité des complexes avec <math>H_2O</math> et l'Ac Glu (Ac Glu) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (b3lyp)</b></p> <p style="text-align: center;">Sékou Diomandé, Affoué Lucie Bédé, Soleymane Koné, et El-Hadji Sawaliho Bamba</p>	<b>1277</b>
<p style="text-align: center;"><b>Etude de la thérapie photodynamique par la méthode TD-DFT de quelques polyphénols alimentaires responsables des activités anticancérogènes : cas des dérivés flavonoïdes</b></p> <p style="text-align: center;">Wawohinlin Patrice Ouattara, Kafoumba Bamba, Yeboua Kouassi ISAC, Affi Sopi Thomas, Kouakou Nobel N'guessan, Charles Guillaume Kodjo, Nahossé Ziao</p>	<b>1292</b>

<b>Influence des paramètres de production sur les caractéristiques biochimiques de la pâte fermentée de l'attiéké</b> Dougba Weiléko Hélène, Akmel Djedjro Clément, Assidjo Nogbou Emmanuel	<b>1300</b>
<b>Reconnaissance des paramètres de production importants selon l'évaluation sensorielle de l'attiéké</b> Dougba Weiléko Hélène, Akmel Djedjro Clément, Assidjo Nogbou Emmanuel	<b>1306</b>
<b>Caractérisation de la lipophilie moléculaire des mycolactones A/B et C, facteurs infectieux de <i>Mycobacterium ulcerans</i> agent de l'ulcère de Buruli</b> Kassi Kadjo François, Sopi Thomas Affi, Mamadou Guy-Richard Kone, Nahossé Ziao	<b>1312</b>
<b>Conception et élaboration de monomères dérivés du thiénothiophène à de surface parahydrophobe</b> Omar Thiam, Alioune Diouf, Samba Yandé Dieng, Frédéric Guittard, Thierry Darmanin	<b>1329</b>
<b>n-vitro study of antiradical activity, phospholipase A and 15-lipoxygenase inhibitory activity of eight Malian medicinal plants used by traditional healers to treat inflammatory diseases</b> Ballo Mahamadou Youl Estelle N. H., Traore Karim, Diakite Seydina <sup>1,4</sup> , Ouedraogo Moussa <sup>2</sup> , Diakite Mamadou, Sanogo Rokia et Bah Sékou	<b>1137</b>
<b>Valorisation des poudres de coques de neem (<i>Azadirachta indica</i> A. Juss) comme bioadsorbant alternatif à faible coût pour l'élimination des colorants : Application à l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse</b> Adama Diop, Mamadou Faye, Djibril Diedhiou	<b>1346</b>
<b>Etude DFT de l'adsorption de quelques résidus médicamenteux sur la surface hydratée de la vermiculite échangée au magnésium</b> Jean Wilfried Hounfodji, Wilfried G. Kanhounon, Gaston Kpotin, Juliette Lainé, Guy S. Atohoun, Yann Foucaud, Michael Badawi	<b>1362</b>
<b>Adsorption de l'aspirine, de la carbamazépine, du diazépam, du diclofénac et du paracétamol sur la silice amorphe, une étude DFT-D.</b> Mireille Amandjigbeto, Gaston A. Kpotin, Frederik Tielens, Guy Y. S. Atohoun	<b>1373</b>
<b>Etude DFT de la relation entre la structure électronique et l'activité antimicrobienne des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués.</b> Maurice N'bouké, S. G. Kankinou, Gaston A. Kpotin, M. T. A. Kpota-houngué, S. G. Y. Atohoun	<b>1383</b>

### Groupe Thématique 5 (GT5) : Eau, Mines et Environnement

Titre	Page
<b>Evolution des émissions de polluants liés au trafic routier dans la ville de Lomé (Togo) de 2010 à 2019</b> Hèzouwè Sonla, Kokou Sabi, Moursalou Koriko, Kokou Eric Gbedjangni and Bahéma Yaya,	<b>1393</b>
<b>Présence de pesticides dans les sols agricoles du bassin versant de Sinani (94 km<sup>2</sup>, région de Sikasso, Mali)</b> Amadou M, Amadou F <sup>1</sup> , Souleymane D, Ibrahima M D, Habi S <sup>2</sup> , Amakon D, Hamadoun B M, Keletigui D, Aboudou D	<b>1398</b>
<b>Effet d'un charbon actif à base du palmier <i>borassus</i> sur la décomposition de l'ozone</b> nonan Affoué Tindo Sylvie, Richard Romain, Andriantsiferana Caroline, Yao Kouassi Benjamin, Manero Marie-Hélène	<b>1408</b>

<b>Restauration du site minier de Komabangou (Niger)</b> Alassane Boukari Soumaila ; Soro Yaya, Tankari Dan Badjo Abdourahamane	<b>1412</b>
<b>Evaluation de la concentration des éléments traces métalliques et des risques sanitaires dans les eaux de surfaces de la rivière Kossan, Sud de la Côte d'Ivoire</b> Ahbeauriet Ahmed Ouattara, Koffi Pierre dit Adama N'goran, Horo KONE, Maley-Pacôme Soro, Kouassi Beranger N'guessan, Victorien Kouakou, Koffi Marcellin Yao	<b>1415</b>
<b>Distribution du cadmium dans les sédiments des zones aurifères de M'bengué et Tengréla</b> Koffi Pierre Dit Adama N'goran, Kouassi N'guessan Louis Bérenger, Ahbeauriet Ahmed Ouattara, Donourou Diabate, Kakou Charles Kinimo, Koffi Marcellin Yao, Albert Trokourey	<b>1419</b>
<b>Performances du meloxicam dans l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique : approches expérimentale et théorique.</b> Ehouman Ahissan Donatien, Diki N'guessan, Bamba Amara, Mariko Kalifa, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Diarrassouba Fatogoma, Bamba Kafoumba, Niamien Paulin	<b>1428</b>
<b>Valorisation des déchets de coquilles de <i>Corbula trigona</i> en hydroxyapatite pour la défluoruration des eaux souterraines destinées à la consommation humaine</b> Yapo N'Zébo Sylvestre, AW Sadat, Briton Bi Gouessé Henr, Drogui Patrick, Yao Kouassi Benjamin <sup>1</sup> , Adouby Kopoin	<b>1445</b>
<b>Développement d'un système de filtration à base de matériaux latériques pour le traitement des eaux de forage à teneur élevée en arsenic dans les zones rurales au Burkina Faso</b> Corneille BAKOUAN, Dimanche Régie OUEDRAOGO, Ollé Rodrigue KAM, Brahima SORGHO, Boubié GUEL, Anne-Lise HANTSON	<b>1453</b>
<b>Performance du modèle BPNN pour la prédiction des concentrations des nitrates dans les eaux de puits de M'bahiakro à l'aide des paramètres (T, CE, O<sub>2</sub>, profondeur) mesurés <i>in-situ</i></b> N'CHO Achié Hervé, Kouame Kouassi Innocent, BAÏ Ruth, Kouassi Kouakou Lazare, Oguntade Al-Hussein Adeleké Wilfried	<b>1459</b>
<b>Estimation du potentiel énergétique par la méthanisation des déchets alimentaires de l'université Nangui Abrogoua</b> Akossi Moya Joëlle Carole, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Abolle Abollé, Kouadio Marc Cyril, Ehouman Ahissan Donatien, Yao Kouassi Benjamin	<b>1465</b>
<b>Modélisation et optimisation de l'élimination par adsorption sur une argile des ions en mélange dans une solution aqueuse à partir de la méthodologie des surfaces de réponse</b> Adjoumani Yao Joseph, Dablé Pierre Jean Marie Richard, Yao Kouassi Benjamin	<b>1471</b>
<b>Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption de Cu<sup>2+</sup> en solution par un charbon actif à base de coques de cabosses de cacao</b> AKESSE Djamatchè Paul Valéry, Mamadou Koné	<b>1478</b>
<b>Dégradation du boscalid par photocatalyse sur du dioxyde de titane supporté</b> N'guettia Kossonou Roland, Soro Baba Donafologo, Aboua Kouassi Narcisse, Dalogo Kacou Alain Paterne, Meite Ladji, Diarra Moussa, Kone Mamadou, Dembele Ardjouma, Traore Karim Sory,	<b>1484</b>
<b>Valorisation de la coque d'arachide dans l'élimination de deux colorants textile : cas de l'éosine B et du violet de gentiane</b> BI Tra Dieudonné Tra ; SORO Yaya	<b>1491</b>
<b>Processus à l'interface des électrodes pâtes de silicium et de composite silicium-carbone en contact avec le colorant indigo carmine</b> N'Dri Seiny Roger, Coulibaly Mariame, Yao N'guessan Alfred, Bamba Drissa, Zoro Guessan Elogne	<b>1496</b>

<b>Elimination de la rhodamine B en solution aqueuse par les boues d'alun</b>	<b>1503</b>
Kouassi N'guessan Louis Bérenger, N'goran Koffi Pierre Dit Adama, Ahbeauriet Ahmed Ouattara Donourou Diabaté, Trokourey Albert	
<b>Elimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en présence d'un charbon actif imprégné en fer</b>	<b>1511</b>
Ladji MEITE Kouamé Gervais KONAN Nicolas CIMETIERE Sylvain GIRAUDET	
<b>Optimisation de la production de charbon activé à base de coques de <i>Ricinodendron heudelotii</i></b>	<b>1516</b>
<i>Kouakou Yao Urbain, Kambire Ollo Et Trokourey Albert</i>	
<b>Conception et caractérisation des conformères de nouvelles molécules dérivés du 2-(3-nitro-Himidazo[1,2-a]pyridin-2-ylthio)-N'-benzylideneacétohydrazide</b>	<b>1525</b>
Evrard Ablo Siomenan Coulibali Souleymane Coulibaly Etienne Tchambaga Camara	
<b>Adsorption de l'Acide yellow 11 sur du charbon actif à base de coques café</b>	<b>1532</b>
KOKORA Ahou Florentine KOUASSI Aboua Narcis KONAN Kouamé Gervais	
<b>Photodégradation hétérogène du Pyriméthanol et de sa formulation commerciale avec TiO<sub>2</sub> immobilisé sur des mousses de β-SiC.</b>	<b>1537</b>
Ignace Christian M'Bra, Grah Patrick Atheba, Patrick Drogui, Nicolas Keller, Albert Trokourey et Didier Robert.	
<b>Emissions d'aérosol par la chaîne de cimenterie de la zone portuaire de Lomé (Togo) de 2010 à 2018</b>	<b>1544</b>
Sabi Kokou, Gbedjangni Kokou Eric, Koriko Moursalou, Sonla Hèzouwè et Yaya Bahéma	
<b>Pollution industrielle atmosphérique de la zone portuaire de Lomé (Togo) de 2010 à 2018</b>	<b>1549</b>
Sabi Kokou, Yaya Bahéma, Sonla Hèzouwè, Gbedjangni Kokou Eric et Koriko Moursalou	
<b>Valorisation des déchets plastiques par incorporation dans des briques à base d'argile</b>	<b>1554</b>
Yacouba Zoungran, M'Bra Ignace, Kouassi Kouadio Dobi-Brice, Kouamé Kouame Denis, Soro Sirata Ibrahima Francis, Ekou Lynda, Ekou Tchirioua	
<b>Evaluation de la qualité de l'air de la ville d'Abidjan en éléments traces métalliques (cuivre, plomb, zinc) par la végétation arborescente : cas de l'espèce <i>Hibiscus tiliaceus rubra</i></b>	<b>1562</b>
Kouassi Kouadio Dobi Brice, Yacouba Zoungran, Kouame Koffi Stephane, Sika Ahoua Edmond, Ekou Lynda, Ekou Tchirioua	
<b>Electrooxydation du paracétamol sur l'électrode Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2</sub>-25IrO<sub>2</sub></b>	<b>1574</b>
Berté Mohamed, Kambiré Ollo, Gnamba Corneil Quand-même, Sadia Sahi Placide, Kouadio Kouakou Etienne <sup>1</sup> and Ouattara Lassiné	
<b>Utilisation des huiles essentielles dans le traitement des eaux en milieu rural</b>	<b>1580</b>
<i>Magone Bi Tibé Vincent, Soro Yaya, Aw Sadat</i>	
<b>Niveau de contamination des eaux d'étangs piscicoles en éléments traces métalliques (Pb, Cd, As, Hg) : cas d'étangs de Zépréguhé (Daloa, Côte d'Ivoire)</b>	<b>1584</b>
Dalogo Kacou Alain Paterne, Ehouman Ano Guy Serge, Hampoh Adé Hortense, Kouadio James Halbin, Kouadio David Léonce, Traoré Karim Sory	
<b>Détection de l'Iohexol par voltammétrie à impulsions différentielles sur une électrode de diamant dopé au bore modifiée par des nanoparticules d'or</b>	<b>1591</b>
Koffi Konan Sylvestre, Gnamba Corneil Quand-Même, Appia Foffié Thiéry Auguste, Berte Mohamed, Sadia Sahi Placide, Kambire Ollo, Ouattara Lassiné	

<b>Développement d'un capteur électrochimique pour la détermination de bisphénol A (BPA) dans les eaux environnementales</b>	<b>1599</b>
AMADOU SOUKAIRATOU Moustapha BAKOUAN Corneille GUEL Boubié	
<b>Adsorption du diuron en solution aqueuse par du charbon actif issu d'épluchure de manioc</b>	<b>1607</b>
Koffi Akissi Lydie Chantal, Akesse Djamatché Paul Valéry, Kouakou konan Séraphin, Kouadio léonce David, Dibi Brou, Yao K. Benjamin	
<b>Qualité d'eau de consommation des sources d'approvisionnement des populations de Zantiguila, Korokoro, Wolodo et Markakoungo dans la commune de Zan COULIBALY</b>	<b>1613</b>
Drissa Diallo, Amadou Maiga and Zoumana Traore	
<b>Optimisation de l'élimination de l'indigo carmin par biosorption à partir des matériaux à base de déchets agricoles</b>	<b>1622</b>
Zran V. E-S, N'Guessan A. C., Kouakou L. P.M. S <sup>1</sup> , Konan A. T. S., Trokourey A., Yao K. B., Drogui P.	
<b>Évaluation de quelques éléments nutritifs contenus dans des composts de certaines ordures ménagères biodégradables.</b>	<b>1628</b>
Zran Vanh Eric-Simon, Tano Kouadio, Kouassi Konan Edmond, Konan Affoué Tindo Sylvie, Trokourey Albert, Yao Benjamin.	
<b>Contribution au contrôle de qualité des solutions et des gels hydroalcooliques analysés en période de covid-19</b>	<b>1673</b>
Cisse Mody, Badiaga Mamadou, Cisse Bakary Moussa, Dembele Ousmane, Kone Mariam, Coulibaly Sanou Khô, Diarra Manchière, Coulibaly Seydou Moussa, Somboro A. Aimé, Sangare Modibo, Koumare Y. Benoît	
<b>Amélioration des paramètres physiques et chimiques et bactériologiques de l'eau de lac à partir d'un filtre à sable</b>	<b>1679</b>
Horo Kone, Sylvie Tindo Affoué Konan, Benjamin Yao	
<b>Optimisation de l'élimination du colorant rouge congo par adsorption au charbon actif de l'épi de maïs partir des plans d'expériences</b>	<b>1686</b>
Boro B. T. J., Zran V. E-S., Kouakou L. P.M. S, Konan A. T. S., Trokourey A., Yao K. B. and Drogui P.	
<b>Valorisation agronomique de compost de déchets de récolte sur deux cultures maraichères : tomate et la laitue</b>	<b>1691</b>
Garba Ousmane, Zanguina Adamou, Kiari Addam Saidou	
<b>Élimination de As(III) sur une colonne à lit fixe de latérite naturelle intercalée avec du charbon actif</b>	<b>1700</b>
Régie Dimanche Ouedraogo, Corneille Bakouan, Brahima Sorgho, Sakira Abdoul Karim, Boubié Guel, Touridomon Issa Somé, Anne-Lise Hantson, Eric Ziemons, Dominique Mertens, Philippe Hubert, Jean-Michel Kauffmann	
<b>Mise au point d'un digesteur de fermentation semi-solide de la bouse de vache pour le milieu rural</b>	<b>1709</b>
Salimatou Cisse, Mantiéré Diarra, Adiarra Fatoumata Sidibe, Mamadou Souare, Abdoul Karim Cisse, Nana Sangare, Fakoro Satao et Moussa Farota	
<b>Élaboration d'un nouveau capteur électrochimique argile-carbone pour la détection des ions cuivre (II)</b>	<b>1718</b>
Gauly Légré Paul, Sanou Ali, Soro Bakary Segneninhinténin, N'dri Seiny Roger, Coulibaly Mariame, Trokourey Albert	
<b>Optimiser la mobilisation et de valorisation des gisements de biomasse et déchets en Côte d'Ivoire pour répondre aux défis énergétiques de long terme</b>	<b>1729</b>
BOUA Nicaise Daniel, SAKO Mohamed, EDI Assoumou	



<b>Characterization and thermogravimetric analysis of processing residues of shea kernels produced in Burkina Faso</b>	<b>1735</b>
Tano Acka Igor Ouedraogo Abdelaziz Baçaoui Marie Sawadogo	
<b>Détermination de la teneur des métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux industrielles au Burkina Faso</b>	<b>1743</b>
Jacques Sawadogo, Pane Jeanne D'arc Coulibaly, Moussa Bougouma, Jean Boukari Legma	
<b>Evaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits reçues entre 2016 et 2019 analysées</b>	<b>1751</b>
Cisse Mody, Niakate Mamou Rachel, Dialllo Tidiane, Berthe Lotancho Delphine, Badiaga Mamadou, Traore Bocar, Coulibaly Seydou Moussa, Cisse Bakary Moussa, Cisse Salimata, Somoboro A. Aimé, Sangare Modibo, Koumare Y. Bénoit	
<b>Épuration d'eau résiduaire de savonnerie par système combiné planté de macrophytes émergés</b>	<b>1760</b>
MELEDJE Djedjess Essoh Jules-César, KOFFI Kouakou Urbain, ELLO Aimé Serge, TROKOUREY Albert et ZIAO Nahossé	
<b>Élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrode pour l'analyse de polluants organiques</b>	<b>1769</b>
SORO Ségnéinhinténin Bakary, GAULY Legré Paul , N'DRI Seiny Roger ,SANOU Ali, COULIBALY Mariame, TROKOUREY Albert	
<b>Test de gonflement et détermination du taux de glucide sur huit variétés de sorgho utilisées pour la préparation de la bière locale à base du sorgho.</b>	<b>1776</b>
Kokou Agbékonyi AGBODAN*, Kwami Lumo AWAGA, Eyawèdéou YELEGUE, Koffi JONDO	
<b>Nanoparticules fluorescentes de carbone (<i>Carbon dots</i>) : synthèse, caractérisation et essai d'application au dosage du 3-méthyl-4-nitrophénol en milieux aqueux</b>	<b>1781</b>
Ali Iname, Yibor Fabrice R. Bako, Amidou Tall, Issa Tapsoba	
<b>Modelling and Optimizing the Removal of Methylene Blue by a Mixture of Titaniferous Sand and Attapulgite Using Complete Factorial Design</b>	<b>1789</b>
Kalidou BA Alpha Ousmane TOURE , El Hadji Moussa DIOP Falilou MBACKE SAMBE and Codou Guéye MAR DIOP	
<b>Traitement d'un effluent synthétique cyanuré par électrocoagulation avec des électrodes plates en fer et en aluminium</b>	<b>1803</b>
<i>Afiare Nantchiliba, Inoussa Zongo, Issa Tapsoba</i>	
<b>Quantification des constituants valorisables des batteries lithium-ion usagées</b>	<b>1810</b>
Tchegueni Sanonka, Kpetemey Amen, Anove Komla M., Kili Koffi, Tchangbedji Gado	
<b>Etude d'impact des intrants agricoles sur la pollution chimique des sols en zone de culture cotonnière de kolo-kope au togo</b>	<b>1814</b>
KOKOU Kossi, Moursalou KORIKO, DEGBE Koffi A., TCHEGUENI Sanonka, BAFAI D. D., Gado Tchangbedji	
<b>Application du procédé électrochimique d'électrocoagulation à l'élimination d'un colorant synthétique en solution aqueuse</b>	<b>1821</b>
Assémian Alain Stéphane , Adouby Kopoin , Drogui Patrick , Boa David , Yao Kouassi Benjamin	
<b>Recuperation du cobalt des batteries lithium-ion usagées</b>	<b>1825</b>
KPETEMEY Amen, TCHEGUENI Sanonka, DEGBE Koffi Agbeégnigan	

<b>Evaluation du potentiel bioénergétique des eaux usées de l'abattoir de la zone portuaire de Lomé</b>	1829
Dègninou HOUNDEDJIHOU, Tomkouani KODOM, Ibrahim TCHAKALA	
<b>Etude électrochimique du sélénium sur électrode de carbone vitreux en milieu eutectique chlorure de choline-glycérol</b>	1843
Soro Lassina, Bougouma Moussa, Soma Fousséni, Sorgho Alassane, Diendéré Françoise	
<b>Réduction de la concentration de deux paramètres globaux de pollution d'une eau résiduaire par une argile locale du BURKINA FASO</b>	1852
Loukou Sawadogo, Ibrahim Tchakala, Mohamed Seynou, Samuel Paré, Lamine Zerbo, Moustapha Sawadogo, Olivier Yaméogo, Robert Bouda	
<b>Contrôle de la qualité microbiologique et physico-chimique de l'eau de l'océan indien</b>	1861
Bouare Y, Tolofoudye A, Alpha Seydou Yaro	
<b>Mise au point de capteurs électrochimiques pour l'analyse indirecte du 3-méthyl-4-nitrophénol dans les eaux</b>	1868
Bako Yibor Fabrice Roland, Tapsoba Issa, Pontié Maxime	
<b>Élimination de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique dans l'eau par du charbon actif dérivé de la coque de noix de palme (<i>Elaeis guineensis</i>)</b>	1876
Diyakadola D. Bafai, Lekbira El Mersly, Moursalou Koriko, Sanonka Tcheguani, Gado Tchangbedji, Salah Rafqah	
<b>Électrodeposition de couches minces de cadmium en milieu eutectiques Chlorure de choline-Urée (12:2)</b>	1882
Moussa Bougouma, Sorgho Alassane, Françoise Diendéré, Claudine Buess-Herman, Thomas Doneux	
<b>Etude de la performance de deux matières premières argileuses du Burkina Faso pour l'élimination du cyanure en solutions aqueuses</b>	1889
Raymond KABORE Yacouba SANOU * Rasmane TIENDREBEOGO Samuel PARE	
<b>Valorisation du baume de coque de noix de cajou pour la production biocarburant</b>	1897
Adama Coulibaly , Sako Mohamed Koïta , Doudjo Soro	
<b>Développement de catalyseurs hétérogènes à base de latérite pour la production du biodiesel par transestérification de l'huile de tournesol</b>	1907
Emma Brice HAPPI TCHUESSA, Igor OUEDRAOGO, Sayon SIDIBE, Yohan RICHARDSON	
<b>Contribution au développement d'une méthode électrochimique pour la détermination du mercure inorganique dans l'eau</b>	1912
Brice Alain Kabore, Souleymane Kologo, Corneille Bakouan, Ollé Rodrigue Kam, Boubié Guel	
<b>Urgent Need for Strategies to Reduce the Risks of Chlorpyrifos in Togo</b>	1920
DOUGNA Akpénè Amenuveveg ALFA SIKA MANDE Seyf Laye	
<b>Pratiques agricoles et qualité du milieu biophysique à Savè au Bénin</b>	1923
Mickael Vitus Martin Kpessou Saizonou, Sourou Koutchoro Nicéphore Date	
Azim Mohamed Abibou, Samson Ahognonhou Agossou	
<b>Quantification et caractérisation physico-chimique et microbiologique des déchets biomédicaux de l'hôpital la "croix" de Zinvé au Bénin</b>	1934
FOSSOU S. Arlette R, AGBANGNAN DOSSA C. Pascal, AZONHE Thierry, WOTTO Valentin D	

<p align="center"><b>Décontamination chimique des étangs pour booster la productivité et l'exportation des produits aquatiques au BENIN : Cas des sites de GBAGO (PORTO-NOVO)</b></p> <p align="center"><u>Arthur R. Cakpo</u> , Igor Akodédjrohoun, Nafiou Chitou, Annick Glitho, Waris Chouti, Jacques Kouazoundé, Etienne Sagbo</p>	402
<p align="center"><b>Phytoremédiation des sols contaminés par les rejets de l'exploitation artisanale et semi -mécanisée de l'or au Burkina Faso</b></p> <p align="center">Rose Yamma, Jocelyne B Sawadogo, Martine Diallo/Kone, Arsène H Yonli, Adrien Wanko</p>	1939
<p align="center"><b>Production de bio-intrants pour la pratique durable du maraichage : Etude des performances et évaluation environnementale d'une bioraffinerie par l'analyse de cycle de vie</b></p> <p align="center">Hamidou Kaboré Tambi Ramde Wouter Achten Lucien Bonou</p>	1943
<p align="center"><b>Adsorption des ions Cr(VI) sur du chitosane obtenu à partir des carapaces de crevettes roses</b></p> <p>Seydou Ba ; Maoudo Hane; Dame Cissé; Cheikh Tidiane Dione; Ibrahima Diagne; Birame Ndiaye; Mame Mor Dione ; Sitor Diouf ; Momar Ndiaye Abdoulaye Diop.</p>	1963
<p align="center"><b>Evaluation de l'impact des rejets industriels sur les eaux de surface de la zone des Niayes de Mboro (Sénégal).</b></p> <p align="center">Mame Mor DIONE, Momar NDIAYE, Birame NDIAYE, Ibrahima Diagne, Seydou Ba, Maoudo HANE, Dame CISSE, Cheikh Tidiane DIONE, Sitor DIOUF, Abdoulaye DIOP</p>	1970
<p align="center"><b>Etude de la contamination des métaux lourds (Mn, Pb, Cd, As) dans les moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>) de la côte de Dakar (Sénégal)</b></p> <p align="center">Birame Ndiaye Momar Ndiaye Bénita Pérez Cid Abdoulaye Diop Ibrahima Diagne Dame Cissé , Cheikh Tidiane Dione Maoudo Hane Mame Mor Dione, Sitor Ndou</p>	1976
<p align="center"><b>Elimination de fer (II) et manganèse (II) des eaux souterraines par ajout de la calcite</b></p> <p align="center">CHAIBOU OUSMANE Mamane Imrana MANZOLA Abdou Salam LAOUALI Mahaman Sani AMADOUHaoua</p>	1983
<p align="center"><b>Etude de la réduction de la mobilité des métaux lourds dans les sols contaminés de la décharge finale d'ordures ménagères.</b></p> <p align="center">Magnoudéwa B. BODJONA*, Sanonka TCHEGUENI, Koffi A. KILI.</p>	1990
<p align="center"><b>Modélisation de l'élimination de la DCO d'une eau usée d'abattoir par électrocoagulation à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponses</b></p> <p align="center">Kouakou Eric ADOU Bi Gouessé Henri BRITON Adjoumani Rodrigue KOUAKOU Kopoin ADOUBY , Patrick DROGUI</p>	2003
<p align="center">Prototype electro-membranaire pour la detection des metaux lourds in situ</p>	2018
<p align="center">Valorisation des coques de noyaux de balanites aegyptiaca en charbon actif pour l'adsorption de AS(III) sur une colonne LIT fixe de laterite</p>	2019
<p align="center">Low cost synthesis of alumina nanoparticles and their usage for biophenol-A removal from aqueous solutions</p>	2020
<p align="center">Phytoremédiation des sols contaminés par les rejets de l'exploitation artisanale et semi -mécanisée de l'or au Burkina Faso</p>	2021

# Actes complémentaires

Titres	Pages
<p><b>Activité phytotoxique de formulations biofongicides utilisées dans la conservation post-récolte de maïs au Burkina Faso</b></p> <p>DINDANE Zakaria , SOALA W. Romain, OUATTARA Lamoussa Paul, SAWADOGO Ignace, ZONGO Cheickna, KONATE Kiéssoun, ZIDA P. Elisabeth, NEBIE C. H. Roger</p>	2022
<p><b>Optimisation de l'extraction des flavonoïdes des feuilles de <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehn par méthodologie de surface de réponse (MSR), analyse LC-MSMS</b></p> <p>Bassalia OUATTARA, Igor W. K. OUEDRAOGO, Irène SEMAY, Jean Claude W. OUEDRAOGO, Pascal GERBAUX et Yvonne BONZI/COULIBALY.</p>	2027
<p><b>Préparation et caractérisation d'une électrode à pâte de carbone modifiée avec une argile naturelle de Côte d'Ivoire</b></p> <p>SANOU Ali, COULIBALY Mariame, DABLE Pierre Jean-Marie Richard, FORT Carmen Ioana Et TURDEAN Graziella Liana</p>	2033
<p><b>Activité antiplasmodiale et composés Flavonoïdes de <i>Lantana rhodesiensis</i> PFA</b></p> <p>Fatimata Nea , Michel Boni Bitchi , Zanahi Félix Tonzibo , Michel Frederich , and Marie-Laure Fauconnier</p>	2048
<p><b>Impact du changement de surface sur la qualité des eaux souterraines des aquifères fracturés du département de Man (Ouest de la Côte d'Ivoire)</b></p> <p>Abdoulaye TRAORE, Brou DIBI, Drissa Tanina SORO</p>	2057
<p><b>Valorisation du baume de coque de noix de cajou pour la production biocarburant</b></p> <p>Adama COULIBALY ; Mohamed K. SAKO ; Doudjo SORO;</p>	2065
<p><b>Élimination de l'arsenic, plomb et cadmium en milieux aqueux par les oxydes magnétiques de fer.</b></p> <p>Koua MORO, Aimé Serge ELLO, N'goran Severin EROI et Albert TROKOUREY</p>	2078

**Groupe Thématique 4 (ReCMOA) :**  
**Modélisation en Chimie, Chimie Théorique**

## D1

### **Simulation du traitement par boues activées des effluents industriels en milieu anaérobie et aérobie.**

KOUAME Konan Lopez<sup>1</sup>, ASSIDJO Noghbou Emmanuel<sup>2</sup>, ARIBAN André Koné<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Laboratoire de Procédés Industriels, de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), BP 1083 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ;

<sup>3</sup> Ecole Supérieure d'Industrie (ESI) de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire)

**Auteur correspondant :** [kouamekonanlopez@gmail.com](mailto:kouamekonanlopez@gmail.com) / (+225) 0758211147

#### **Résumé**

L'industrialisation du monde a occasionnée une augmentation de la production des effluents industriels. Ce qui constitue un danger pour l'environnement. Toutefois, ces effluents doivent être traités avant leur rejet. Ce travail a fait l'objet de la conception d'un modèle multiphysique de traitement des effluents industriels. La première étape a consisté à la caractérisation des effluents traités dans l'usine et la seconde phase la modélisation et simulation. Nous avons recherché les phénomènes qui régissent le traitement des eaux par boues activées. C'est ainsi que les équations de conservation de masse, de diffusion, et des modèles ASM ont été retenues et intégrées dans le logiciel pour la conception du modèle. Pour valider le modèle, les paramètres des effluents ont été déterminés expérimentalement. Ces valeurs expérimentales ont été confrontées à celles du modèle. Le coefficient de performance ainsi calculé vaut  $\gamma = 98,53 \%$ , très proche de 100%. D'où la validation du modèle conçu. Ce modèle peut être utilisé pour simuler et optimiser tout procédé de traitement par boues activées toutefois le taux de phosphore doit être intégré au modèle pour le rendre plus exhaustif.

**Mots clés :** Boues activées ; simulation ; effluents industriels.

#### **Abstract**

The industrialization of the world has caused an increase in the production of industrial effluents. This constitutes a danger to the environment. However, these effluents must be treated before being discharged. This work was the subject of the design of a multiphysical model for the treatment of industrial effluents. The first step consisted in the characterization of the effluents treated in the plant and the second phase in modeling and simulation. We researched the phenomena that govern the treatment of water by activated sludge. This is how the equations of conservation of mass, diffusion, and ASM models were retained and integrated into the software for the design of the model. To validate the model, the effluent parameters were determined experimentally. These experimental values were compared with those of the model. The coefficient of performance thus calculated is  $\gamma = 98,53 \%$ , very close to 100%. Hence the validation of the designed model. This model can be used to simulate and

optimize any activated sludge treatment process, however the phosphorus level must be integrated into the model to make it more exhaustive.

**Keywords:** Activated sludge; simulation; industrial effluents.

## **Introduction**

Les premières stations qui au départ devaient répondre à des besoins immédiats de collecte et traitement des eaux usées industrielles, doivent aujourd'hui faire face à de nouvelles problématiques [1,2]. Dans un contexte d'amélioration continue et de développement durable, l'activité humaine cherche à optimiser au mieux ses constructions, à gérer de façon responsable ses ressources et à minimiser son impact sur l'environnement par une réduction de la pollution issue de son activité. Les stations de traitement des eaux usées ne sont pas en marge de cette démarche [3]. Les principales techniques utilisées en traitement des eaux sont de nature physique, chimique, physico-chimique ou biologique [4-6]. Toutefois, en raison de la grande biodégradabilité des effluents issus des usines agroalimentaires, les traitements biologiques restent les plus utilisés [7]. Lesquels traitements reposent sur l'utilisation des microorganismes qui dégradent les polluants organiques. Ces traitements sont généralement réalisés dans des bioréacteurs avec des conditions aérobies ou anaérobies [9-12]. Afin de comprendre le comportement des microorganismes en milieu anaérobie et aérobie, une simulation multiphysique est nécessaire. C'est dans ce contexte que nous avons effectué cette étude intitulée : « Simulation du traitement par boues activées des effluents industriels en milieu anaérobie et aérobie ». Ce projet de conception d'un modèle multiphysique de simulation des traitements par boues activées des eaux usées permettra de suivre les paramètres de contrôle qualité des eaux tels que la DCO, le taux d'Azote et d'Oxygène dissous. Ce modèle permettra également d'avoir une connaissance plus approfondie de ces procédés, de toujours vérifier le bon fonctionnement du système de traitement mis en place dans une station d'épuration et d'en optimiser.

## **1. Matériels et méthodes**

### **1.1. Matériel**

Pour la réalisation de ce travail, plusieurs matériels ont été utilisés. Il s'agit notamment des rapports de suivi, des fiches techniques, des logiciels, des réactifs chimiques et des appareillages. Ces équipements permettent d'effectuer des analyses des différents paramètres recherchés. C'est ainsi que le mixeur (WARING PRODUCTS DIVISION) a été utilisé pour homogénéiser les échantillons. La balance Sartorius a été utilisée pour la pesée des réactifs chimique. Pour les analyses, le spectrophotomètre HACH DR 2800 a permis de déterminer, les MES et la turbidité. Le pH-mètre pour le potentiel en hydrogène ; L'oxitop® (WTW) pour la DBO et le spectromètre HACH DRB 200 pour la DCO. Pour les dosages, la verrerie classique de laboratoire a été utilisée. Ainsi, Les caractéristiques des effluents traités dans la station cible sont consignés dans le tableau 1 :

**Tableau 1 : Composition moyenne des eaux usées de la station de traitement**

ETP Running Daily Report															
Site	Collecting Tank			CAF1		CAF2		Anaérobic Tank		Clarifier	SBR1		SBR2		Remark
Date	PH	Flow (m <sup>3</sup> /d)	COD(mg/L)	PH	COD(mg/L)	PH	COD(mg/L)	PH	SV <sub>30</sub> %	COD(mg/L)	COD(mg/L)	SV <sub>30</sub> %	COD(mg/L)	SV <sub>30</sub> %	
2018/3/1	6,69		3290						0			36	155	32	
2018/3/2	5,89		3140						0			36		32	
2018/3/3	6,22		2960						0			36	160	31	
2018/3/4	6,68		3570						1			35		31	
2018/3/5	7,07		3840						0			35	310	32	
2018/3/6	6,63		6490						0			35		32	
2018/3/7	6,76		6470						1			35	140	31	
2018/3/8	6,77		9860						1			34		32	
2018/3/9	6,69		5710						1			34		32	
2018/3/10	6,31		5930	6,90	5730	6,17	2000		1	1990,00		34	230	32	
2018/3/11	6,18		3760						0			34		32	
2018/3/12	6,26		3760						0			34	430	31	
2018/3/13	6,39		7350						0			33	360	31	
2018/3/14	6,06		3445						0		185	33		31	
2018/3/15	5,85		3725	6,03	3610	5,57	1985		0	1605,00		33		31	
2018/3/16	6,8		3520						0			33	270	31	
2018/3/17	9,17		5484						0		170	33		32	
2018/3/18	6,11		3236						0			33	140	32	
2018/3/19	6,13		3431						0		190	65		32	
2018/3/20	6,2		3120						0			65		33	
2018/3/21	6,6		3200						0			65	335	32	
2018/3/22	6,59		5735						1		55	65		31	
2018/3/23	7,19		6700						1			65		32	
2018/3/24	6,79		5500						1		365	65		32	
2018/3/25	6,44		4430						0			65	355	32	
2018/3/26	6,15		3990						0		360	65		32	
2018/3/27	4,714		2590						0			63		33	
2018/3/28	5,26		3510	5,26	2460	5,13	2140	6,49	1	1780,00		63	530	32	
2018/3/29	5,9		3000						1			62	240	32	
2018/3/30	5,93		3980	5,55		8,00			0			62	390	32	
2018/3/31	6,1		4920						0		200	60		32	

Note:check local Gov specs by Lab weekly.

Par ailleurs, le logiciel Comsol multiphysics a été utilisé pour la simulation.

### 1.2 Phénomènes à modéliser

Cette étude consiste d'abord à modéliser puis à simuler la sédimentation des particules en suspension dans l'eau, la croissance de la biomasse, la décomposition de la biomasse, l'ammonification de l'Azote organique et les hydrolyses des produits particuliers [13].

Les physiques qui interviennent dans les traitements biologiques des eaux usées sont :

- ✓ L'écoulement laminaire ;
- ✓ Le transport d'espèces diluées ;

### 1.3. Choix du modèle

La difficulté de ce travail réside dans le fait que le logiciel COMSOL utilisé ne dispose pas de système multiphysique préétablie adapté au phénomène de traitement biologique de l'eau. Il nous convient donc de rechercher les équations qui décrivent au mieux les phénomènes et les réactions qui ont lieu lors des traitements anaérobies et aérobie des eaux usées [14]. Une étude bibliographique effectuée sur les modèles empiriques décrivant les traitements par boues activées a permis de découvrir que, jusqu'à ce jour, le modèle de boues activées (Activated Sludge Model : ASM) est le modèle qui décrit au mieux les phénomènes de traitement biologique des eaux usées plus précisément les traitements par les boues activées. Les modèles ASM en général et en particulier le modèle ASM1 fournissent les équations des phénomènes comme l'oxydation du carbone, la nitrification et la dénitrification en quantifiant la



cinétique et la stœchiométrie de chaque réaction. Le modèle comporte au total : 13 variables d'état, 8 processus et 19 paramètres cinétiques et stœchiométriques.

Les principales transformations traduites en équations mathématiques dans notre modèle multiphysique sont :

- ✓ Croissance aérobie de la biomasse hétérotrophe ;
- ✓ Croissance aérobie de la biomasse autotrophe ;
- ✓ Mortalité des biomasses hétérotrophe et autotrophe
- ✓ Hydrolyse de la matière organique particulaire :
- ✓ L'ammonification de l'azote organique :

Les équations décrivant la digestion des substrats sont regroupées dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Les équations de la dégradation des matières organiques dans ASM1**

Composante Processus	S <sub>i</sub>	S <sub>s</sub>	X <sub>i</sub>	X <sub>s</sub>	X <sub>B,H</sub>	X <sub>B,A</sub>	X <sub>p</sub>	S <sub>O</sub>	S <sub>NO</sub>	S <sub>NH</sub>	S <sub>ND</sub>	X <sub>ND</sub>	Cinétiques ρ <sub>j</sub> [ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
Croissance aérobie des hétérotrophes		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$\frac{-1 - Y_H}{Y_H}$		$-iX_B$			$\mu_H \frac{S_S}{S_S + K_S} X_{B,H}$
Croissance hétérotrophe anoxique		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$\frac{-1 - Y_H}{2.26Y_H}$	$-iX_B$			$\mu_H \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \eta_B X_{B,H}$
Croissance autotrophes						1		$\frac{-4.57 - Y_A}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$	$-iX_B - \frac{1}{Y_H}$			$\mu_A \frac{S_S}{S_S + K_S} X_{B,A}$
Mortalités des hétérotrophes				$(1-f_p)$	-1		$f_p$					$iX_B - f_p iX_p$	$b_H X_{B,H}$
Mortalités autotrophes				$(1-f_p)$		-1	$f_p$					$iX_B - f_p iX_p$	$b_A X_{B,A}$
Ammonification											-1		$k_d S_{ND} X_{B,H}$
Hydrolyse de la MOP		1		-1						1			$k_H \frac{X_S}{K_X + \frac{X_S}{X_{B,H}}} X_{B,H}$
Hydrolyse de l'azote organique											1	-1	$\rho_2 (X_{ND} / X_S)$

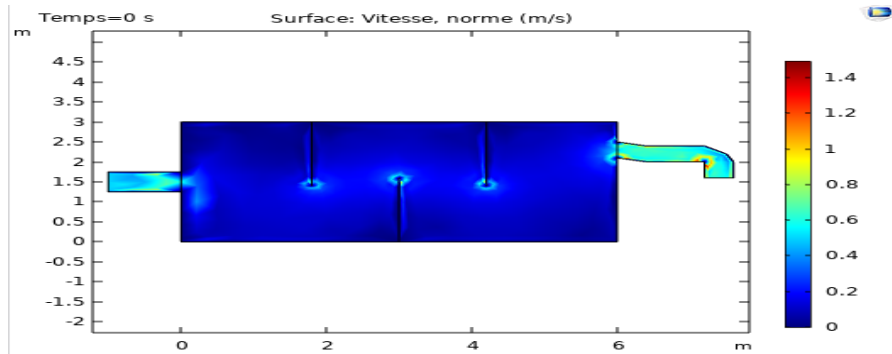
## 2. Résultats et discussion

Les paramètres utilisés dans cette simulation sont : la vitesse de l'effluent, la pression, la DCO, le taux d'Azote et d'oxygène.

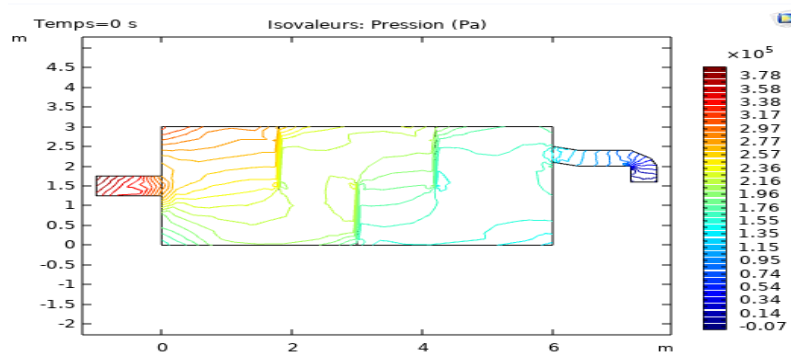
Plusieurs simulations ont été effectuées à partir de différentes valeurs. Toutefois, nous présenterons quelques simulations et les résultats obtenus puis les interprétations et discussions qui en découlent.

### 2.1 Variations de vitesse et de pression des basins

Les variations de vitesse et de pression des bassins anaérobie et aérobie sont données par les figures 1 et 2.



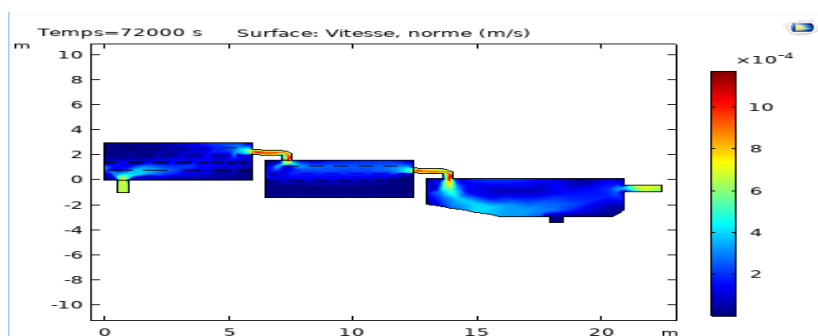
**Figure 1 : Variation de vitesse dans le bassin**



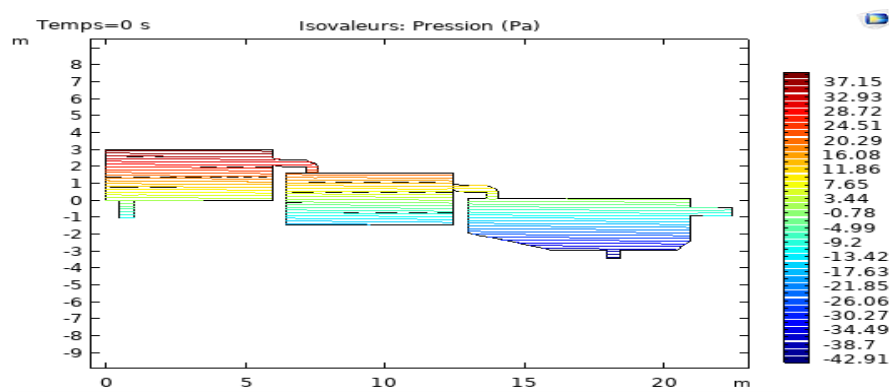
**Figure 2 : variation de pression**

L'analyse des figures 1 et 2 montre qu'il y a une légère augmentation de la vitesse à la sortie du bassin anaérobie. La vitesse passe de 0,6 m/s à 0,8m/s. Par ailleurs, il y a une baisse de la pression le long du bassin. Cette baisse de pression s'explique par la formation et la décantation de boues du fait de l'activité de la biomasse épuratrice.

Les figures 3 et 4 présentent les variations de vitesse et de pression le long de la chaîne de traitement.



**Figure 32: Variation de vitesse le long de la chaîne de traitement**

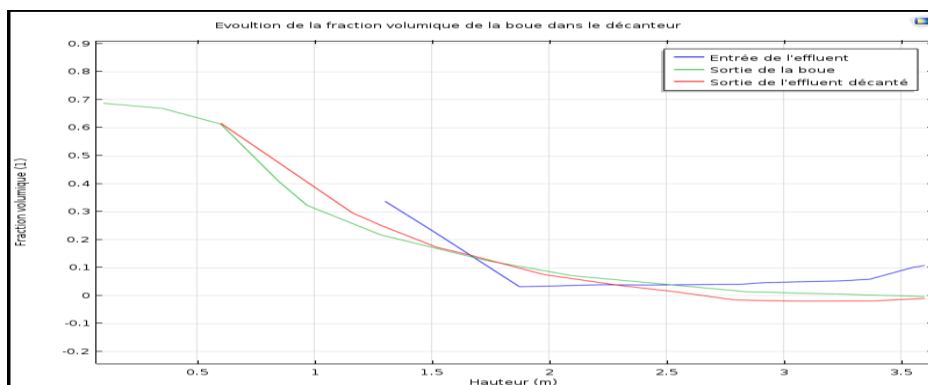


**Figure 4 : Variation de pression**

L'analyse de la figure 3 montre que l'écoulement de l'effluent se fait à vitesse constante ( $6 \cdot 10^{-4}$  m/s) le long de la chaîne de traitement. Par ailleurs, il y a une baisse de la pression le long de la chaîne de traitement. Cette baisse de pression s'explique par la formation et la décantation de boues du fait de l'activité de la biomasse épuratrice.

## 2.2 Evolution de la quantité de boues

La variation de la fraction de boues en fin de traitement (décantation secondaire) est présentée par la figure 13.



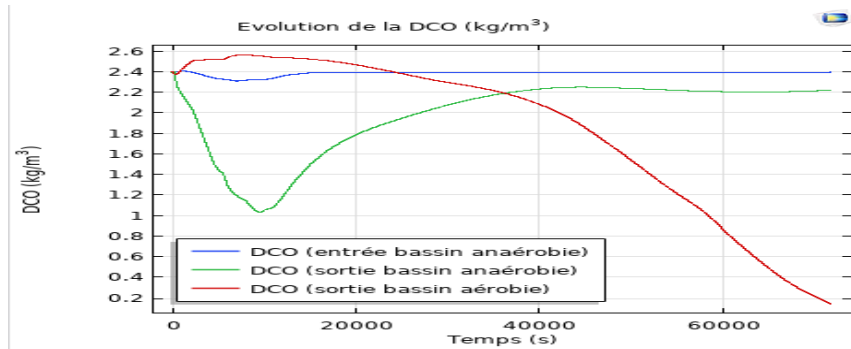
**Figure 13 : Evolution de la fraction de boue dans le décanteur**

La décantation secondaire a lieu en fin de traitement et permet de visualiser la fraction volumique de boue en fonction de la hauteur du bassin. Cette décantation permet de connaître la quantité de boue contenue dans l'effluent traité avant son rejet dans l'environnement. La simulation visualisée à la figure 4 a été effectuée avec un effluent dont la fraction volumique de boue à l'entrée du système de traitement est 0,4. La fraction volumique de boue est 0,7 au lieu de purge et est quasi-nulle pour l'effluent décanté (environ 0,01). Le rendement du modèle relativement à la quantité de boues est donné ci-après:  $\tau =$

$$\frac{0,4-0,01}{0,4} = 97,5\%.$$

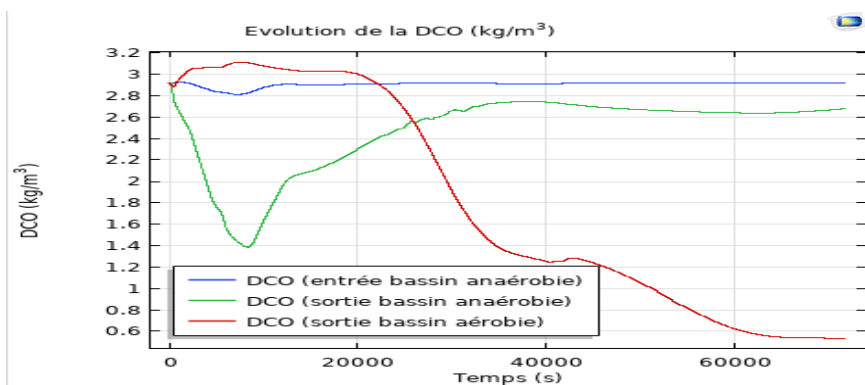
### 2.3 Evolution de la DCO

Plusieurs simulations ont été effectuées afin de suivre l'évolution de la DCO au cours du traitement biologique. Les résultats de trois (3) simulations effectuées sur l'évolution de la DCO sont présentés par les figures 14, 15 et 16. Ces simulations ont été effectuées pour une durée de traitement de 20h. Ce qui correspond à la durée réelle du traitement biologique de l'usine.



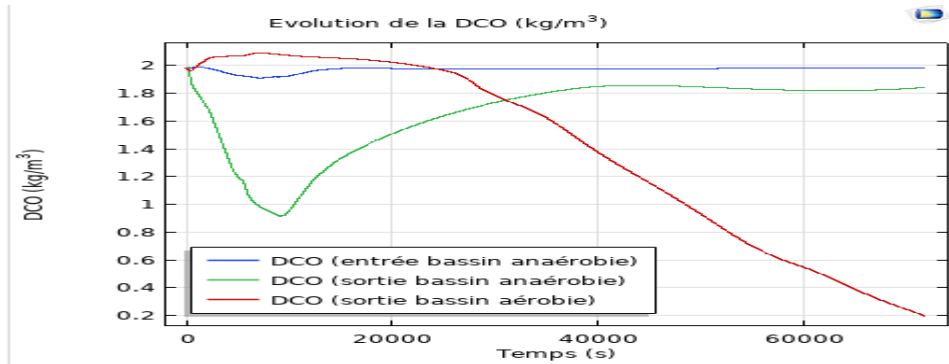
**Figure 14 :** Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée = 2,4 kg/m<sup>3</sup>)

La figure 14 présente l'évolution de la DCO dans chaque bassin en fonction du temps. Cette simulation a été effectuée pour un temps de séjour de 20h conformément à la durée de traitement biologique de l'usine. L'effluent à l'entrée du système de traitement biologique (entrée du bassin anaérobie) a une DCO de 2,4 kg/m<sup>3</sup>. A la sortie du réacteur anaérobie, l'effluent a une DCO de 2,2 kg/m<sup>3</sup>. L'activité de la biomasse épuratrice n'est pas intense en milieu anaérobie (absence d'oxygène). Ce qui explique la faible diminution de la DCO à la sortie du réacteur anaérobie. Par ailleurs, la sortie du bassin anaérobie est directement connectée à l'entrée du bassin aérobie d'où la valeur 2,2 kg/m<sup>3</sup> pour la DCO d'entrée du réacteur aérobie. Après la digestion aérobie, la DCO de l'effluent diminue jusqu'à 0,18 kg/m<sup>3</sup>. Ainsi, après son parcours dans toute la chaîne de traitement biologique, l'effluent dont la DCO à l'entrée du système est 2,4 kg/m<sup>3</sup> sort avec une DCO de 0,18 kg/m<sup>3</sup>. Le rendement du modèle relativement à la demande chimique en oxygène (DCO) est donné par la relation suivante :  $\tau = \frac{DCO_{extraite}}{DCO_{entrée}} = \frac{2,4-0,18}{2,4} = 92,5\%$ .



**Figure 15 :** Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée = 2,9 kg/m<sup>3</sup>)

Pour cette simulation (figure 15), la DCO d'entrée est  $2,9 \text{ kg/m}^3$  et la DCO de l'effluent sortant est  $0,5 \text{ kg/m}^3$ . D'où un rendement de  $\tau = \frac{2,9-0,5}{2,9} = 82,76 \%$ .



**Figure 16 :** Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée =  $2 \text{ kg/m}^3$ )

Pour cette simulation (figure 16), la DCO d'entrée est  $2 \text{ kg/m}^3$  et la DCO de l'effluent sortant est  $0,2 \text{ kg/m}^3$ . Soit un rendement de  $\tau = \frac{2-0,2}{2} = 90\%$ .

Pour chaque valeur d'entrée, les rendements ont été calculés et regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 5 :** Récapitulatif des rendements calculés en fonction de la charge d'entrée

DCO ( $\text{kg/m}^3$ ) d'entrée	DCO ( $\text{kg/m}^3$ ) de sortie	Rendement
2,4	0,18	92,5%
2,9	0,5	82,76%
2	0,2	90 %

Le rendement global du modèle ainsi calculé est :  $\tau_G = 88,42\%$

#### 2.4. Evolution du taux d'azote

L'évolution de la quantité d'azote au cours du traitement biologique est présentée par la figure 17:



**Figure 17 :** Evolution de la quantité d'azote au cours du traitement

La figure 17 présente l'évolution de l'azote total en trois points choisis respectivement à l'entrée du bassin anaérobie, à la sortie du bassin anaérobie et enfin à la sortie du bassin aérobie en fonction du temps. Un effluent dont la quantité d'azote gazeux à l'entrée du système de traitement est quasi nulle, sort du réacteur anaérobie avec une quantité de

110 kg/m<sup>3</sup> de diazote N<sub>2</sub> dégagé. Après son parcours dans toute la chaîne de traitement, l'effluent traité sort du bassin aérobie avec une teneur en azote gazeux de 220 kg/m<sup>3</sup>.

L'on remarque que la quantité d'azote gazeux augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule. Il y a certainement eu dénitrification (transformation des nitrates en azotes gazeux) des nitrates formés au cours de la dégradation biologique. L'azote organique résiduel obtenu comprend l'azote inclus dans les matières en suspension (MES) entraînées, les « fines » rejetées avec l'eau épurée, et l'azote organique soluble non ammonifiable ou azote organique soluble « réfractaire » ou encore soluble « dur ». Cette dernière fraction ne s'ammonifiera pas ou s'ammonifiera extrêmement lentement dans le milieu naturel.

## 2.5. Validation du modèle

La validation du modèle consiste à comparer les valeurs obtenues par simulation à celles mesurées in situ, par le biais du coefficient de performance. Celui-ci est rendu par la relation  $\gamma = \frac{\tau}{\alpha} \times 100$  avec  $\tau$  : le rendement du modèle et  $\alpha$  : le rendement du terrain. Cette validation est faite pour chaque paramètre (DCO, fraction de boue ou MES et taux d'azote).

### ✓ Demande chimique en oxygène (DCO)

Les valeurs de DCO des effluents de SANIA avant et après leurs traitements sont consignées dans le tableau 6.

**Tableau 6** : Récapitulatif des rendements du terrain en fonction de la DCO

DCO d'entrée (mg/L)	DCO de sortie (mg/L)	Rendement ( $\alpha_i$ )
2000	230	88,5%
1985	185	90,68 %
2920	240	91,78 %

Le rendement réel obtenu sur le terrain est :  $\alpha = \frac{\sum \alpha_i}{3} = 90,32\%$ .

Le rendement du modèle obtenu ( $\tau_G = 88,42\%$ ) est voisin de celui obtenu sur le terrain qui est  $\alpha = 90,32\%$ . Ce qui permet de calculer le coefficient de performance  $\gamma$  du modèle établi.  $\gamma = \frac{\tau_G}{\alpha} = \frac{88,42\%}{90,32\%}$ . Soit  $\gamma = 97,90\%$ . Le modèle ainsi établi est jugé performant relativement à la DCO puisqu'il traduit bien le cas réel.

### ✓ Quantité de boues

Les quantités de boue des effluents de la station d'épuration avant et après leurs traitements sont consignées dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Quantités de boues des effluents de l'usine avant et après traitement

	Effluent à traiter	Effluent traité
Quantité de boues (mg/L)	2000 - 4000	≈50

La charge moyenne des effluents traités dans ladite usine est 3000 mg/L. L'effluent traité est rejeté avec une quantité de boues moyenne de 50 mg/L. On obtient donc un rendement de  $\alpha = \frac{3000-50}{3000} = 98,33\%$ .

Le rendement du modèle étant  $\tau = 97,5\%$  et celui du terrain  $\alpha = 98,33\%$ , le coefficient de performance  $\gamma$  du modèle établit a été calculé. Les résultats du calcul ont donné :  $\gamma = \frac{97,5\%}{98,33\%} = 99,156\%$  soit  $\gamma = 99,16\%$ . Le modèle établit est performant relativement à la quantité de boues.

✓ **Coefficient de performance global  $\gamma_G$  du modèle.**

Le coefficient de performance global du modèle  $\gamma_G$  s'obtient à partir de la moyenne arithmétique des deux (2) coefficients de performances relatifs.  $\gamma_G = \frac{\sum_{k=1}^N \gamma_k}{N}$

Ainsi, le coefficient de performance globale du modèle est  $\gamma_G = \frac{99,16\%+97,90\%}{2}$

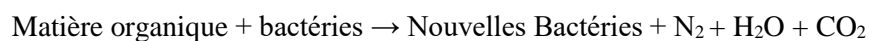
$$\gamma_G = 98,53\%.$$

Le coefficient de performance globale (98,53%) étant très proche de 1, il en résulte que le modèle établit est performant.

### 3. Discussion

La présente étude a permis de montrer que plusieurs paramètres (la DCO, le taux d'azote, la quantité d'oxygène, le temps de séjour...) peuvent être utilisés pour évaluer l'efficacité des traitements biologiques en milieu anaérobie comme aérobie. Le traitement est d'autant efficace que lorsque le temps de séjour pour la gestion des substrats et le temps faire sédimenter la quasi-totalité des suspensions est petit [16]. Une digestion bien effectuée conduit à un bon rendement du procédé de traitement biologique (boue activée). Pour ce faire, l'effluent d'entrée dans le réacteur doit être en écoulement laminaire. C'est ainsi que [17] a affirmé que la dégradation photocatalytique d'un polluant dans un réacteur est plus importante à faible débit. Toutefois, une légère augmentation de vitesse et de pression est constatée à la sortie du bassin. Ceci s'explique par la formation et l'accumulation de boue au fond du bassin. Le rendement du digesteur aérobie est beaucoup plus élevé que celui d'un digesteur anaérobie. En effet, la présence d'oxygène stimule et permet d'accélérer le développement et la prolifération de la biomasse épuratrice. Ce qui n'est pas le cas pour un traitement anaérobie. En effet, dans le cas d'un bassin anaérobie, celui-ci n'étant pas oxygéné, l'activité des microorganismes anaérobie est fonction de la

charge en matière organique azotée [18]. Le traitement anaérobie est d'autant plus efficace que lorsque la pollution azotée est importante dans l'effluent à traiter. Puis inversement un effluent peu chargé en composés azoté biodégradable fourni un faible rendement. La réaction d'assimilation de matière organique par les bactéries hétérotrophes en l'absence d'oxygène dissous et de présence de nitrates ( $\text{NO}_3$ ) peut être représentée par la réaction suivante :



Cette réaction est dite « de dénitrification » car elle se traduit par la réduction des nitrates en azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ), gaz qui retourne à l'atmosphère. Cette transformation est également appelée réduction dissimilative [19, 20].

### **Conclusion**

Ce travail a fait l'objet de la modélisation et la simulation des traitements des effluents par boues activées en milieu anaérobie et aérobie afin de comparer les efficacités de ces deux types de traitements. Nous avons présenté dans ce document une modélisation du traitement des eaux usées industrielles par boues activées plus précisément les traitements anaérobie et aérobie. Ces modèles sont décrits les équations de diffusion, et les équations du modèle ASM (Model de boues activées), permettant ainsi de simuler le fonctionnement du système de traitement sous le logiciel Comsol. La première phase de cette étude a consisté à la caractérisation des effluents traités dans une usine cible (Sania-cie). La seconde phase de cette étude a été consisté au couplage des trois procédés que sont le traitement anaérobie, aérobie et la décantation. Pour valider le modèle, les paramètres des effluents ont été déterminés expérimentalement. Ces valeurs expérimentales ont été utilisées pour concevoir le modèle. Par ailleurs, les valeurs expérimentales de la DCO et de la quantité de boues ont été confrontées à celles du modèle afin de valider les résultats du modèle. Les résultats expérimentaux et simulés sont quasi identiques d'où la validation du modèle avec un coefficient de performance de  $\gamma_G = 98,53\%$ .

### **REFERENCES**

1. K.L. Kouamé et N.E. Assidjo. Simulation du traitement par boues activées des effluents industriels en milieu anaérobie : cas de Sania-cie en côte d'ivoire, Rev. Ivoir. Sci. Technol., 35, 97 - 110 97 (2020).
2. R. Ghezli, N. Belarif. Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels et déchets solides au niveau de l'entreprise nationale des industries de l'électroménager ENIEM de tizi ouzou, Université Mouloud Mammeri. (2017).
3. A. Zalaghi, F. Lamchouri, M. Merzouki. Traitement par le procédé SBR (Sequencing Batch Reactor) des lixiviats de la décharge publique non contrôlée de la ville de Taza (Maroc), International journal of invention and applied studies 23 (3), 299-309 (2018).



4. A. Boukerroucha. Modélisation des stations d'épuration à boues activées cas de la station de Baraki (Alger). Thèse de l'Ecole Supérieure d'Agronomie EL HARRACH ALGER. (2011).
5. B. J. Koné. Optimisation du process de traitement des effluents de SANIAcie, mémoire de fin d'étude, École Supérieure d'Industrie, 94p (2015).
6. A. E. Ghammat, T. Riffi., H. Zerrouk. A study of the performance of a sequential bioreactor plant for the treatment of dairy effluents, LARHYSS journal, 7-21 (2019).
7. B. Gil-Pulido, E. Tarpey, E. Almeida, W. Finnegan. Evaluation of dairy processing wastewater biotreatment in an IASBR system: Aeration rate impact on performance and microbial ecology, Biotechnology reports 19, e00263 (2018).
8. S. Heddami. Contribution à la modélisation de la qualité des eaux. Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique d'Alger, 210 P (2012).
9. M. Benneouala, Y. Bareha, E. Mengelle, M. Bounouba. Hydrolysis of particulate settleable solids (PSS) in activated sludge is determined by the bacteria initially adsorbed in the sewage, revue water research, 400-409 (2017).
10. B. Imen. Caractérisation de la taille des particules et de leur vitesse de chute en décantation primaire, Maîtrise en génie des eaux, Université de Laval, 249p. (2013).
11. K. L. Kouamé, N. E. Assidjo. Simulation en régime temporel de la sédimentation de particules en suspension dans l'eau a Sania-cie (Abidjan-cote d'ivoire), Revue Ivoirienne de Géographie des Savanes, Numéro Spécial Janvier, 174-186 (2019).
12. M. Machkor. Modélisation et optimisation du taux du sulfate d'aluminium dans la station de traitement des eaux de barrage BAB LOUTA par la méthodologie du plan surface de réponse, Mémoire de fin d'études, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 59p (2013).
13. B. Nidhal. Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 169p (2012).
14. L. Amel. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi-Kroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda Faculté des Sciences, Département des Sciences Fondamentales, Spécialité : Chimie ; Option : Pollutions Chimiques & Environnement, 120p (2009).
15. S. Moulin. Traitement des eaux usées. Centre d'Enseignement et de Recherches sur l'Environnement et la Société Environmental Research and Teaching Institute (2013).
16. D. Oumar et al. Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires, Revue des sciences de l'eau/ Journal of water science 29 (1), 63-89 (2016).

17. V. Rocher, C. Join, S. Mottelet, J. Bernier. La production de nitrites lors de la dénitrification des eaux usées par biofiltration-stratégie de contrôle et de réduction des concentrations résiduelles, *Revue des sciences de l'eau/Journal of water science* 31 (1), 5 61 (2018).
18. C. Dan. " Evolution des paramètres biochimiques et physico-fonctionnels des baies de *Solanum anguivi* Lam récoltées en Côte d'Ivoire au cours du mûrissement", Thèse unique, Université Nangui Abrogoua, Abidjan 188p (2015).
19. H. Cabana. La coagulation, la floculation et l'agitation, GCI 720 -Conception : usine de traitement des eaux potables. 94p (2015).
20. J. Vaxelaire. Étude et modélisation de l'aération des stations d'épuration des eaux usées urbaines par agitation mécanique de surface, Thèse de Doctorat à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 193p (1994).

## **Analyse des propriétés inhibitrices de tolbutamide et de gliclazide dans la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1.0 M : étude expérimentale et théorique**

**TIGORI Mougo André<sup>1\*</sup>, KOUAKOU Victorien<sup>2</sup>, EHOUMAN Ahissan Donatien<sup>3</sup>, KOUYATE Amadou<sup>1</sup>, NIAMIEN Paulin Marius<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

<sup>2</sup>*Université Alassane Ouattara, 01BP V 18 Bouaké, Côte d'Ivoire*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 882 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

<sup>4</sup>*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

\*Courriel de l'auteur correspondant : [tigori20@yahoo.fr](mailto:tigori20@yahoo.fr)

### **Résumé**

La protection des métaux et alliages contre la corrosion représente un enjeu important pour les industriels. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus rentables pour lutter contre ce phénomène. L'étude présente consiste à étudier les propriétés inhibitrices du tolbutamide et du gliclazide dans la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1.0 M. Ainsi, la gravimétrie, la théorie fonction de la densité (DFT) et la relation quantitative structure-propriété (QSPR) ont été utilisées. Les paramètres de réactivité globale déterminés à partir des calculs de la DFT ont révélé que ces molécules sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium dans le milieu étudié. Ces résultats justifient les valeurs expérimentales obtenues. Les sites d'attaque électrophile et nucléophile de chaque composé ont été identifiés en utilisant les fonctions de Fukui et le descripteur dual. Le modèle QSPR a montré que  $(\chi, \Delta E, \eta)$  est le meilleur ensemble de paramètres pour modéliser l'efficacité d'inhibitrice des molécules étudiées. Les résultats expérimentaux corroborent avec les résultats théoriques. Ces méthodes théoriques peuvent prédire la capacité d'un composé organique à être un inhibiteur.

**Mots clés** : Corrosion ; Inhibiteurs, gravimétrie ; fonctionnelle.

### **Analysis the Inhibition Properties of tolbutamide and gliclazide in aluminium Corrosion in 1M HNO<sub>3</sub>: experimental and theoretical study**

#### **Abstract**

The protection of metals and alloys against corrosion is an important issue for manufacturers. The inhibitors use is one of the most cost-effective methods to fight against this phenomenon. The present study consists in investigating the inhibition properties of tolbutamide and gliclazide in the corrosion of aluminium in HCl 1.0 M. Thus, mass loss technique, Density Functional Theory (DFT) and the Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) were used. The quantum chemical overall reactivity parameters determined from the DFT calculations revealed that these molecules are excellent

inhibitors of aluminum corrosion in the studied solution. These results justify the experimental values obtained. The electrophilic and nucleophilic attack sites of each compound were identified using Fukui functions and dual descriptor. QSPR model showed that  $(\chi, \Delta E, \eta)$  is the best set of parameters to model the inhibition efficiency of the studied molecules. The experimental results corroborate with the theoretical results. These theoretical methods can predict the ability of an organic compound to be an inhibitor. Electrochemical measurements are being considered to determine the nature of each inhibitor.

**Keywords** : Corrosion , Inhibitor, Mass loss technique , Functional.

## 1. Introduction

Le contrôle et la prévention du phénomène de corrosion sont des questions scientifiques majeures qui doivent être abordées quotidiennement dans la mesure où les besoins en matériaux métalliques sont croissants dans tous les secteurs du développement technologique [1]. Du point de vue économique, des implications financières et des risques, il est nécessaire d'adopter des moyens et des méthodes appropriés pour réduire les pertes dues à la corrosion. Cependant, l'une des meilleures méthodes disponibles pour la protection des métaux contre la corrosion est l'utilisation d'inhibiteurs [2]. Ainsi, par définition, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite concentration dans un environnement agressif, diminue efficacement la vitesse de corrosion. Par ailleurs, certains inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques synthétiques coûteux et dangereux pour l'environnement. Par conséquent, il est souhaitable de trouver des inhibiteurs écologiques, économiques et sans danger pour l'environnement [3,4]. La tendance actuelle repose sur l'utilisation des inhibiteurs thérapeutiques. Lesquels inhibiteurs thérapeutiques sont des composés organiques ayant des hétéroatomes tels que O, N et S qui pourront faciliter leur adsorption à la surface du métal. Ces dernières années, de nombreuses méthodes expérimentales et théoriques sont utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice et pour comprendre le mécanisme d'inhibition des composés chimiques [5,6].

Dans la présente étude nous nous sommes proposé d'évaluer les propriétés inhibitrices de deux antidiabétiques le tolbutamide et le gliclazide dans la corrosion de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique de concentration 1M. Au cours de cette étude la gravimétrie, les calculs DFT et QSPR ont été utilisés pour comprendre l'impact des propriétés moléculaires et électroniques de ces composés des sur la surface du métal.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Méthode gravimétrique

La masse ( $m_0$ ) de chaque échantillon d'aluminium traité est déterminée à l'aide d'une balance de précision de KERN. Après la pesée chaque échantillon est immergé dans 50 mL d'une solution de HCl 1,0 M sans ou avec la concentration souhaitée de tolbutamide ou gliclazide pendant une durée

d'exposition de 1h à une température donnée. Après une heure d'immersion à température constante dans un bain-marie thermostaté de MEMMERT, chaque échantillon est retiré de la solution, rincé abondamment à l'eau distillée, séché puis pesé ( $m_1$ ) avec la balance pour calculer la perte de masse ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ). Les différentes températures fixées pendant l'expérience vont de 298K à 323K. Les expressions de la vitesse de corrosion ( $w$ ) et l'efficacité inhibitrice sont données par les relations suivantes :

$$W = \frac{m_0 - m}{St} \quad (1)$$

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

$\Delta m$  : Perte de masse  $S$  : Surface totale de l'échantillon (en  $\text{cm}^2$ ) ;  $t$  : Durée d'immersion (en h).

$W_0$  : vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur,  $W$  : vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur

## 2.2 Méthodes théoriques

### 2.2.1 Calculs DFT

Afin d'expliquer les effets échanges électronique manifestés entre chaque composé avec le métal, la méthode de chimie quantique basée sur les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés. Tous les calculs ont été effectués en phase gazeuse à l'aide du logiciel Gaussian 09 [7]. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été largement utilisée en raison de sa précision et de son faible coût et de sa capacité à expliquer le mécanisme d'inhibition des composés organiques. Cependant il fournit des résultats fiables qui sont cohérents avec les données expérimentales [8]. La configuration moléculaire de l'inhibiteur a été optimisée géométriquement par cette théorie (DFT) avec la fonction B3LYP [9] (fonction de corrélation hybride à trois paramètres de Becke avec Lee-Yang-Parr) sur un ensemble de base 6-31 G (d).

Les calculs qui ont été réalisés en phase gazeuse ont permis de déterminer ; l'énergie de la plus haute orbitale occupée ( $E_{HOMO}$ ), l'énergie de la plus basse orbitale vacante ( $E_{LUMO}$ ), le gap d'énergie ( $\Delta E$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ), la mollesse ( $S$ ), l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) et la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) [10-12].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (5)$$

$$\chi = -\mu_p = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (6)$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} = \frac{E_{LUMO}-E_{HOMO}}{2} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I-A} \quad (9)$$

$$\omega = \frac{\mu_P^2}{2\eta} = \frac{(I+A)^2}{4(I-A)} \quad (10)$$

$$\Delta N = \frac{\phi_{Ai}-\chi_i}{2(\eta_{Ai}+\eta_i)} \quad (11)$$

Avec  $\phi_{Ai} = 4.28 \text{ eV}$  [14] et  $\eta_{Ai} = 0$  [14]

### 2.2.2 Modèle QSPR

Le modèle QSPR est utilisé pour trouver une meilleure relation entre l'efficacité d'inhibition expérimentale et les paramètres moléculaires théoriques. De plus, l'objectif de cette méthode est de fournir des outils théoriques fiables capables de guider les chercheurs dans la conduite d'expériences pour la découverte de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces [15]. Pour corrélérer certains ensembles de paramètres avec les données expérimentales, un modèle non linéaire a été utilisé [15] et est donné par l'expression suivante :

$$IE_{calc}(\%) = \frac{[Ax_j+B]C_i}{1+[Ax_j+B]C_i} * 100 \quad (12)$$

Dans ce cas,  $C_i$  représente les différentes concentrations de l'inhibiteur qui sont  $50\mu M$ ,  $100\mu M$ ,  $500\mu M$  et  $1000\mu M$ , A et B sont des constantes réelles qui seront déterminées lors de la résolution du système d'équations. Nous avons testé des ensembles de trois paramètres ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ). L'équation devient alors :

$$IE_{calc}(\%) = \frac{[Ax_1+Bx_2+Dx_3+E]C_i}{1+[Ax_1+Bx_2+Dx_3+E]C_i} * 100 \quad (13)$$

Cette équation nous permet d'avoir un système de quatre équations à quatre inconnues A, B, D et E. Il s'agit donc de trouver pour la molécule l'ensemble des coefficients A, B, D et E qui permet d'obtenir la valeur de l'efficacité d'inhibition la plus proche de la valeur expérimentale. Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel EXCEL.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Résultats gravimétriques

Les valeurs des efficacités d'inhibition déterminées à l'aide de la méthode gravimétrique pour quatre concentrations différentes de chaque composé sont indiquées dans le tableau I.

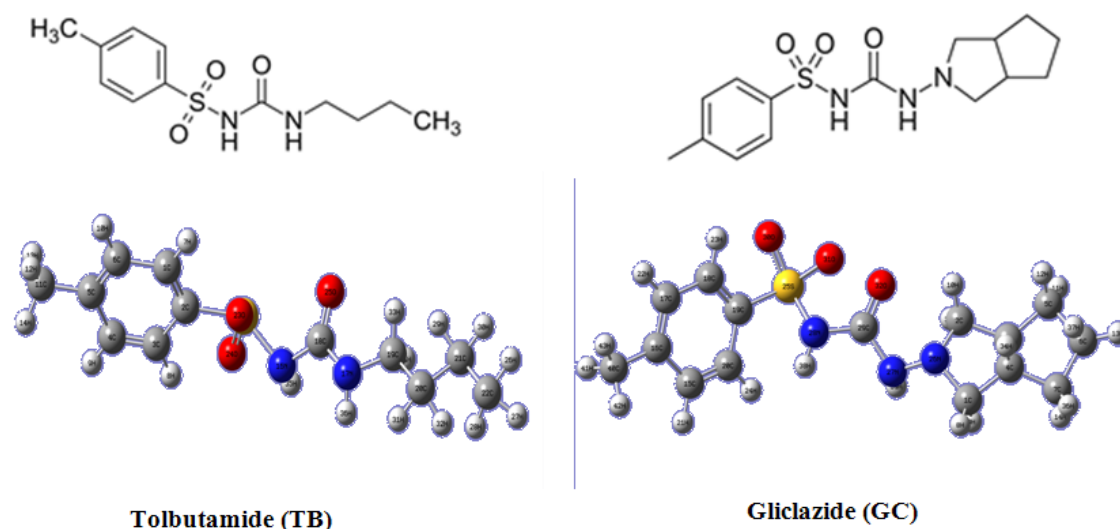
**Tableau I :** Efficacités des composés étudiés à 298K

Concentration(mM)	tolbutamide (IE%)	gliclazide (IE%)
0,05	65,44	68,64

0,1	70,75	72,22
0,5	78,16	79,72
1	82,66	84,56
2	85,31	87,13

### 3.2 Analyse des paramètres quantiques

La structure moléculaire et la forme de chaque molécule optimisée est donnée par la figure 1.



**Figure 1 :** Structures moléculaire et formes optimisées des composés étudiés

Les valeurs des paramètres descripteurs quantique de chaque molécule déterminée à partir de la DFT/6-31G(d) et DFT/LanL2DZ de chaque molécule sont consignées dans le tableau 2.

**Tableau III.** Paramètres descripteurs quantiques de TB et GC

Paramètres	Tolbutamide (TB)		Gliclazide(GC)	
	6-31G(d)	LanL2DZ	6-31G(d)	LanL2DZ
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5,9777	-7,1522	-5,5675	-5,9573
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2,0308	-2,1488	-2,1942	-2,5862
$\Delta E$ (eV)	3,9469	5,0034	3,3733	3,3711
$\mu$ (D)	5,0515	5,7377	7,4851	9,8876
$I$ (eV)	5,9777	7,1522	5,5675	5,9573
$A$ (eV)	2,0308	2,1488	2,1942	2,5862
$\chi$ (eV)	4,0043	4,6655	3,881	4,2718
$\eta$ (eV)	1,9735	2,5017	1,6867	1,6856
$S$ (eV) <sup>-1</sup>	0,5067	0,400	0,5929	0,5932
$\Delta N$	0,06985	-0,0770	0,1182	0,0024
$\omega$	4,0625	4,350	4,4651	5,4131
$E_{\text{T}}$ (Ha)	-1200,4088	-811,8512	-1371,7479	-983,8490

Les valeurs  $E_{HO}$  élevées avec les valeurs faibles de  $E_{BV}$  des molécules étudiées justifient leurs bonnes efficacités inhibitrices, donc ces molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'aluminium créant ainsi une couche protectrice qui l'isolera du milieu agressif. GC a la plus grande valeur  $E_{HOMO}$  -5.5675eV et -5.9573 eV respectivement dans B3LYP/6-31G (d) et B3LYP/LanL2DZ) ce qui justifie sa plus grande efficacité inhibitrice [16]. Dans ce travail, les faibles valeurs  $E_{BV}$  et la grande valeur  $E_{HO}$  des molécules montre qu'il y a un transfert d'électron entre elles et le l'aluminium.

Nous observons que les valeurs  $\Delta E$  des deux composés étudiés sont faibles dans les bases étudiées. Donc cela favorise les échanges d'électrons entre chaque molécule et le métal car il est plus facile de retirer un électron de l'orbitale HO vers la BV [17]. Ces résultats justifient la bonne performance d'inhibition et les grandes efficacités inhibitrices obtenues expérimentalement à 298K.

Les points de vue divergents autour du moment dipolaire ( $\mu$ ) dans la littérature révèlent qu'il n'y a pas de relation significative entre le moment dipolaire et l'efficacité de l'inhibitrice [18].

Dans notre cas, les valeurs de  $\Delta N$  sont positives dans l'ensemble de base 6-31G(d) pour les inhibiteurs et seulement positives GC dans la base LanL2DZ, ce qui pourrait expliquer que ces molécules fournissent des électrons à l'aluminium [19], ces transferts d'électrons justifient l'existence de l'adsorption chimique. Alors que dans la LanL2DZ la valeur  $\Delta N$  de TB est négative, cela signifie que TB ne fournit pas d'électrons à l'aluminium, ce qui militerait plutôt en faveur d'un processus d'adsorption physique.

Dans notre étude, les composés étudiés ont de faibles valeurs de l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) ce qui traduit leur caractère électrophile, ainsi les molécules ont la possibilité de recevoir des électrons des orbitales de l'aluminium. Afin de localiser les sites probables d'attaques électrophiles et nucléophiles les fonctions de Fukui et le descripteur dual de chaque molécules ont été déterminés [20-22]. Les expressions suivantes ont permis de calculer ces paramètres locaux.

- attaque nucléophile  $f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N)$  (14)

- attaque électrophile  $f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1)$  (15)

- descripteur dual  $\Delta f_k(r) = f_k^+ - f_k^-$  (16)

Où  $q_k(N + 1)$ ,  $q_k(N)$  et  $q_k(N - 1)$  sont la population électronique des sites atomiques  $k$  dans  $(N+1)$ ,  $N$  et  $(N-1)$  des systèmes électroniques.

atom	$q_k(N + 1)$	$q_k(N)$	$q_k(N - 1)$	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f_k(r)$
1 C	-0.146795	-0.155773	-0.174256	0.008978	0.018483	-0.009505
<b>15 S</b>	1.033419	0.928891	1.071576	<b>0.104528</b>	-0.142685	<b>0.247213</b>



16 N	-0.666702	-0.65821	-0.676871	-0.008492	0.018661	-0.027153
17 N	-0.589849	-0.58239	-0.599049	-0.007459	0.016659	-0.024118
18 C	0.653385	0.650789	0.638988	0.002596	0.011801	-0.009205
19 C	-0.314743	-0.270298	-0.265271	-0.044445	-0.005027	-0.039418
22 C	-0.57991	-0.556648	-0.520963	-0.023262	-0.035685	0.012423
<b>23 O</b>	-0.434257	-0.471769	-0.596179	0.037512	<b>0.12441</b>	<b>-0.086898</b>
36 H	0.349502	0.328355	0.307338	0.021147	0.021017	0.00013

**Tableau II.** Les charges de Mulliken et les paramètres locaux de TB**Tableau III.** Les charges de Mulliken et les paramètres locaux de GC

L'atome qui a la valeur élevée de  $f_k^+$  et  $\Delta f_k(r)$  représente le site le plus probable pour les attaques

atom	$q_k(N+1)$	$q_k(N)$	$q_k(N-1)$	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f_k(r)$
1 C	-0.135659	-0.116755	-0.10218	-0.018904	-0.014575	-0.004329
<b>25 S</b>	1.036376	0.867568	0.75926	<b>0.168808</b>	0.108308	<b>0.0605</b>
26 N	-0.327981	-0.343045	-0.32468	0.015064	-0.018365	0.033429
27 N	-0.437417	-0.460475	-0.486881	0.023058	0.026406	-0.003348
28 N	-0.681	-0.685198	-0.69791	0.004198	0.012712	-0.008514
29 C	0.751746	0.731956	0.67444	0.01979	0.057516	-0.037726
<b>30 O</b>	-0.3718	-0.44837	-0.616422	0.07657	<b>0.168052</b>	-0.091482
<b>31 O</b>	-0.244581	-0.281706	-0.427996	0.037125	0.14629	<b>-0.109165</b>
43 H	0.1945	0.162222	0.139202	0.032278	0.02302	0.009258

nucléophiles. Tandis que l'atome qui a la plus grande valeur de  $f_k^-$  et la plus petite valeur de  $\Delta f_k(r)$  représente le site le plus probable pour les attaques électrophiles. Ainsi, l'analyse du tableau 3 indique que l'atome S(15) est le site le plus probable pour les attaques nucléophiles et l'atome O(23) est le site le plus probable pour les attaques électrophiles pour TB. Pour GC, l'atome S(25) est le site le plus probable pour les attaques nucléophiles car il présente les valeurs les plus élevées de  $f_k^+$  et  $\Delta f_k(r)$ .

Bien que l'atome O(30) ait la valeur la plus élevée de  $f_k^-$ , il n'est pas le site le plus probable pour les attaques électrophiles car il n'a pas la valeur la plus basse de  $\Delta f_k(r)$ . Dans ce cas, l'atome O(31) qui a la plus faible valeur de  $\Delta f_k(r)$  est le site le plus probable pour les attaques électrophiles. Le centre le plus probable pour les attaques nucléophiles où le système reçoit des électrons est situé dans la région de densité électronique LUMO, tandis que le centre le plus probable pour les attaques électrophiles où

le système fournit des électrons est situé dans la région de densité électronique HOMO. La distribution électronique est donnée par la figure 2.

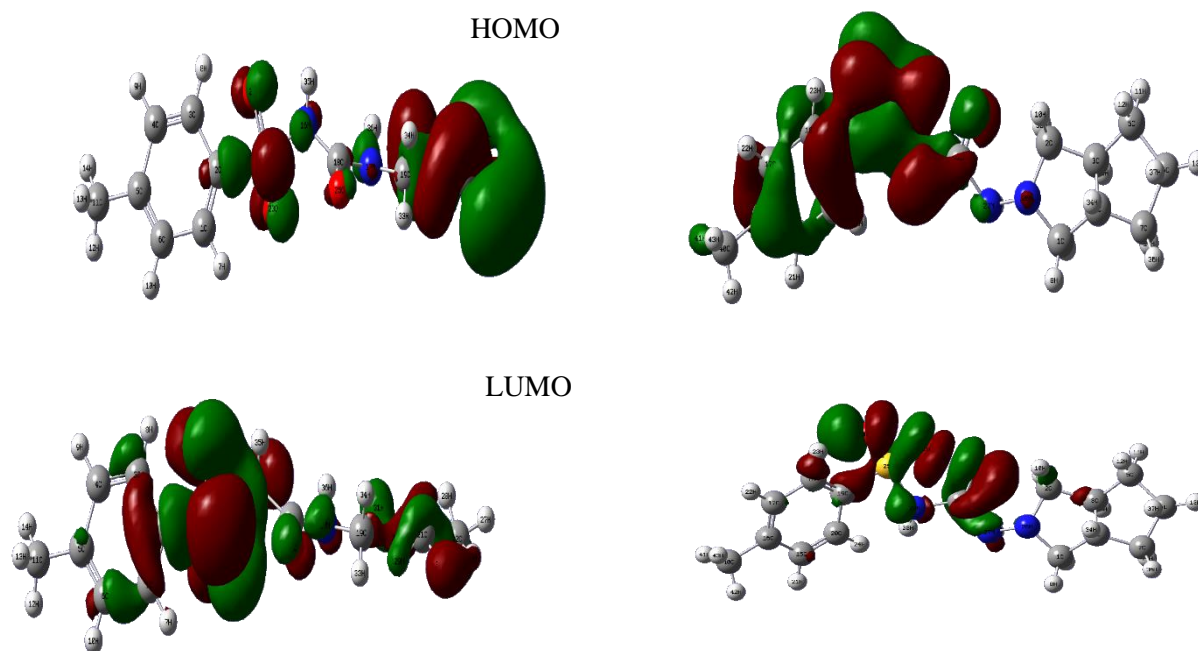


Figure 2 : Diagramme HOMO et LUMO des TB et GC

### 3.3 Interprétation du modèle prédictif QSPR

Les calculs des coefficients A, B, D et E ont permis de déterminer les efficacités inhibitrices théoriques. Après avoir testé plusieurs ensembles de paramètres, les ensembles  $(\chi, \Delta E, \eta)$  et  $(\Delta E, \mu, \omega)$  permettent de corréler respectivement les efficacités inhibitrices expérimentales à 298K et les efficacités inhibitrices théoriques pour GC et TB.

La figure 3 présente cette corrélation.

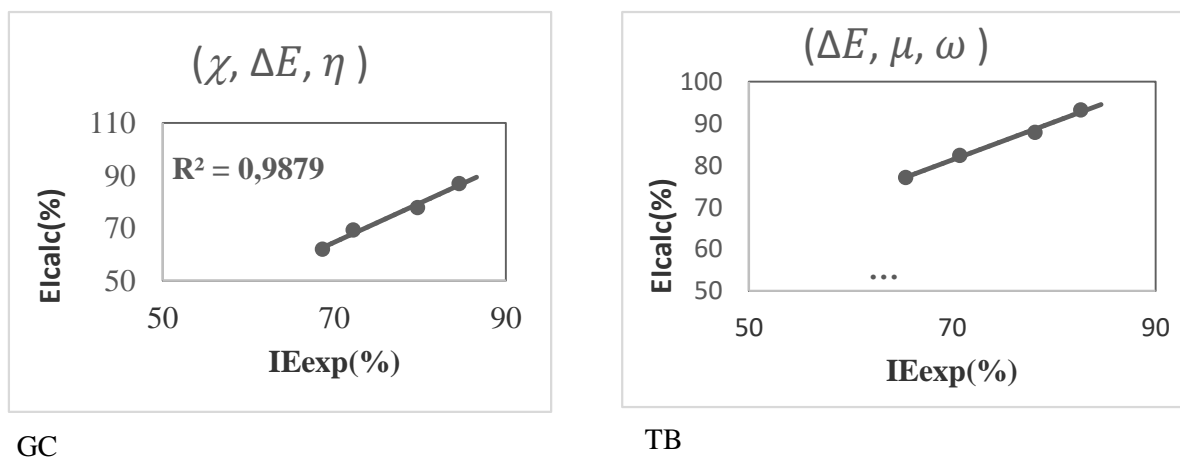


Figure 3. Corrélation entre EI<sub>calc</sub> et EI<sub>theo</sub>

La validation de ce modèle s'est fait sur la base des indicateurs statistiques que sont et définies par les expressions suivantes :

- la somme des carrés des écarts (SSE)

$$SSE = \sum_{i=1}^N (IE_{\text{exp}} - IE_{\text{calc}})^2 \quad (17)$$

- l'erreur quadratique moyenne (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (IE_{\text{exp}} - IE_{\text{calc}})^2}{N}} \quad (18)$$

- le pourcentage moyen de déviation (MPD)

$$MPD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(IE_{\text{exp}} - IE_{\text{calc}})}{IE_{\text{exp}}} \right| \quad (19)$$

$$(20)$$

Les valeurs de ces indications statistiques pour les différents paramètres testés sont consignées dans le tableau III.

**Tableau III** : R<sup>2</sup> et Indicateurs statistiques des composés étudiés

Set of Parameters	TB				GC			
	R <sup>2</sup>	SSE	RMSE	MPD	R <sup>2</sup>	SSE	RMSE	MPD
(ΔN,S, η)	0.985 8	145.91	6.04	0.079	0.9822	310.9 1	8.81	0.105
(E <sub>HOMO</sub> , ω, χ)	0.990 7	86.36	4.64	0.057	0.9865	456.6 5	10.68	0.131
<b>(χ, ΔE, η)</b>	<b>0.990 8</b>	<b>42.98</b>	<b>3.28</b>	<b>0.003</b>	<b>0.9879</b>	<b>62.58</b>	<b>3.96</b>	<b>0.047</b>
(ΔE, μ, ω)	0.993 2	479.17	10.94	0.149	0.9891	519.5 3	11.40	0.140
(E <sub>LUMO</sub> , E <sub>HOMO</sub> , S)	0.990 3	65.05	4.03	0.047	0.9869	367.9 8	9.59	0.116
(E <sub>HOMO</sub> , μ, E <sub>LUMO</sub> )	0.989 0	30.62	2.77	0.032	0.9864	504.6 9	11.23	0.139

En analysant le tableau 7, le meilleur ensemble pour corrélérer l'efficacité d'inhibition expérimentale et théorique pour la TB et la GC est l'ensemble des paramètres (χ, ΔE, η) car les valeurs des paramètres statistiques SSE, RMSE et MPD du modèle QSPR sont faibles. Cet ensemble de paramètres permettra de calculer théoriquement l'efficacité d'inhibitrice de chaque molécule testée, ce qui peut guider l'expérimentateur dans la phase pratique

#### 4. Conclusion

Les deux antidiabétiques étudiés (TB et GC) présentent une très bonne performance dans la corrosion de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique 1M. GC possède une bonne capacité d'inhibition plus que TB car elle présente son énergie HOMO est la plus élevée avec un plus faible gap d'énergie. Les résultats théoriques et expérimentaux sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les sites d'attaque électrophile et nucléophile correspondant aux atomes actifs responsables de la réactivité locale de chaque inhibiteur ont été identifiés en utilisant les fonctions de Fukui et le descripteur dual. Le modèle prédictif QSPR indique clairement que ( $\chi$ ,  $\Delta E$ ,  $\eta$ ) constitue le meilleur ensemble de paramètres pour modéliser l'efficacité d'inhibition des molécules TB et GC dans la solution étudiée.

## 5. Bibliographie

- [1] Yu.I. Kuznetsov, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*(2021), 10(1): 29–53
- [2] Abiola, O.K., Oforka, N.C., Ebenso, E.E., Nwinuka, N.M. *Anti-Corr. Meth. Mater.*(2007), 54(4): 219-224.
- [3] El-Etre A.Y. *Corros Sci*, (2003), 45: 2485–2495.
- [4] Bashir, S., Sharma, V., Kumar, S., Ghelichkhan, Z., Obot, I. B. and Kumara, A. *Port. Electrochim. Acta.* (2020), 38(1): 107-123.
- [5] Maryam Chafiq, Abdelkarim Chaouiki, Hassane Lgaz, Rachid Salghi, Santosh L. Gaonkar, K. Subrahmanya Bhat, Riadh Marzouki, Ismat H. Ali, Mohammad I. Khan, Hiroki Shimizu and Ill-Min Chung. *J. Adhes. Sci. Technol.* (2020),34(12):1283-1314.
- [6] Rahman Padash, Ghazal Sadat Sajadi, Abdol Hamid Jafari, Effat Jamalizadeh and Ali Shokuhi Rad. *Mater. Chem. Phys.* (2020). 244, 122681
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and A. D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, 09.2009.
- [8] Yeo M., Tigori M.A., Kouyaté A. and Niamien P.M. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*,(2020),21 : 20-38.
- [9] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*,(1988), 37, 785-789.
- [10] Koopmans, T., *Atoms. Physica*, (1934), 1, 104-113.
- [11] Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922-1924.
- [12] Pearson, R. G. *Inorg. Chem.*(1988), 27, 734-740
- [13] R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* (1990). 100, 403-425.
- [14] A Kokalj; N Kovacevic. *Chem. Phys. Lett.*,(2011), 507(1-3), 181-184 .
- [15] I. Lukovits, E. Kalman, F., *Corrosion (NACE)*,(2001), 57(1), 3-8. January 2001.
- [16] Jun Hu, Zhen Wang, Tiantian Wang, Peiyin Xu and Neng Li. *Mol. Simul.*, (2019), 45:11, 927-934.
- [17] Chakraborty, T.; Gazi, K. ; Ghosh, D. C. *Mol. Phys.* 2010, 108, 2081-2092
- [18] Pavithra, M. K. ; Venkatesha, T. V. ; Punith Kumar, M. K. *Int. J. Electrochem.* 2013, 2013, 1-9.
- [19] K.F. Khaled, *Electrochim. Acta* ,(2003) 48(17), 2493-2503.
- [20] R. S. Mulliken, 1955, *Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1840.
- [21] Martínez-Araya, J.I. *J. Math. Chem.* 2015, 53, 451-465.
- [22] Morell, C.; Grand, A.; Toro Labbé, A. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 109, 205-212

## **Evaluation expérimentale et théorique du pouvoir protecteur de la théobromine dans la corrosion du cuivre en solution acide nitrique 1M**

**KOUAKOU Victorien<sup>1\*</sup>, TIGORI Mougo André<sup>2</sup>, OUATTARA Ahbeauriet Ahmed<sup>1</sup>,  
NIAMIEN Paulin Marius<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Département des Sciences et Techniques, Université Alassane OUATTARA, 01 BP V18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire.*

<sup>2</sup>*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

\*Courriel de l'auteur correspondant : [kmamphaili@yahoo.com](mailto:kmamphaili@yahoo.com)  
[Kouakou2018@uao.edu.ci](mailto:Kouakou2018@uao.edu.ci)

### **Résumé**

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes. L'une des solutions proposées par la communauté scientifique pour amoindrir ce phénomène, est l'utilisation des inhibiteurs verts de corrosion. L'objectif de notre étude est d'utiliser la théobromine comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M. Cette étude a été menée en utilisant la technique de perte de masse dans l'intervalle de températures (308K à 328K) et la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) au niveau B3LYP/6-31G(d). L'efficacité inhibitrice de la molécule augmente (74,68%) avec la concentration et la température. L'adsorption de la théobromine sur la surface du cuivre suit l'isotherme de Villamil. Les grandeurs thermodynamiques d'adsorption et d'activation révèlent un processus d'adsorption spontanée dominé par la chimisorption. Les calculs de la DFT ont montré une bonne corrélation entre les paramètres moléculaires et l'efficacité d'inhibition. Enfin les paramètres locaux ont indiqué les sites de réactivité. Des études QSPR seront envisagées pour établir une relation mathématique entre les descripteurs quantiques de la molécule et son efficacité.

**Mots clés** : théobromine, corrosion, cuivre, DFT.

### **Experimental and theoretical evaluation of theobromine protective power in copper corrosion in 1M nitric acid solution**

#### **Abstract**

Corrosion prevention should be considered at the design stage of an installation. Indeed, preventive measures taken at the right time can avoid many problems. One of the solutions proposed by the scientific community to reduce this phenomenon is the use of green corrosion inhibitors. The objective of our study is to use theobromine as an inhibitor of copper corrosion in 1M nitric acid. This studies has been led while using the gravimetric method with temperatures (308K to 328K) and density functional theory (DFT) at the B3LYP/ 6-31G (d) level. The inhibition efficiency of the molecule increases

(74,68%) with increasing concentration and temperature. The adsorption of theobromine on the copper surface follows the modified Langmuir model. Thermodynamic adsorption and activation functions reveal a process of spontaneous adsorption dominated by chemisorption. There is a good agreement between theoretical and experimental results. QSPR studies will be realized to establish a mathematical relation between molecular quantum chemical parameters and the inhibition efficiency.

**Keywords:** theobromine, corrosion, copper, DFT.

## 1. Introduction

L'inhibition de la corrosion des métaux en général et celle du cuivre en particulier, est un sujet important tant pour les industriels que pour les universitaires. En effet, le cuivre est un métal largement utilisé en raison de ses hautes conductivités électrique et thermique, de sa maniabilité mécanique et de ses propriétés relativement nobles. Cependant, sa dissolution est observée dans un milieu acide. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion [1] est l'un des moyens les plus économiques et les plus pratiques de contrôle de la corrosion métallique dans différents milieux. Cependant, la toxicité des inhibiteurs de corrosion utilisés dans l'industrie suscite de plus en plus d'inquiétudes. Cette toxicité [2] peut affecter les organismes vivants et leur environnement. Ainsi, au cours des dernières années, l'approche traditionnelle concernant les inhibiteurs de corrosion a progressivement changé, en raison de l'intérêt et de l'attention croissant du monde pour la protection de l'environnement contre les effets toxiques et dangereux des produits chimiques sur l'équilibre écologique. Par conséquent, l'intérêt pour l'utilisation de composés organiques respectueux de l'environnement comme inhibiteurs de corrosion [3] a attiré l'attention et a été largement accepté par la communauté scientifique. Un nombre important d'articles [4] ont été publiés dans le but de développer des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement et dans de nombreuses recherches, les inhibiteurs de corrosion dits "verts" ont été utilisés. Le terme "inhibiteur vert" désigne les substances qui présentent une biocompatibilité dans la nature. L'efficacité de ces substances [5, 6] est liée à la présence de groupes fonctionnels polaires avec des hétéroatomes de (S, O ou N) dans la molécule, les composés hétérocycliques et les électrons  $\pi$ . La fonction polaire est généralement considérée comme le centre de réaction de l'établissement du processus d'adsorption. Le calcul de la chimie quantique est généralement utilisé pour étudier les corrélations entre l'inhibition de la corrosion et les propriétés moléculaires des inhibiteurs.

Récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue une méthode théorique attrayante parce que les paramètres de base pour des molécules complexes, même énormes, peuvent être obtenus. L'application de la DFT peut maintenant être étendue à l'explication de certaines propriétés moléculaires empiriques telles que l'inhibition de la corrosion. Par conséquent, la DFT [7] est une technique très puissante pour sonder l'interaction inhibiteur/surface et pour analyser les données expérimentales.

L'objectif de cet article est d'étudier le comportement de la théobromine contre la corrosion du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M.

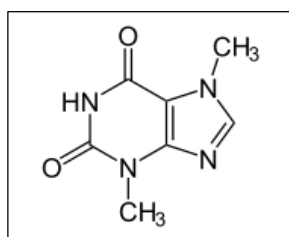
## 2. MATERIEL ET METHODES

Les propriétés inhibitrices de la théobromine vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M ont été étudiées en utilisant les méthodes suivantes la gravimétrie et les calculs de chimie quantique.

### 2.1. Aspect expérimental

#### 2.1.1. Matériel

- L'échantillon du cuivre : longueur 1cm, diamètre 2 mm, pureté de 95% ;
- La molécule de la théobromine :



**Figure 1** : Structure de la théobromine

- L'acide nitrique commercial (SUVCHEM Laboratory chemical) dont le pourcentage P = 68,72% ;
- L'acétone (EUCLID): P = 99,5% ;

#### 2.1.2. Méthode : la gravimétrie

Il s'agit d'évaluer la perte de masse d'un échantillon de cuivre plongé dans une solution d'acide nitrique en absence et en présence de l'inhibiteur pendant un temps donné et à une température fixe.

Cette étape a permis d'évaluer la vitesse de corrosion (W), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice de la théophylline à travers les expressions ci-dessous [8].

$$W = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

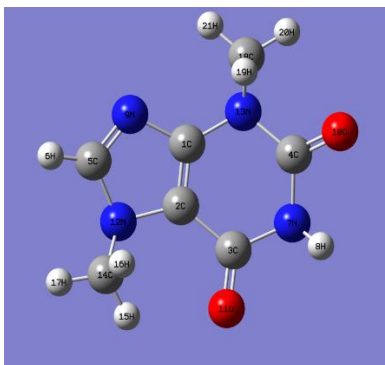
$\Delta m$  la variation de masse, S la surface de l'échantillon, t le temps d'immersion, W la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur et  $W_0$  la vitesse de corrosion sans inhibiteur.

## 2.2 Aspect théorique

### 2.2.1 Matériel

Un logiciel avec deux applications : Gaussview et Gaussian 03[9]

La première application a permis d'obtenir la structure optimisée de la théobromine :



**Figure 2** : Structure optimisée de la théobromine

La deuxième citée a permis de déterminer les paramètres de réactivité globaux et de sélectivité locaux ainsi que les fonctions de Fukui.

### 2.2.2. Méthode

Au niveau des calculs de la chimie quantique, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP [10-12] avec la base 6-31G(d) [13].

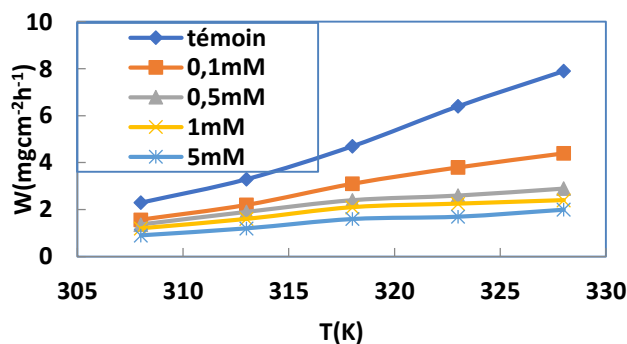
## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. La gravimétrie

#### 3.1.1. Effet de la théobromine

Les figures 3, 4 et 5 donnent une idée sur l'effet de la concentration de la théobromine, de la température et de temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

La vitesse de corrosion du cuivre augmente avec la température. Pour une même concentration en inhibiteur, la vitesse de corrosion la plus grande est obtenue dans la solution d'acide nitrique sans inhibiteur et la vitesse la plus faible pour la solution la plus concentrée en inhibiteur quel que soit la température. Ces observations peuvent s'expliquer par la formation d'un complexe **Cu-inh**, entre les ions  $Cu^{2+}$  et la molécule de l'inhibiteur. Les actions combinées de la température et de la concentration augmentent sûrement la surface recouverte par ce complexe qui isole le cuivre de la solution d'acide nitrique [14].



**Figure 3** : Evaluation de W en fonction de T



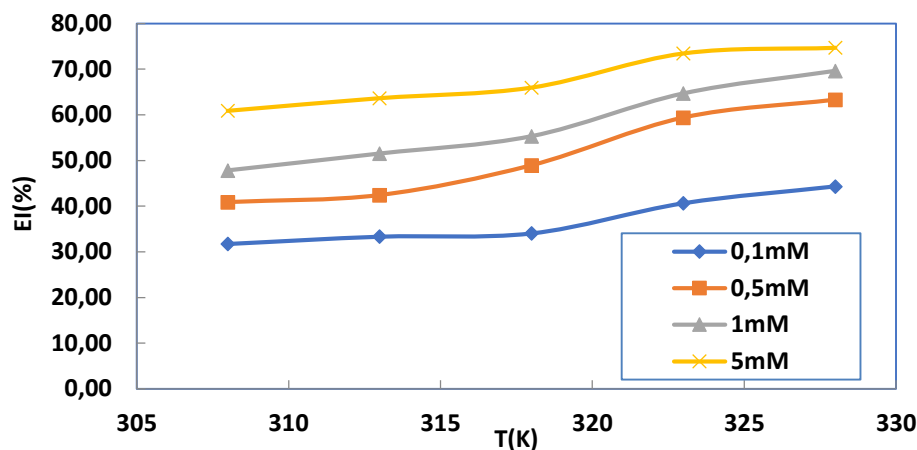


Figure 4 : Evaluation d'EI en fonction de T

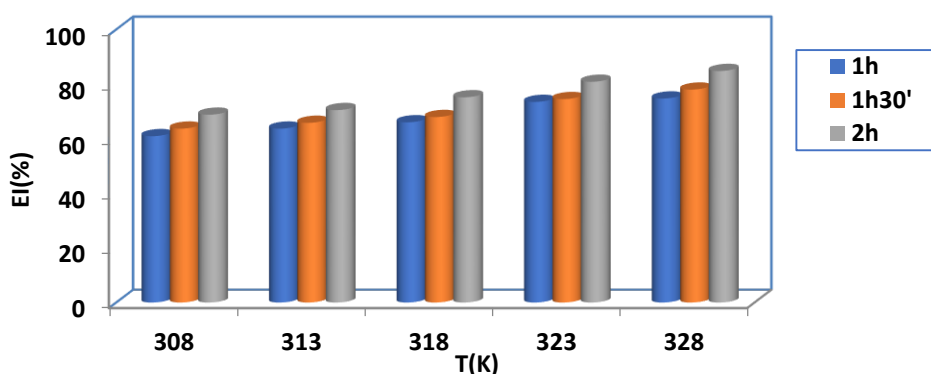
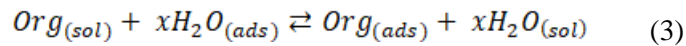


Figure 5 : Evaluation d'EI en fonction de t

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de la molécule étudiée, avec la température et aussi avec le temps d'immersion. Tous ces résultats montrent que la Théobromine agit comme un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 1M. La molécule s'adsorbe sur la surface du cuivre et créant ainsi une barrière physique qui isole le métal de son environnement agressif.

### 3.1.2. Isothermes d'adsorption

L'adsorption de la Théobromine s'explique sur la base de son adsorption, principalement via les hétéroatomes [15] qu'elle contient. L'étude des isothermes qui décrivent le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion est une partie importante dans ce travail, car elles fournissent des indices importants sur la nature de l'interaction métal - inhibiteur. L'adsorption d'un inhibiteur organique à la surface d'un métal est assimilée à une réaction chimique au cours de laquelle des molécules d'eau adsorbées à la surface du métal sont remplacées par les molécules organiques provenant du sein de la solution. Il s'agit donc d'un phénomène d'adsorption substitutionnelle [16] comme le montre l'équation de la réaction suivante :



Avec  $Org_{(sol)}$  : Molécule organique au sein de la solution ;  $H_2O_{(ads)}$  : Molécule d'eau adsorbée ;  
 $Org_{(ads)}$  : Molécule organique adsorbée ;  $H_2O_{(sol)}$  : Molécule d'eau au sein de la solution.

La forme générale de ces isothermes est donnée par la relation [17]:

$$f(\theta, x) \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (4)$$

$f(\theta, x)$  est le facteur lié aux caractéristiques (mode d'interactions, hypothèses ayant servi à la conception) de l'isotherme;  $C_{inh}$  : est la concentration en inhibiteur;  $a$  : est un paramètre d'interaction moléculaire ;  $x$  : est le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule organique ;  $K_{ads}$  : Constante d'équilibre d'adsorption.

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (5)$$

Trois types d'isothermes traduisent mieux le comportement de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du cuivre en milieu acide nitrique. Il s'agit des isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich. Néanmoins la meilleure isotherme est celle de Langmuir car elle présente les meilleurs coefficients de corrélation.

Selon cette isotherme [18, 19] le taux de recouvrement  $\theta$  est liée à la concentration en inhibiteur par :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (6)$$

$K_{ads}$  la constante d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de la théobromine.

La figure 6 donne l'évolution de  $C_{inh}/\theta$  en fonction de  $C_{inh}$ . Les coefficients de corrélation  $R^2$  sont consignés dans le tableau 1.

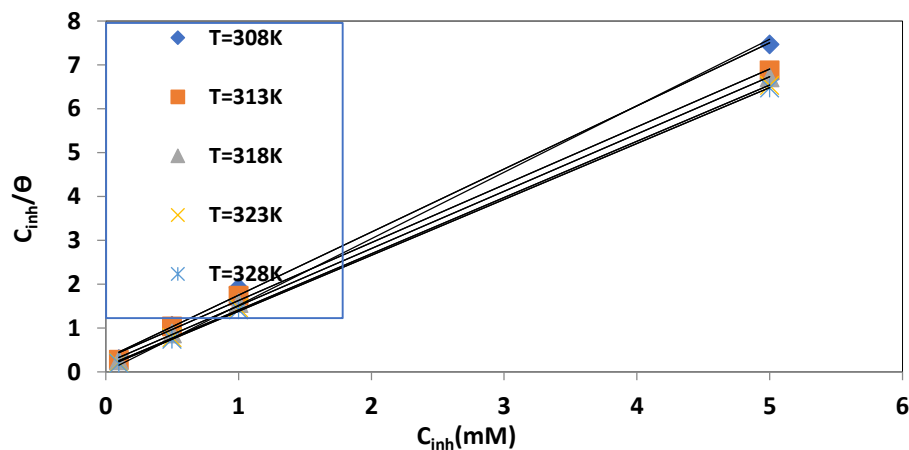


Figure 6 : Evaluation de  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de  $C_{inh}$

**Tableau 1** : Paramètres des droites de l'isotherme de Langmuir

T (K)	Equation	R <sup>2</sup>
308	$C_{inh}/\theta = 1,5786C_{inh} + 0,3561$	0,998
313	$C_{inh}/\theta = 1,5119C_{inh} + 0,3246$	0,998
318	$C_{inh}/\theta = 1,5284C_{inh} + 0,2217$	0,999
323	$C_{inh}/\theta = 1,3331 C_{inh} + 0,1464$	0,999
328	$C_{inh}/\theta = 1,3166C_{inh} + 0,1144$	1

Les fortes valeurs des coefficients de corrélation montrent que l'adsorption de la théobromine sur le cuivre obéit au modèle de Langmuir. Cependant, les pentes sont différentes de l'unité, probablement 20] à cause des interactions entre les espèces adsorbées sur la surface du cuivre ainsi qu'aux changements des valeurs de l'énergie de Gibbs avec l'augmentation du taux de recouvrement. Les résultats suggèrent un léger écart par rapport aux conditions idéales (tous les sites d'adsorption sont équivalents) supposées dans le modèle d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'équation modifiée de Langmuir [21] qui tient compte de l'écart peut être utilisée :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad (7)$$

### 3.1.3. Grandeurs thermodynamiques d'adsorption et d'activation

L'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  qui décrit l'interaction entre la molécule de la théobromine et la surface du cuivre a été calculée à partir de la relation suivante :

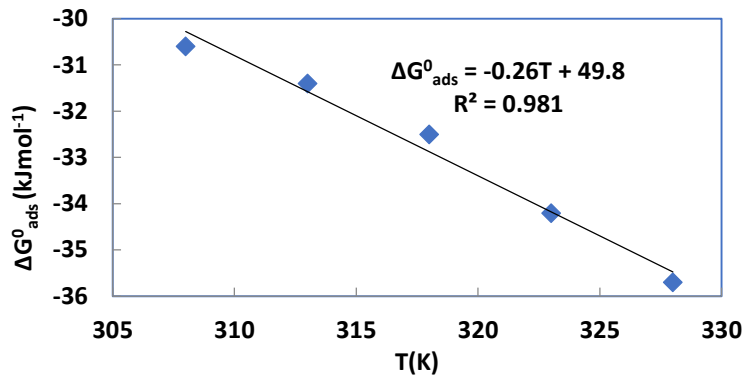
$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5K_{ads}) \quad (8)$$

R : Constante des gaz parfaits ; T : Température absolue (en K) ; 55,5 : Concentration de l'eau dans la solution corrosive en (M).

La détermination des variations d'enthalpie et d'entropie standard d'adsorption s'est faite à partir de la relation :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (9)$$

La figure 7 représente l'évolution de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température (T).



**Figure 7 :** Evolution de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de T

Cette figure permet de déterminer des valeurs de  $\Delta H_{ads}^0$  (ordonnée à l'origine) et de  $\Delta S_{ads}^0$  (opposée de la pente).

Les valeurs de la variation de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ), de la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H_{ads}^0$ ) et de l'entropie standard ( $\Delta S_{ads}^0$ ) d'adsorption sont consignées dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Grandeurs thermodynamiques d'adsorption de la théobromine

T(K)	$K_{ads} (\times 10^3 M^{-1})$	$\Delta G_{ads}^0 (kJ. mol^{-1})$	$\Delta H_{ads}^0 (kJ. mol^{-1})$	$\Delta S_{ads}^0 (J. mol^{-1}. K^{-1})$
308	2,81	-30,60	49,8	260
313	3,10	-31,40		
318	3,98	-32,50		
323	6,11	-34,20		
328	8,74	-35,70		

Généralement [22-24] lorsque les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  sont supérieures  $-20 kJ. mol^{-1}$ , l'adsorption de la molécule à la surface du métal se fait physiquement, la chimisorption est constatée lorsque ces valeurs sont inférieures  $-40 kJ. mol^{-1}$ . Entre les deux valeurs il y a existence des deux modes d'adsorption. Dans le cadre de ce travail, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  de la molécule de théobromine sont comprises entre  $-20 kJ. mol^{-1}$  et  $-40 kJ. mol^{-1}$  d'où l'existence de la chimisorption et de la physisorption.

Les valeurs de variation d'enthalpie standard d'adsorption sont positives ce qui traduit le caractère endothermique de l'adsorption de ces inhibiteurs sur le cuivre. Les valeurs de  $\Delta S_{ads}^0$  sont positives : le désordre augmente lors de l'adsorption de ces inhibiteurs sur le cuivre. Ce désordre provient [25] de la désorption des molécules d'eau.

Les grandeurs thermodynamiques d'activation sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$\log W = \log A - \frac{E_a}{2,303RT} \quad (10)$$

$$\log\left(\frac{W}{T}\right) = \left[\log\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^*}{2,303R}\right] - \frac{\Delta H_a^*}{2,303RT} \quad (11)$$

Avec W : la vitesse de corrosion, N : la constante d'Avogadro, R : la constante des gaz parfait, h : la constante de Planck, T : la température.

Les différentes valeurs l'énergie d'activation, la variation de l'enthalpie d'activation et la variation de l'entropie d'activation sont consignées dans le tableau 3.

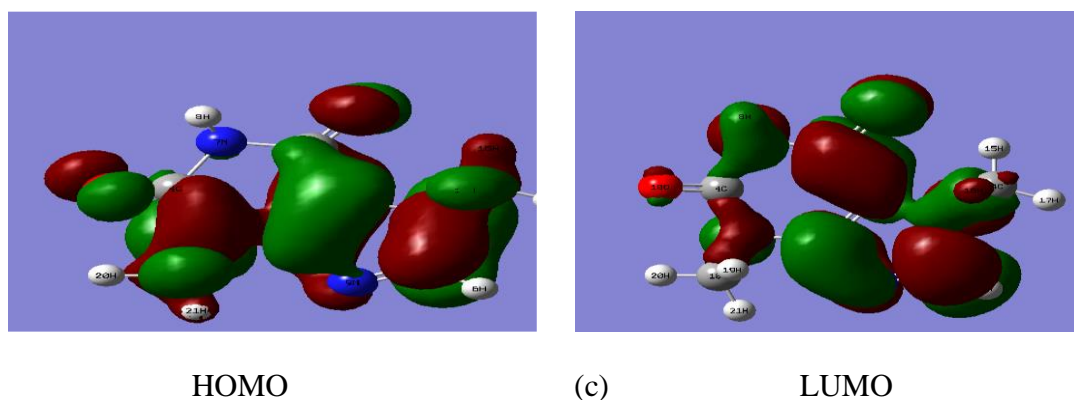
**Tableau 3** : Paramètres de la dissolution du cuivre

	$E_a$ (Kjmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^*$ (Kjmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^*$ (Kjmol <sup>-1</sup> )
Blanc	52,1	51,2	-159,1
0,1mM	43,6	40,9	-195,4
0,5mM	35,1	32,0	-225,4
1mM	34,0	29,7	-234,2
5mM	33,3	27,2	-244,1

L'énergie d'activation décroît quand la concentration en théobromine augmente qui montre que ce processus est influencé par la chimisorption [26]. Cette dissolution va entraîner la formation un complexe Cu-Inh empêchant ainsi la réduction du phénomène de corrosion. Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a^*$ ) traduisent le caractère endothermique de la réaction de dissolution du cuivre [27] tandis que les valeurs négatives des variations d'entropies impliquent que le complexe activé est une association.

### 3.2. Calculs de la chimie quantique.

Pour étudier la relation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur de la molécule étudiée, des calculs DFT ont été effectués pour déterminer les descripteurs moléculaires. Pour la prédiction de la réactivité de la Théobromine, les énergies des orbitales moléculaires frontières,  $E_{HO}$  l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et  $E_{BV}$  l'orbitale moléculaire la plus basse vacante sont des paramètres importants. Selon la théorie moléculaire des orbitales frontières, la formation d'un état de transition est due à une interaction entre les orbitales frontières (HO – BV) des réactifs. L'énergie HO est souvent associée à la capacité d'une molécule à donner des électrons, tandis que l'énergie BV est associée à la capacité de la molécule à accepter des électrons. Les figures 8 représente respectivement les densités HO et BV de la théobromine.



**Figure 8** : Densités HO et BV de la théobromine

Le gap d'énergie  $\Delta E$  ( $E_{HO} - E_{BV}$ ) est un paramètre très important qui détermine sa réactivité vis-à-vis d'une surface métallique. Un bon inhibiteur de corrosion a une faible valeur de gap d'énergie. Dans le cadre de cette étude la faible valeur  $\Delta E$  (5,145 eV) comparée à celui des molécules dans la littérature est faible, par conséquent la théobromine est un bon inhibiteur. Pour le moment dipolaire  $\mu$ , des valeurs plus élevées de ce paramètre [28] favoriseront une forte interaction entre la molécule et la surface métallique et des valeurs plus faibles favorisent l'accumulation de la molécule d'inhibiteur autour de la surface métallique. Dans notre travail, la valeur plus élevée de  $\mu$  (4.3388 Debye) pourrait expliquer le pouvoir inhibiteur plus élevé de la Théobromine.

Les paramètres de réactivités globaux sont consignés dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Paramètres de réactivité globaux de la théobromine

Descripteurs	Valeurs	Descripteurs	Valeurs
$E_{HO}$ (eV)	-6,042	(eV)	3,469
$E_{BV}$ (eV)	-0,897	$\Pi$ (eV)	2,572
$\Delta E$ (eV)	5,145	$S(eV)^{-1}$	0,389
$\mu$ (D)	4,3388	$\Delta N$	0,294
I(eV)	6,042	$\omega$ (eV)	2,339
A(eV)	0,897	$E_N$ (a.u)	-641,07

Selon le théorème de Koopman [29], les énergies des orbitales HO et BV de la molécule d'inhibiteur sont liées au potentiel d'ionisation I, et à l'affinité électronique, A, respectivement, par les relations suivantes :

$$I = - E_{HO} \quad (12)$$

$$A = - E_{BV} \quad (13)$$

Les paramètres de réactivité des molécules comme l'électronégativité globale  $\chi$  et la dureté  $\eta$  ont été déduites des relations ci-dessus :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (15)$$

La mollesse S est l'inverse de la dureté  $\eta$  [30] :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (16)$$

L'énergie d'ionisation [31] est un descripteur fondamental de la réactivité chimique des molécules. Une énergie d'ionisation élevée indique une grande stabilité et une inertie chimique et une faible énergie d'ionisation indique une grande réactivité des molécules. La faible énergie d'ionisation (6,042 eV) de la

théobromine indique sa grande efficacité d'inhibition. Lors de la réaction de deux systèmes de valeurs différentes d'électronégativité, le transfert électronique se fait du système ayant la valeur d'électronégativité la plus faible (inhibiteur) vers celui qui possède la plus grande valeur d'électronégativité (surface métallique) jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient égaux [32]. La fraction d'électrons transférés a été calculée à partir de la relation d'électronégativité de Pearson [33] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})} \quad (17)$$

Avec : ( $\chi_{Cu} = 4,98 \text{ eV}$  [34],  $\eta_{Cu} = 0$  [35])

Les fonctions de Fukui ont permis d'identifier les atomes dans l'inhibiteur qui peuvent subir, soit une attaque électrophile, soit une attaque nucléophile [36].

- Attaque nucléophile :  $f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N)$  (18)

- Attaque électrophile :  $f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1)$  (19)

**Tableau 5** : Indices de Fukui et de mollesse de la théobromine

Atome N°	$q_k(N)$	$f_k^+$	$f_k^-$	$s_k^-$	$s_k^+$
C(1)	0,475393	-0,049395	-0,067518	-0,019215	-0,026264
C(4)	0,773343	-0,032544	-0,040538	-0,012659	-0,015769
N(7)	-0,723416	0,015921	-0,000965	0,006193	-0,000375
N(9)	-0,723416	0,174802	-0,279438	0,067998	-0,108701
O(10)	-0,516417	-0,079118	-0,122817	-0,030776	-0,047776
O(11)	-0,525936	-0,112394	-0,108387	-0,043721	-0,042162
N(12)	-0,480928	-0,005272	0,016098	-0,002051	0,006262
N(13)	-0,577557	0,021865	-0,02776	0,008505	-0,010798
<b>C(14)</b>	-0,317091	0,022905	<b>0,052620</b>	0,008910	<b>0,020469</b>
<b>C(18)</b>	-0,322755	<b>0,023583</b>	0,028822	<b>0,009174</b>	0,011212

### 3. Conclusion

De la présente étude, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

- La théobromine est un bon inhibiteur de cuivre en  $\text{HNO}_3$  1M (EI(%)= 84,77 avec  $C_{inh} = 5\text{mM}$  et  $t = 1\text{h}$ ) ;
- L'efficacité inhibitrice de cette molécule dépend de la température, de sa concentration et du temps d'immersion ;
- L'adsorption de cette molécule est physique à basse température et chimique à haute température ;
- Les fonctions de Fukui ont révélé que cette molécule possède des sites probables pour les attaques électrophiles et nucléophiles ;

Il existe une bonne corrélation entre la théorie et la pratique.

## 5. Références

- [1] G. Trabanelli. *Corrosion*. 1991, **47** (6), 410.
- [2] K.S. Parikh, K.J. Joshi. *Trans. SAEST*. 2004, **39** (1-2), 29.
- [3] G. Gece. *Corros. Sci.* 2011, **53** (12), 3573.
- [4] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss. *Materials Chemistry and Physics*. 2013, **141** (1), 240.
- [5] V. Gentil *Corrosão* 4eed. Rio de Janeiro, LTC. 2003.
- [6] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael. *Alexandria Engineering Journal*. 2003, **52** (1), 129.
- [7] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary. *J. Mol. Struct.* 2011, 1002, 86.
- [8] G.N. Mu, T.P. Zhao, M. Liu, T. Gu. *Corrosion*. 1996, **52**, 853.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [10] A.D. Becke. *J Chem Phys*. 1993, **98**, 5648.
- [11] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys Rev B*. 1988, **37**, 785.
- [12] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.* 1989, **157**, 200.
- [13] S.G. Zhang, W. Lei, M.Z. Xia, F.Y. Wang. *J. of Molec Stru (Theochem)*. 2005, **732**, 173.
- [14] P. M. Niamien, F. K. Essy, A. Trokourey, D. Sissouma, D. Diabaté, African Journal of Environmental Sciences and Technology **2011**, 5 (9), 641-652.
- [15] E.I. Ating, S.A. Umoren, I.I. Udousoro, E.E. Ebenso, A.P. Udoh. 2010, **3** (2), 61.
- [16] N.A. Negm., Y.M. Elkholy, M.K. Zahran, S.M. Tawfik. *Corros. Sci.* 2010, **52**, 3523.
- [17] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* **2004**, 46, 387- 403.
- [18] E. Bayol, T. Gurtenb, A.A. Gurtena, M. Erbil. *Mater. Chem. Phys.* 2008, **112**, 624.
- [19] H. Keles, M. Keles, I. Dehri, O. Serindag. *Mater. Chem. Phys.* 2008, **112**, 173.
- [20] E.A. Essien, S.A. Umoren, E.E. Essien, A.P. Udoh. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012, **3**, 477.
- [21] R.F. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S.M.L. Agostinho. *J. Electroanal. Chem.* 1999, **472**, 112.
- [22] K. Olusegun, O. Abiola. *Corrosion Science*. 2009, **51**, 2790.
- [23] S.V.L. Deng. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, **64**, 253.
- [24] D. Prabhu, P. Rao. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2012, **1**, 676.
- [25] I.N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [26] M. Belpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Salavati-Niasari. *Corros. Sci.* 2010, **52**, 4046.
- [27] Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk. *Mater. Chem. Phys.* 2004, **85**, 420.
- [28] Biswas, S. Pal, G. Udayabhanu. *Applied Surface Science*. 2015, **353**, 173.
- [29] R.G. Pearson. *Inorganic Chemistry*. 1988, **27**, 734.
- [30] R.G. Parr, R.G. Pearson. *Journal of the American Society*. 1983, **105**, 7512.
- [31] T. Chakraborty, D.C. Ghosh. *Mol. Phys.* 2010, **108**, 2092.
- [32] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness, **1988**, 27, 734-740.
- [33] H. B. Michaelson, *Journal of Applied Physics*, **1977**, 48, 4729-4733.
- [34] P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy, Electrophilicity index, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2065-2091.
- [35] Eddy N O, Stoyanov S R, Ebenso E E, *Int. J. of Electro. Sc.* **2010**, 5, 1127-1150.
- [36] P. Fuentealba, P. Perez, R. Contreras, *ction, J. of Chem. Physics*, **2000**, 113, 2544-2551.



## **Modélisation compartimentée et simulation du séchage du café**

Karidioula Daouda<sup>1\*</sup>, Koné Kisselmina Youssouf<sup>2</sup>, Assidjo Nogbou Emmanuel<sup>2</sup>, Trokourey Albert<sup>3</sup>

<sup>1</sup> UFR Sciences et Technologies, Laboratoire de chimie, Université de Man

BP 20 Man, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>DFR Génie Chimique et Agroalimentaire, Institut National Polytechnique Félix-Houphouët Boigny de Yamoussoukro, BP 1093, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>UFR SSMT, Laboratoire de chimie physique, Université Félix Houphouët Boigny (UFHB), 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

\*karidioulad@yahoo.fr

### **Résumé**

Le café est l'un des aliments les plus consommés et d'une importance économique majeure à travers le monde [1]. Des résultats existants ont montré que les cafés provenant de certaines régions de l'Afrique ont un goût terreux et moisi [2]. Dans ces régions, le café est séché à l'air libre au soleil. Le risque de contamination est donc élevé et la réhumidification des fèves dans des conditions d'humidité relative élevée est possible.

Le développement des séchoirs solaires et du séchage artificiel, pourrait améliorer ces problèmes. La prévision de la cinétique de séchage des produits agricoles, est alors indispensable pour concevoir une installation de séchage ou pour déterminer les conditions optimales de son fonctionnement [3].

L'objectif général de cette étude, est la maîtrise du comportement du café au cours du séchage. Plus spécifiquement, il s'agira d'utiliser l'approche compartimentée décrite par Courtois [4]. Un système de cinq (5) équations différentielles ordinaires a été défini ; dont la résolution a permis de simuler les profils de température et de teneur en eau du café. Ce modèle compartimenté semble être un bon compromis pour simuler la dynamique d'un véritable séchage du café. Ce modèle théorique devrait être confronté aux résultats expérimentaux pour sa validation.

**Mots clés : Modélisation, simulation, café, compartiment**

**Title: Compartmentalized modeling and simulation of coffee drying**

### **Abstract**

Coffee is one of the most consumed foods and of major economic importance throughout the world [1]. Existing results have shown that coffees from certain regions of Africa taste earthy and musty [2]. In these regions, the coffee is air-dried in the sun. The risk of contamination is therefore high and the rewetting of the beans in conditions of high relative humidity is possible.

The development of solar dryers and artificial drying could alleviate these problems. Predicting the drying kinetics of agricultural products is therefore essential to design a drying installation or to determine the optimal conditions for its operation [3].

The general objective of this study is to control the behavior of coffee during drying. More specifically, it will be a question of using the compartmentalized approach described by Courtois [4]. A system of five (5) ordinary differential equations has been defined; whose resolution made it possible to simulate the temperature and water content profiles of coffee. This compartmentalized model seems to be a good compromise to simulate the dynamics of real coffee drying. This theoretical model should be confronted with the experimental results in order to validate it.

**Key words: Modeling, simulation, coffee, compartment**

## **1. Introduction**

Des résultats existants ont montré, que les cafés provenant de l’Afrique ont un goût terreux et moisi [5]. Cela peut s’expliquer par le fait que, dans ces régions les paysans pratiquent le séchage au soleil en étalant les produits agricoles parfois à même le sol, sur des aires en ciment, sur des claies en natte. Ceux-ci sont ainsi exposés aux intempéries, à la poussière, aux insectes et aux germes de toutes sortes [6]. Ces méthodes pourraient entraîner non seulement la pollution des produits séchés, mais aussi la photo-oxydation des vitamines photosensibles et de composés phénoliques notamment pour les plantes aromatiques.

Certains pratiquent le séchage au grenier à l’aide de la fumée générée par la combustion du bois ou de déchets variés. Si ce type de séchage conduit à un produit fini de teneur en eau suffisamment basse, il pose en revanche un problème de qualité dû à une forte teneur en acide acétique et à un goût de fumée notamment dans le cas de certains produits tels que le cacao et le café [7-8]. On enregistre ainsi une perte considérable non seulement au niveau de la quantité, mais aussi au niveau de la qualité du produit séché. L’amélioration rationnelle de toutes ces techniques passe par la maîtrise du comportement du produit au séchage. Le séchage artificiel tendant à se développer, il est nécessaire d’en étudier les conséquences sur les transferts de masse, de chaleur et sur la qualité du produit obtenu.

L’objectif général de cette étude est d’optimiser le procédé de séchage.

Plus spécifiquement, il s’agit dans un premier temps de modéliser le phénomène de séchage par entraînement du café puis dans une seconde étape de simuler ledit phénomène.

Dans ce travail nous utiliserons l’approche compartimentée décrite par Francis Courtois [4]. Cette approche est intéressante car elle représente commodément les phénomènes intervenant dans le processus de séchage avec une paramétrisation minimale.

## **2. Matériel et méthodes**

## 2.1 Démarche employée

Une démarche de modélisation d'un procédé de séchage pour un produit donnée passe dans un premier temps par la modélisation de ce procédé d'un point de vue échanges de chaleur sensible. Puis dans un deuxième temps d'un point de vue échange de chaleur latente par l'intégration de la connaissance du produit. Cette connaissance peut être vue soit en terme de cinétique de séchage si un suivi global de la teneur en eau et de la température du produit suffit à prévoir sa qualité finale, soit en terme de modélisation complète des processus physiques internes si cette prévisions de la qualité finale du produit nécessite la connaissance et la description d'évènements prenant place dans le produit au cours du séchage.

Cette modélisation permet de définir les conditions de séchage optimales au vu d'une qualité souhaitée du produit. Elle permet en outre d'établir la performance énergétique du procédé étudié au regard de la quantité d'eau à évacuer et ainsi d'optimiser la consommation énergétique du procédé tout en respectant une qualité souhaitée du produit.

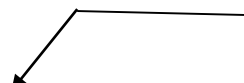
Plusieurs auteurs ont établi différents modèles permettant le suivi de la teneur en eau du produit et de l'air, puis de la température du produit. Dans notre étude nous avons adopté le principe du modèle compartimenté décrit entre autres par F. courtois et collaborateurs [4] qui est un exemple typique d'un procédé de séchage par entraînement.

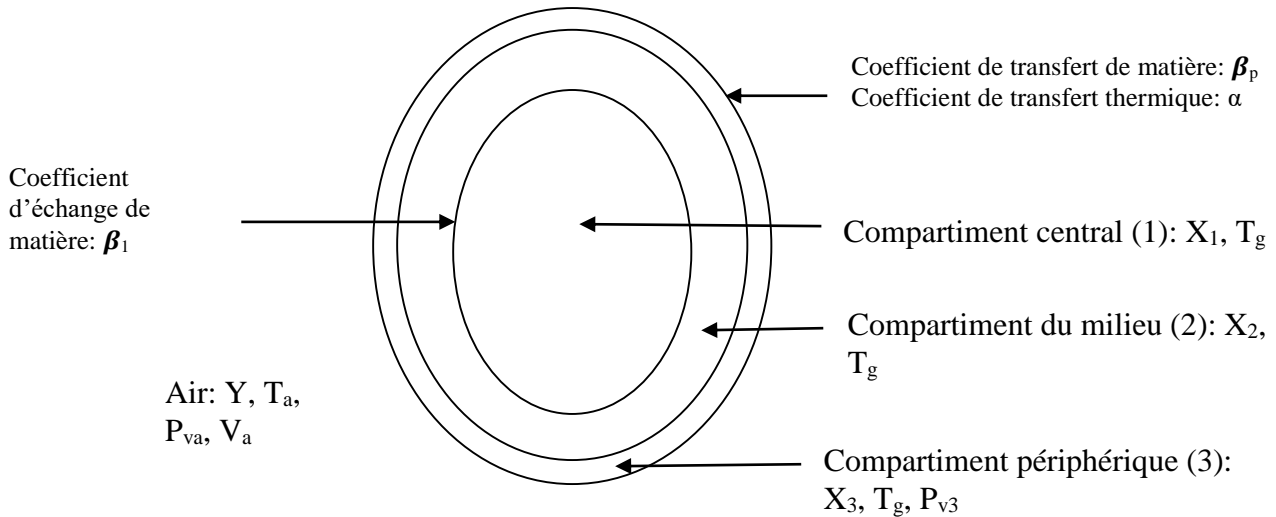
## 2.2 Etablissement du modèle

La modélisation des échanges de matière s'est basée sur le gradient du taux d'humidité intra-café car c'est lui qui est responsable de l'inertie observée pendant la réponse à une soudaine variation de la température de l'air par exemple [9].

D'autre part on considère que le gradient thermique entre le centre et la surface du produit devient négligeable en quelques minutes ([10-11], [4]). Ensuite nous avons subdivisée le café en trois compartiments concentriques pour les échanges de matière et un compartiment uniforme pour les échanges thermiques [12] (Figure 1).

Les échanges de matière à l'intérieur du produit sont basés sur le principe diffusif, seul le compartiment 3 est concerné par la vaporisation car les échanges d'eau avec l'air se réalisent à l'interface produit-air (compartiment 3).

 Coefficient d'échange de matière:  
 $\beta_2$



**Figure 1** : représentation d'un grain de café

La seule hypothèse de nature géométrique porte sur les proportions de chaque compartiment par rapport à l'ensemble du grain : le compartiment 3 est fixé arbitrairement à 10% du volume total, 40% pour le compartiment 2 et 50% pour le 1.

$\beta_1$ : Coefficient d'échange de matière entre les compartiments 1 et 2 ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ );

$\beta_2$ : Coefficient d'échange de matière entre les compartiments 2 et 3 ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ );

$T_g$  : Température du café ( $^{\circ}\text{C}$ ) ;

$T_a$  : Température de l'air ( $^{\circ}\text{C}$ );

$P_{va}$ : Pression de vapeur de l'air (Pa);

$P_{v3}$ : Pression de vapeur du compartiment 3 (Pa);

$V_a$  : Vitesse de l'air (m/s) ;

$X_1, X_2, X_3$  : les teneurs en eau des compartiments 1, 2,3 ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ms}$ ) ;

$Y$  : Humidité de l'air ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ms}$ ).

En considérant les transferts air- café, nous avons les densités de flux suivants :

- A l'extérieur du café (compartiment 3)

$$\varphi_m = \beta_p \cdot (P_{v3} - P_{va}) \quad (1) \quad \text{avec } P_{v3} = a_{w,s} \cdot P_{vsat} \quad (2)$$

$$\varphi_q = \alpha \cdot (T_g - T_a) \quad (3)$$

$\varphi_m$ ,  $\varphi_q$  sont respectivement les densités de flux de matière ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de chaleur ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

- A l'intérieur du café, par analogie on pose, pour les débits d'eau entre les compartiments internes [12] :

$$D_{12} = \beta_1 \cdot (X_1 - X_2) \quad (4) ;$$

$$D_{23} = \beta_2 \cdot (X_2 - X_3) \quad (5).$$

$D_{12}$  : Débit de l'eau de transition entre les compartiments 1 et 2 ;

$D_{23}$  : Débit de l'eau de transition entre les compartiments 2 et 3.

L'accumulation de l'eau dans un compartiment est définie comme suit [4] :

$$ACC_i = D_{i-1} - D_{i+1} \quad (6)$$

Avec :  $ACC_i$  : Accumulation de l'eau dans le compartiment i ;

$D_{i-1}$  : Débit de l'eau venant du compartiment i-1 ;

$D_{i+1}$  : Débit de l'eau venant du compartiment i+1.

Ainsi pour les compartiments 1,2 et 3 on peut écrire :

$$\frac{d(\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_1 \cdot X_1)}{dt} = -D_{12} = \beta_1 (X_2 - X_1) \quad (7)$$

$$\frac{d(\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_2 \cdot X_2)}{dt} = D_{12} - D_{23} = \beta_1 (X_1 - X_2) + \beta_2 (X_3 - X_2) \quad (8)$$

$$\frac{d(\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_3 \cdot X_3)}{dt} = D_{23} - A_g \cdot \varphi_m = \beta_2 (X_2 - X_3) + A_g \cdot \beta_p \cdot (P_{Va} - P_{V3}) \quad (9)$$

Le bilan thermique au niveau du café est le suivant :

$$\frac{d(\rho_g \cdot V_g \cdot (C_{pg} + X \cdot C_{pw}) \cdot T_g)}{dt} = -A_g \cdot \varphi_q - A_g \cdot \varphi_m \cdot L_v \quad (10)$$

Où,

$\rho_g$  : Masse volumique du café ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$V_g$  : Volume du café ( $\text{m}^3$ ) ;

$\tau_1, \tau_2, \tau_3$  : Rapports de volume des compartiments 1,2 et 3 par rapport au volume total (-);

$C_{pg}$  : Chaleur spécifique à pression constante du café ( $\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ) ;

$C_{pw}$  : Chaleur spécifique à pression constante de l'eau ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ) ;

$X$  : Moyenne du taux d'humidité ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{ms}$ ) :  $X = \tau_1 \cdot X + \tau_2 \cdot X + \tau_3 \cdot X \quad (11)$

$A_g$  : Superficie du café ( $\text{m}^2$ ) ;

$L_v$  : Chaleur latente de vaporisation de l'eau ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

La réécriture des équations 7, 8, 9, 10 et 11 nous permet d'obtenir le système d'équations différentielles ci-dessous permettant de traduire le phénomène de séchage.

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{\beta_1}{\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_1} (X_2 - X_1) \quad (12)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{\beta_1}{\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_2} (X_1 - X_2) + \frac{\beta_2}{\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_2} (X_3 - X_2) \quad (13)$$

$$\frac{dX_3}{dt} = \frac{\beta_2}{\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_3} (X_2 - X_3) + \frac{\beta_p \cdot a}{\rho_g \cdot \tau_3} (P_{va} - P_{v3}) \quad (14)$$

$$\frac{dT_g}{dt} = \frac{\alpha \cdot a (T_a - T_g) + \beta_p \cdot a (P_{va} - P_{v3}) \cdot L_v}{\rho_g \cdot (C_{pg} + X \cdot C_{pw})} \quad (15)$$

$$X = X_1 + X_2 + X_3 \quad (16)$$

$$\text{Avec: } a = \frac{A_g}{V_g} \quad (17)$$

Compte tenu de la complexité et la difficulté de la détermination des pressions de vapeur de l'air ( $P_{va}$ ) et du compartiment 3 ( $P_{v3}$ ) ; nous avons utilisé l'approximation décrite par Lemaire et collaborateurs [13]. Ils estiment que l'expression :

$\beta_p (P_{va} - P_{v3}) = \beta_p (X_3 - X_{eq}) = \frac{\beta_3}{a} (X_3 - X_{eq})$  où  $\beta_3 = \beta_p \cdot a$  et  $X_{eq}$  la teneur en eau à l'équilibre ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{ms}$ ). Les équations (14) et (15) deviennent :

$$\frac{dX_3}{dt} = \frac{\beta_2}{\rho_g \cdot V_g \cdot \tau_3} (X_2 - X_3) + \frac{\beta_3}{\rho_g \cdot \tau_3} (X_3 - X_{eq}) \quad (18)$$

$$\frac{dT_g}{dt} = \frac{\alpha \cdot a (T_a - T_g) + \beta_3 (X_3 - X_{eq}) \cdot L_v}{\rho_g \cdot (C_{pg} + X \cdot C_{pw})} \quad (19)$$

Le système d'équations différentielles sera résolu sous le logiciel Matlab à travers un programme bien adapté pour  $m_0 = 250\text{g}$  et  $T_{g0} = 28,5 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivement la masse et température initiales du café. Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ont été tirées de la littérature et sont supposés constants seulement pour des températures constantes [14].

La résolution du système d'équations nous fournira les inconnues ( $X_1, X_2, X_3, X$  et  $T_g$ ) permettant ainsi de simuler le séchage du café.

Par ailleurs, le tableau ci-dessous fournit l'essentiel des propriétés thermo-physiques du café tirées de la littérature.

**Tableau 1** : Propriétés thermo-physiques du café et de l'eau

Propriétés	Valeurs	Unités
------------	---------	--------

$C_{pg}$	42	$J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Capacité calorifique de matière sèche
$C_{pv}$	2030	$J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Capacité calorifique de la vapeur
$C_{pw}$	4210	$J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	Capacité calorifique de l'eau
$L_v$	2357000	$J.kg^{-1}$	Chaleur latente de vaporisation
$\rho_g$	1160	$kg.m^{-3}$	Densité de la matière sèche
$a$	300	$m^2.m^{-3}$	Rapport de surface/volume
$\tau_1$	0,5		Rapport de volume compartiment 1
$\tau_2$	0,4		Rapport de volume compartiment 2
$\tau_3$	0,1		Rapport de volume compartiment 3

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Évolution de la teneur en eau

La figure 2 présente les courbes simulées de l'évolution de la teneur en eau du café (X) dans le temps pour différentes températures (40 °C , 60 °C, 80 °C et 100 °C) de séchage.

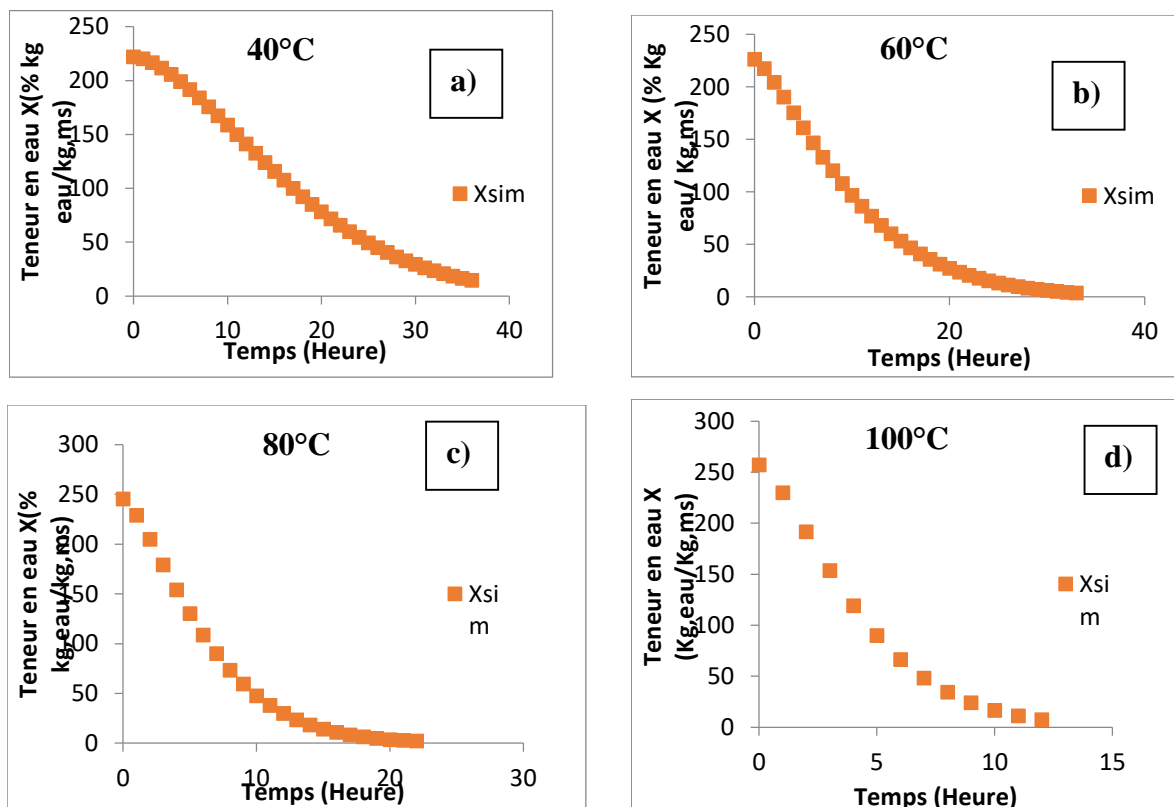


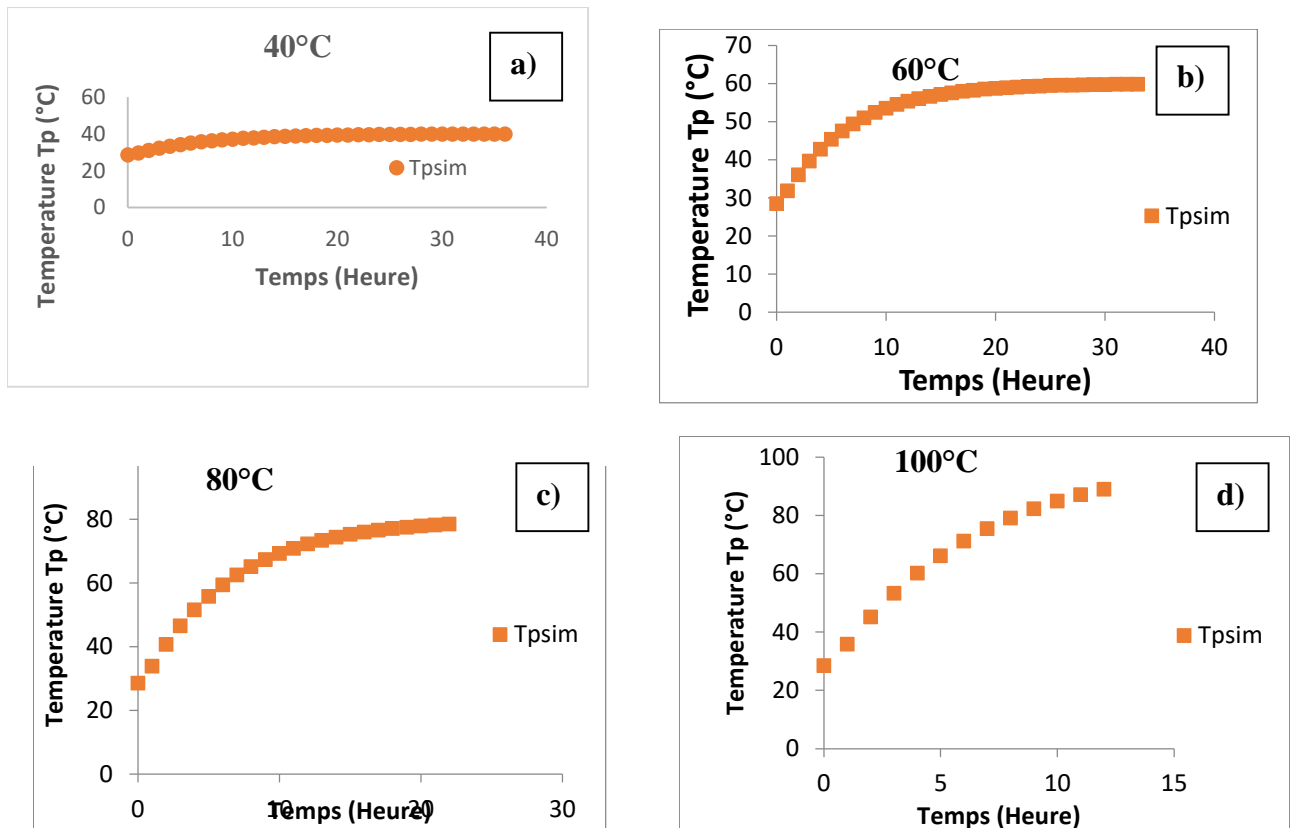
Figure 2 : Evolution de la teneur en eau du produit (café) au cours du temps

L'analyse de ces courbes montre une décroissance de la teneur en eau au cours du temps.

Cette décroissance est beaucoup plus rapide lorsque la température augmente ; ce qui semble logique car la température est l'un des facteurs les plus importants du processus de séchage.

### 3.2 Évolution de la température du produit

La figure 3 présente les courbes simulées de l'évolution de la température du produit ( $T_p$ ) dans le temps pour les différentes températures de séchage.



**Figure 3 :** Evolution de la température du produit (café) au cours du temps

L'analyse de ces courbes montre que la température du produit évolue au cours du temps en se rapprochant de la température de l'air asséchant. Cela est d'autant plus logique car lorsque le produit sèche, sa teneur en eau diminue au cours du temps. Par conséquent, la surface du produit est de moins en moins mouillée ce qui contribue à augmenter la température du produit.

### 4. Conclusion

Ce travail a fait l'objet de la mise en place d'un modèle mathématique et de la simulation du séchage par entraînement du café.

Le café a été modélisé comme un système à trois compartiments d'eau ; les transferts externes de chaleur et de masse sont régis par les lois de Fick et de Fourier.



L'application de ces lois sur le café, a permis de définir un système de 5 équations différentielles ordinaires de premier ordre.

La dynamique d'un séchage expérimental est donc prédite par le modèle à travers la résolution du système d'équation.

Il serait judicieux de comparer ces résultats théoriques aux données expérimentales afin de valider ce modèle.

Ces données représentent d'ores et déjà une base qualitative d'intérêt pratique non négligeable pour la conception et le réglage de séchoirs industriels pour le café.

Ce modèle dynamique pourrait éventuellement être utilisé pour tester des algorithmes de contrôle de séchoirs expérimentaux à grande échelle pour le café.

## RÉFÉRENCES

- [1] Illy A., Viani R., 2005. 'Espresso Coffee: The Science of Quality', 2nd ed., Elsevier, Amsterdam.
- [2] Vabre J., 2003. Le Café des Terroirs et des Hommes, CIRAD.
- [3] Daudin J.D., Bimbenet J.J., 1982. Détermination expérimentale du comportement des produits solides lors du séchage par entraînement. *Ind. Alim. Agric.*, 99<sup>e</sup> année, **4**, 226-235.
- [4] Courtois F., Lebert A., Duquenoy A., Lasseran J.C., And Bimbenet J.J., 1991. Modelling of Drying to Improve Processing Quality of Maize, *Drying Technology*, 9(4), 927-945.
- [5] : Vabre, J., 2003. Le Café des Terroirs et des Hommes, CIRAD, 2003.
- [6] : Mackpayen, A., Gbembongo, T., M'bolinguipa, J., Bara, M., Malenguinza, S., Napo, K., 2015. Modélisation du profil de température et de la cinétique de séchage du café dans un séchoir 6.
- [7] : Nganhou J., Nganya T., Simulation numérique du comportement dynamique d'un système de séchage solaire de fèves de cacao au Cameroun, Laboratoire d'Energétique (LAEN), ENSP – Yaoundé, Cameroun, 2003.
- [8] : Rodriguez, J., 2006. Déshydratation par effet de serre d'un produit emballé dans un film polymère perméable aux molécules d'eau : Approche expérimentale et de modélisation.
- [9] : Piccino, S., 2011. Rôle des constituants chimiques du café vert, du terroir et des traitements post-récolte sur la qualité aromatique du « Bourbon Pointu ».
- [10] : Bisogni, C.A., Ryan, G.J., Regenstein, J.M., 1987. What is fish quality? Can we incorporate consumer perceptions? *Seafood quality determination*. 547–563.
- [11] : Reilly, T.I., York, R.K., Gilbert, A., Michael, T., 1994. Sensory analysis application to harmonize expert assessors of fish products 120–124.

**[12]:** Akmel Djedjro. C., 2010. Séchage solaire des fèves de cacao : étude expérimentale et modélisation de la cinétique de séchage.

**[13]:** Anonyme 2, 2006. Elaboration d'un plan national qualité café cacao: Etude diagnostique. Rapport final, Bourse du café et du cacao (BCC), Abidjan, 60 p.

**[14] :** Doymaz, I., 2004. Effect of dipping treatment on air drying of plums 465–470.

## D8

### **Etude de la thérapie photodynamique par la méthode TD-DFT de quelques polyphénols alimentaires responsables des activités anticancérogènes : cas des dérivés flavonoïdes**

**Wawohinlin Patrice Ouattara, Kafoumba Bamba\*, Yeboua Kouassi ISAC, Affi Sopi Thomas, Kouakou Nobel N'guessan, Charles Guillaume Kodjo, Nahossé Ziao**

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 02  
B.P. 801 Abidjan 02*

Email : [wawohin@gmail.com](mailto:wawohin@gmail.com)

#### **Résumé :**

Les flavonoïdes regorgent d'énormes atouts thérapeutiques liés à la diversité de leurs propriétés. Ce travail entrepris, s'inscrit dans la dynamique de la lutte contre le cancer dans le monde. L'objectif principal est de montrer par la méthode (DFT) l'utilisation des dérivés des flavonoïdes en thérapie photodynamique en vue d'amplifier l'efficacité de ces complexes. Les propriétés photosensibilisatrices ont été déterminées en utilisant les méthodes (DFT) et TDDFT au niveau B3LYP/6-31+G(d) sur une série de huit molécules. Il ressort de cette étude que les dérivés des flavonoïdes diffèrent de par certains de leurs paramètres physicochimiques. Ainsi, Parmi les complexes soumis à cette étude, seul le Quercetin pourra être utilisé dans le traitement des tumeurs superficielles dans le vide et dans l'eau. Ce travail n'étant pas exhaustif, nous souhaiterons étendre cette étude à d'autres dérivés flavonoïdes, vérifier l'effet du solvant et du niveau de calcul.

**Mots clés : Cancer, polyphénols, TDDFT, thérapie photodynamique**

#### **Study of photodynamic therapy by the TD-DFT method of some dietary polyphenols responsible for anticarcinogenic activities: case of flavonoid derivatives**

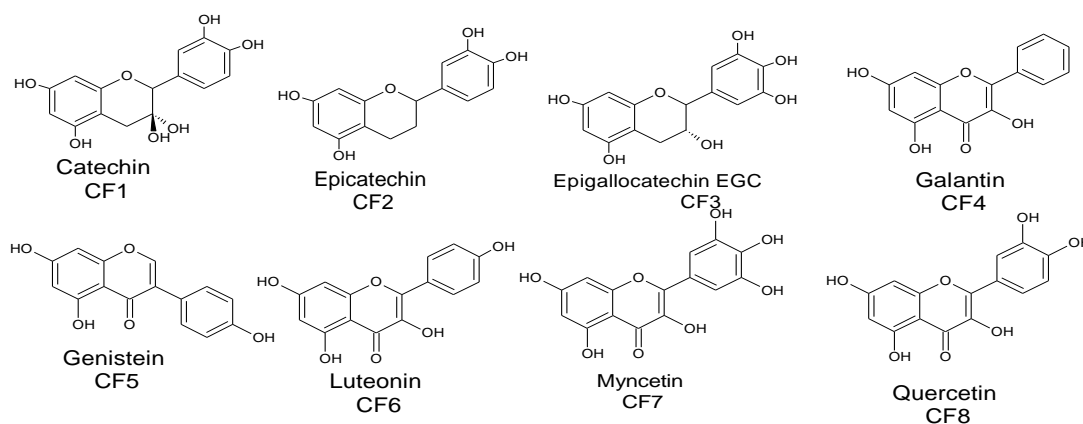
#### **ABSTRACT :**

Flavonoids have enormous therapeutic potential due to the diversity of their properties. This work is part of the dynamics of the fight against cancer in the world. The main objective is to demonstrate the use of flavonoid derivatives in photodynamic therapy using the (DFT) method in order to enhance the efficacy of these complexes. The photosensitizing properties were determined using the (DFT) and TDDFT methods at the B3LYP/6-31+G (d) level on a series of eight molecules. The study shows that the flavonoid derivatives differ from one another for some of their physicochemical parameters. Thus, among the complexes submitted to this study, only Quercetin can be used in the treatment of superficial tumors in vacuum and in water. As this work is not exhaustive, we would like to extend this study to other flavonoid derivatives, to check the effect of the solvent and the level of calculation.

**Key words: Cancer, polyphenols, TDDFT, photodynamic therapy**

## 1. Introduction

Le cancer est un problème majeur de santé publique dans le monde. Selon les données de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le cancer est l'une des principales causes de mortalité dans le monde. En 2020, 19,3 millions de nouveaux cas de cancers ont été diagnostiqués et 10 millions de décès sont à déplorer des suites de cette maladie, selon des données publiées par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) [1]. A ce jour, le nombre de patients en rémission (la prévalence après le diagnostic sur cinq ans) atteint 50,6 millions dans le monde. Mais selon l'OMS, une personne sur cinq souffrira d'un cancer dans sa vie. Un homme sur huit et une femme sur onze en décèderont. Dans ces conditions l'OMS prévoit une augmentation du nombre de cas de 60 % dans les deux prochaines décennies. Chaque année en Côte d'Ivoire, 20000 à 22000 nouveaux cas de cancer sont dépistés. La pathologie cancéreuse est donc une réalité en Côte d'Ivoire [2]. Les prévisions indiquent que le nombre de décès dû au cancer pourrait atteindre 12 millions de personnes en 2030. [3]. Parmi les types de cancers rencontrés on peut citer les cancers du col de l'utérus, du sein et de l'ovaire chez la femme. Le cancer de la prostate chez l'homme. En dehors des cancers liés aux genres, il existe d'autres cancers tels que celui du foie, de la rate, du colon et bien d'autres. En ce qui concerne leur traitement, il en existe plusieurs méthodes à savoir la chirurgie, la radiothérapie, la chimiothérapie et hormonothérapie. En général, les cancers se traitent par l'utilisation d'agents cytotoxiques. Malheureusement, la majorité de ces agents induisent des effets indésirables non négligeables chez la quasi-totalité des patients. Pour réduire voire annuler ces désagréments et cette mortalité grandissante due au cancer, plusieurs équipes de recherches ont focalisé leurs travaux dans le sens de la lutte contre le cancer. Le milieu naturel a toujours été une source très importante de molécules à activités biologiques diverses. 60% des anticancéreux utilisés à l'heure actuelle sont d'origine naturelle [4]. Les composés chimiques issus des métabolites secondaires des plantes constituent l'un des axes majeurs de recherche dans l'optimisation des traitements existants. Les dérivés flavonoïdes demeurent parmi les plus sollicités en raison de leurs activités cytotoxiques sélectives contre les cellules tumorales. Cependant, l'efficacité de ces composés flavonoïdes pourrait être améliorée en combinant cette activité cytotoxique avec une activité photodynamique. Peu de travaux ont été consacrés à la recherche des activités photodynamiques de ces composés. C'est pourquoi cette étude dont le thème s'intitule « Etude de la thérapie photodynamique TPD par la méthode TD-DFT de quelques polyphénols alimentaires responsables des activités anti cancérogènes : cas des dérivés flavonoïdes. » sera focalisé sur la prédiction des activités photodynamiques de ses dérivés flavonoïdes. Parmi ses dérivés on peut citer : le catechin, l'Epicatechin, l'Epigallocatechin, le Galantin, le Genistein, le Luteonin, le Myncetin et le Quercetin. Pour mener à bien leurs études nous les avons codés respectivement de CF1 à CF8. La Figure 7 présente leurs structures.



**Figure 1 :** Structures des dérivés flavonoïdes étudiés

L'objectif général de ce travail est de Prédire par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa composante dépendante du temps (TDDFT) l'utilisation de ces composés en thérapie Photodynamique.

## 2. Méthodologie de calcul

Les spectres d'absorption de toutes les molécules ont été obtenus avec la méthode TDDFT en calculant les 20 premières racines singulets et triplets dans le vide et dans l'eau ( $\epsilon = 78,39$ ). Les calculs TD-DFT dans le vide sont connus actuellement pour être précise à environ 0,2 eV (5 kcal / mol) [5]. Ces calculs ont été effectués sur les géométries optimisées dans le vide et dans l'eau. La fonctionnelle B3LYP a été choisie pour les calculs TDDFT pour sa capacité à reproduire quantitativement les résultats expérimentaux [5]. Les effets de solvant ont été pris en compte en faisant des calculs *single point* incluant le modèle du continuum polarisable (CPCM) développé par Tomasi et al., au niveau B3LYP / 6-31+G(d) [6]. Les paramètres photochimiques tels que l'affinité électronique verticale (VEA) et le potentiel d'ionisation vertical (VIP) ont été calculés.

## 3. Résultats

La plupart des flavonoïdes sont *in vitro*, antimutagènes ; a contrario, certains d'entre eux sont anticancérogènes et inhibiteurs de la croissance des cellules tumorales *in vitro*. Une combinaison de cette activité thérapeutique avec l'activité photodynamique pourrait améliorer l'efficacité de ces molécules thérapeutique [7]. L'objectif ici est de découvrir le mécanisme de photosensibilité de ces molécules avec les bases de l'ADN ou de l'ARN. En thérapie photodynamique, il existe essentiellement deux différents mécanismes à savoir le mécanisme de type I et celui de type II [8]. Dans le mécanisme I, la molécule réagit directement sur la base de l'ADN ou de l'ARN qui est supposée donner l'électron. Dans ce cas, le composé doit être soit dans son état excité, soit sous forme de cation. En ce qui concerne le mécanisme II, il est réalisé en présence de l'oxygène triplet  $^3\text{O}_2$  qui sera excité en singulet  $^1\text{O}_2$ , responsable de dommages de l'ADN ou de l'ARN.

### 3.1. Mécanisme I de photosensibilisation des dérivés flavonoïdes.

Dans ce mécanisme, plusieurs réactions avec les bases de l'ADN ou de l'ARN sont susceptibles de se produire. Premièrement, les dérivés flavonoïdes peuvent réagir dans leur état triplet T1 avec les bases de l'ADN ou de l'ARN en leur arrachant un électron conduisant ainsi à leur ionisation. Dans ce cas, le donneur est la base de l'ADN ou de l'ARN et l'accepteur est la molécule de dérivé flavonoïde. Cette réaction peut être traduite par l'équation 1 :



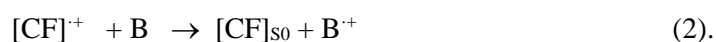
où B : base de l'ADN ou de l'ARN et CF : dérivé flavonoïde

Cette réaction est régie par les affinités électroniques verticales à l'état triplet  $VEA_{T1}$  des dérivés flavonoïdes et les potentiels d'ionisations verticales VIP des bases d'ADN. Une somme négative des deux paramètres indique que cette réaction est autorisée [9]. Les différentes interactions suivant cette réaction sont consignées dans le tableau I.

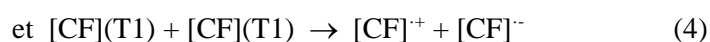
**Tableau I:** Somme des paramètres  $VEA_T$  des dérivés flavonoïde et VIP des bases de l'ADN selon la réaction 1 ( $VEA_{T1}(CF) + VIP(B)$ ) au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

		VEAT+ VIP(ade)	VEAT+ VIP(cyto)	VEAT+ VIP(gua)	VEAT+ VIP(thym)	VEAT+ VIP(ura)
VIDE	Catéchin CF1	90,10	90,52	90,42	90,83	91,28
	Epicatéchin CF2	8,43	8,85	8,75	9,17	9,61
	Epigallocatechin CF3	8,87	9,29	9,19	9,60	10,05
	Galantin CF4	7,11	7,53	7,43	7,85	8,29
	Genistein CF5	7,24	7,67	7,56	7,98	8,42
	Lutéonin CF6	6,99	7,41	7,31	7,7	8,17
	Myncetin CF7	7,21	7,63	7,53	7,95	8,39
	Quercetin CF8	7,20	7,62	7,52	7,93	8,37
EAU	Catéchin CF1	5,78	6,10	5,56	6,20	6,50
	Epicatéchin CF2	5,94	6,26	5,73	6,37	6,66
	Epigallocatechin CF3	4,63	4,95	4,42	5,06	5,35
	Galantin CF4	3,39	3,71	3,18	3,82	4,11
	Genistein CF5	3,49	3,81	3,27	3,91	4,21
	Lutéonin CF6	4,56	4,88	4,35	4,99	5,28
	Myncetin CF7	3,23	3,55	3,01	3,65	3,95
	Quercetin CF8	3,31	3,63	3,09	3,73	4,03

Le tableau I regroupe les sommes traduisant les interactions entre les dérivés flavonoïdes et les bases de l'ADN ou de l'ARN. Ces valeurs sont toutes positives. Cela indique qu'aucune interaction suivant cette réaction n'est favorable thermodynamiquement. En outre, le cation radical  $CF^+$  peut réagir avec les bases de l'ADN en acceptant un électron. L'équation 2 illustre cette réaction.



Par ailleurs, ce cation  $CF^+$  peut être généré par une auto ionisation entre les états T1 et S0 (équation 3) ou deux états T1 à travers l'équation 4.



L'équation est caractérisée par la somme VEAT1 + VIP ou VIPT1 +VEA des composés flavonoïdes. Aussi, une valeur négative de ces sommes témoignera de l'effectivité de la réaction thermodynamiquement. Le tableau II présente les sommes est VIP et VEA des CF.

**Tableau II :** Somme VEAT1+VIP ou VIPT1+VEA de la réaction d'auto ionisation des composés flavonoïdes au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

	VEAT1+VIP	VIPT1+VEA	VEAT1+VIPT1
Catéchin CF1	89,28	89,28	89,06
Epicatéchin CF2	7,53	7,53	7,22
Epigallocatechin CF3	8,04	8,04	8,33
Galantin CF4	6,42	6,42	5,64
VIDE Genistein CF5	6,39	6,39	5,35
Lutéonin CF6	6,15	6,15	5,12
Myncetin CF7	6,13	6,13	5,60
Quercetin CF8	-1,34	-1,34	-2,41
Catéchin CF1	5,50	5,50	5,69
Epicatéchin CF2	5,51	5,51	5,76
Epigallocatechin CF3	4,27	4,27	3,50
Galantin CF4	3,10	3,10	2,27
EAU Genistein CF5	3,14	3,14	2,11
Lutéonin CF6	4,14	4,14	4,39
Myncetin CF7	2,60	2,60	1,74
Quercetin CF8	2,85	2,85	1,87

Le tableau II résume les différentes sommes relatives aux réactions 3 et 4. Toutes les valeurs des sommes VEAT1+VIP, VIPT1+VEA et VEAT1+VIPT1 sont toutes positives dans le vide comme dans l'eau sauf pour la molécule Quercetin qui possède des valeurs négatives dans le vide suivant les deux types de réaction. Ce qui indique que seule la molécule Quercetin est apte à générer un radical cationique suivant les 3 et 4 dans le vide. Par conséquent, cette molécule est capable d'arracher un électron aux bases de l'ADN ou de l'ARN suivant la réaction 4. De ce qui précède, nous pouvons dire que la molécule Quercetin pourra endommager l'ADN par interaction directe.

### Mécanisme II de photosensibilisation des dérivés flavonoïdes

Dans le mécanisme II de la photosensibilisation, le photosensibilisateur doit être dans un état triplet. De cet état triplet T, premièrement le photosensibilisateur peut réagir directement avec l'oxygène en lui transférant son excès d'énergie, qui le fait passer l'oxygène  $^3\text{O}_2$  à son état singulet  $^1\text{O}_2$ . Cet oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  est un puissant oxydant qui réagit avec de nombreux constituants cellulaires tels les triacyles

glycérols saturés, le cholestérol des membranes, les phospholipides, les acides aminés (histidine, tryptophane, méthionine) et les acides nucléiques [10]. De par sa durée de vie très courte et sa forte réactivité,  $^1\text{O}_2$  réagit sur son lieu de formation dans la cellule [10]. L'interaction du photosensibilisateur à l'état triplet avec l'oxygène à l'état fondamental triplet ( $^3\text{O}_2$ ) peut être traduite par l'équation 5.  $\text{CF}(\text{T1}) + ^3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CF}(\text{so}) + ^1\text{O}_2$  (5)

Cette réaction dépend fortement de l'énergie de l'état excité triplet le plus bas du photosensibilisateur. Cela s'explique par le fait qu'un photosensibilisateur susceptible de produire de l'oxygène singulet doit posséder un gap énergétique entre l'état singulet fondamental et l'état excité triplet le plus bas  $\Delta\text{ES-T}$  supérieure à l'énergie nécessaire au passage de l'oxygène  $^3\text{O}_2$  à son état singulet  $^1\text{O}_2$  [11]. Cette énergie est estimée expérimentalement à 0,98 eV [11]. C'est pourquoi, nous avons évalué les énergies des états triplets les plus bas des dérivés flavonoïdes. La condition de la sélection de ces énergies est les énergies des états excités triplets  $\text{T}_n$  choisis doivent être inférieures à celles de leurs états excités singulets  $\text{S1}$  respectifs [11]. Dans le tableau III, sont regroupées les énergies correspondant au premier état singulet  $\text{S1}$ , ainsi que celles relatives aux six premiers états triplets de chaque composé.

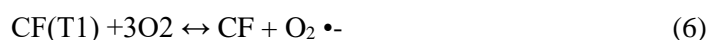
**Tableau III** : Energies du premier état singulet excité et énergies des états triplets correspondant à chaque dérivé flavonoïde au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

		ETATS SINGULETS ET TRIPLETS						
		ES1	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5	ET6
VIDE	Catéchin CF1	4,77	-0,20	0,22	0,56	0,65	0,81	1,39
	Epicatéchin CF2	4,72	0,32	0,59	0,70	0,87	1,03	1,53
	Epigallocatechin CF3	4,69	-0,29	0,58	0,75	0,97	1,08	1,40
	Galantin CF4	3,55	0,34	0,77	1,00	1,03	1,07	1,11
	Genistein CF5	3,71	0,52	1,04	1,25	1,57	1,58	1,84
	Lutéonin CF6	3,59	0,52	1,03	1,22	1,29	1,52	1,71
	Mycetin CF7	3,47	0,53	1,02	1,19	1,40	1,49	1,19
	Quercetin CF8	2,60	1,08	1,09	1,3392	1,35	1,55	1,81
EAU	Catéchin CF1	4,89	-0,19	0,35	0,92	1,02	1,06	1,48
	Epicatéchin CF2	4,88	-0,25	0,78	0,89	1,23	1,39	1,50
	Epigallocatechin CF3	4,89	0,45	0,77	0,88	1,22	1,46	1,52
	Galantin CF4	3,64	0,83	1,01	1,14	1,49	1,73	1,87
	Genistein CF5	3,84	0,85	1,03	1,12	1,44	1,62	1,65
	Lutéonin CF6	3,64	-0,25	0,32	0,91	1,04	1,08	1,50
	Mycetin CF7	3,33	0,86	0,99	1,08	1,31	1,51	1,72
	Quercetin CF8	3,59	0,98	1,03	1,33	1,52	1,55	1,72

Le tableau III regroupe les énergies des premiers états singulets et leurs énergies des états triplets qui leur sont inférieures. Tous les dérivés flavonoïdes possèdent des énergies  $E_{\text{T1}}$  inférieures à 0,98eV sauf la molécule Quercetin. Cette molécule possède une énergie  $E_{\text{T1}}$  égale à 1,0756 eV et 0,9819 eV respectivement dans le vide et dans l'eau. Donc cette molécule est capable de produire de l'oxygène singulet dans le vide et dans l'eau par transfert d'énergie. Quant aux autres molécules, elles peuvent



générer l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  à des états autres que l'état T1. Par ailleurs, les CF à l'état triplet T1 peuvent réagir avec l'oxygène  $^3\text{O}_2$  par Transfer d'électrons pour produire un anion radicalaire superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  selon cette équation :



Cette réaction est possible si la somme de  $\text{VIP}_{\text{T1}}$  des CF et l'affinité électronique adiabatique AEA de l'oxygène est négatif. Par ailleurs, l'affinité électronique adiabatique de l'oxygène  $^3\text{O}_2$  est -0,59eV dans le vide et dans l'eau est de -0,31 [11]. Les résultats de l'évaluation de cette somme sont inscrits dans le Tableau IV

**Tableau IV:** Energie des états triplets, différence entre AEA(O2) et VEA et somme AEA et VIPT des dérivées flavonoïdes.

		ET	AEA(O2)-VEA	VIPT1+AEA
VIDE	Catéchin CF1	0,22	-82,65	6,64
	Epicatéchin CF2	0,32	-1,07	6,47
	Epigallocatechin CF3	-0,29	-0,90	7,14
	Galantin CF4	0,77	-0,20	6,22
	Genistein CF5	1,04	-0,60	5,79
	Lutéonin CF6	1,03	-0,34	5,81
	Myncetin CF7	0,53	-0,06	6,07
	Quercetin CF8	1,08	-0,59	-1,93
EAU	Catéchin CF1	-0,19	-3,13	2,37
	Epicatéchin CF2	-0,25	-3,22	2,28
	Epigallocatechin CF3	0,77	-2,94	1,34
	Galantin CF4	0,85	1,85	4,94
	Genistein CF5	1,03	-2,05	1,09
	Lutéonin CF6	-0,25	-1,85	2,30
	Myncetin CF7	0,86	-1,62	0,98
	Quercetin CF8	0,98	-1,83	1,03

Dans le vide, les paramètres théoriques énumérés dans le tableau IV montrent que les composés soumis à cette étude ont tous des sommes de  $\text{VIPT1+AEA}$  positives sauf le quercetin. Par conséquent, l'ion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  pourra être généré par cette voie dans le vide par ce composé. Par contre dans l'eau, cette réaction est impossible pour tous les composés flavonoïdes. Cependant, il existe une autre possibilité de production du radical anionique superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). C'est la réaction de transfert d'électrons entre le radical anionique issu de l'autoionisation et l'oxygène à l'état triplet. Cette réaction peut être représentée par l'équation (7).



Cette réaction est possible si la différence  $\text{AEA(O2)} - \text{VEA}$  est négative. Les valeurs de cette différence sont consignées dans le tableau IV. Au regard de ces valeurs, on peut dire que cette réaction est possible

dans le vide comme dans l'eau pour tous les composés à cause des différences négatives AEA(O<sub>2</sub>) - VEA. L'anion radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) formé peut réagir directement avec différents substrats ou agir comme précurseur d'autres ERO suivant la réaction de Fenton ou par la réaction de Haber-Weiss qui va efficacement amplifier l'activité photosensibilisatrice. Les différentes ERO formées au cours de ces dernières réactions photochimiques (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH) représentent de puissants oxydants pour une grande variété de biomolécules telles que le cholestérol ou les chaînes latérales de certains acides aminés (tryptophane, histidine et méthionine).

## 5. Conclusion

Les propriétés photophysiques et photochimiques telles que les énergies des états triplets les plus bas, les affinités électroniques verticales et les potentiels verticaux d'ionisation, des dérivés flavonoïdes, dans l'eau et dans le vide ont été examinés par la méthode TDDFT au niveau B3LYP/6-31+(d). Les mécanismes de photosensibilité de ces composés dans le cadre de la thérapie photodynamique ont été élucidés par le biais de ces paramètres. Il ressort de cette étude que seul le CF8 (le Quercetin) peut véritablement réagir sur l'ADN à partir de son état cationique ou son état triplet dans le vide comme dans l'eau selon les deux mécanismes. Par ailleurs, les autres CF peuvent générer le radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>). On peut affirmer que le Quercetin est le meilleur photosensibilisateur dans le cadre de la thérapie photodynamique des huit dérivés flavonoïdes étudiés dans ce travail dans le vide et dans l'eau au niveau B3LYP/6-31+G(d). Ce travail n'étant pas exhaustif, nous souhaiterions étendre cette étude à d'autres dérivés flavonoïdes, vérifier l'effet du solvant et du niveau de calcul.

## 5. Bibliographie

- [1] OMS, «<https://gco.iarc.fr/today/data/factsheets/populations/900-world-fact-sheets.pdf>, [En ligne]. [Accès le 10 juin 2020],» Centre international de recherche sur le cancer, 11 01 2021. [En ligne].
- [2] OMS, «<https://gco.iarc.fr/today/data/factsheets/populations/900-world-fact-sheets.pdf>,» Centre international de recherche sur le cancer. [En ligne]. [Accès le 20 01 2022].
- [3] (OMS), [http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/fr/En ligne](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/fr/En%20ligne). [Accès le 20 01 2022].
- [4] K. Bouhadjera, «Diplome de Doctorat d'état,» aboubekrbelkaid, (2005).
- [5] X. Zhao, Z. Zebao, F. Shuai, S. Zhiqiang et C. Dezhao, « A TD-DFT Study on the Photo-Physicochemical Properties of Chrysophanol from Rheum,» *Int. J. Mol. Sci.*, n° 10, pp. 3186-3193, 2009.
- [6] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi et J. Tomasi, «Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. Chem. Phys. Lett.,» vol. 255, pp. 327-335., 1996.
- [7] J. Bruneton, «Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. .,» 3<sup>ème</sup> Edition. Tec & Doc (Ed). Paris, 1999.

- [8] I. Rodica-Mariana, «photodynamic therapy (pdt): a photochemical concept with medical applications,» *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 52, p. 1093–1102, 2007.
- [9] X. Zhao, Z. Zebao, F. Shuai, S. Zhiqiang et C. Dezhan, «A TD-DFT Study on the Photo-Physicochemical Properties of Chrysophanol from Rheum,,» *Int. J. Mol. Sci.*, pp. 3186-3193, 2009.
- [10] K. Oliveira, J. Souza, N. Gobo, F. Assis et T. Brocksom, «Basic Concepts and Applications of Porphyrins, Chlorins and Phthalocyanines as Photosensitizers in Photonic Therapies.,» *Rev Virtual Quim.*, vol. 7, pp. 310-335, 2015.
- [11] W. Ouattara, K. Bamba, A. Thomas, F. Diarrassouba, L. Ouattara, M. Ouattara, K. N'guessan, M. Kone, C. Kodjo et N. Ziao, «Theoretical Studies of Photodynamic Therapy Properties of Azopyridine  $\delta$ -OsCl<sub>2</sub>(Azpy)<sub>2</sub> Complex as a Photosensitizer by a TDDFT Metho.,» *Computational Chemistry* ,, vol. 9, pp. 64-84, 2021.

## D9

### Conception de médicaments anticancéreux par des méthodes de la chimie computationnelle

Soro Doh <sup>\*1</sup>, Bamba Kafoumba<sup>1Sù</sup>, Tuo Nanou Tieba<sup>1</sup>, Konate Bibata<sup>1</sup>, Dembélé G. Stéphane<sup>1</sup>,

N'guessan Kouakou Nobel<sup>1</sup>, Kone Mamadou Guy Richard<sup>1</sup>, Ziao Nahosse<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Unité de Formation et de Recherche Sciences Fondamentales et Appliquées, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire

[\\*doskysoro@gmail.com](mailto:doskysoro@gmail.com)

#### Résumé

La découverte de molécules anticancéreuses actives a un intérêt capital dans la lutte contre les résistances aux médicaments anticancéreux. En effet, le zolinza, un médicament utilisé efficacement contre certains cancers depuis 2006, rencontre dorénavant des résistances. L'objectif de notre étude est de lutter contre ces résistances en concevant de nouveaux médicaments très actifs dérivant du zolinza. Pour y parvenir, nous avons mené une étude de docking moléculaire qui reste une technique efficace en chimie théorique dans la conception de nouveaux médicaments. Dans le prolongement des travaux menés au sein de notre laboratoire sur la conception de nouvelles molécules inhibitrices d'histones désacétylases tels HDAC1 et HDAC7, deux candidats-médicaments ont été sélectionnés après un test in-silico à l'aide du logiciel Discovery Studio. Il en résulte que ces dérivés sont plus actifs que le zolinza avec des activités inhibitrices (0,28  $\mu\text{M}$  et 0.64  $\mu\text{M}$ ) 15 à 34 fois supérieures à celle du zolinza (9,58  $\mu\text{M}$ ) sur HDAC1 et HDAC7. De plus, ces deux candidats-médicaments présentent une bonne affinité avec des protéines prouvant leur efficacité. Cette démarche peut être suivie pour concevoir de nouveaux médicaments dans la lutte contre différents types de maladies dont les structures cristallines des protéines sont connues.

Mots-clés : Docking; HDAC; in-silico; Zolinza

#### Abstract

The discovery of active anticancer molecules is of capital interest in the fight against resistance to anticancer drugs. Indeed, zolinza, a drug used effectively against certain cancers since 2006, is now meeting with resistance. The objective of our study is to fight against these resistances by designing new highly active drugs derived from zolinza. To achieve this, we conducted a molecular docking study which remains an effective technique in theoretical chemistry in the design of new drugs. As an extension of the work carried out in our laboratory on the design of new molecules that inhibit histone deacetylases such as HDAC1 and HDAC7, two drug candidates were selected after an in-silico test using the Discovery Studio software. As a result, these derivatives are more active than zolinza with

inhibitory activities (0.28  $\mu\text{M}$  and 0.64  $\mu\text{M}$ ) 15 to 34 times greater than that of zolinza (9.58  $\mu\text{M}$ ) on HDAC1 and HDAC7. In addition, these two drug candidates have good affinity with proteins proving their effectiveness. This approach can be followed to design new drugs in the fight against different types of diseases whose crystal structures of proteins are known.

Mots-clés : Docking; HDAC; in-silico, Zolinza;

## 1. Introduction

La thérapie épigénétique utilisant des inhibiteurs d'histone désacétylase (iHDAC) s'est révélée prometteuse lors des essais cliniques pour le traitement des tumeurs malignes chez l'homme [1]. Le « SuberoylAnilide Hydroxamic Acid » (SAHA) encore appelé zolinza a été approuvé par la Food and Drug Administration (FDA) pour le traitement du lymphome cutané à cellules T et de nombreux autres iHDAC font actuellement l'objet d'essais cliniques [2]. Le zolinza agit spécifiquement dans les cellules cancéreuses pour initier l'apoptose en modifiant l'expression des gènes impliqués dans les voies de transduction du signal d'apoptose ou la modulation du cycle cellulaire [3]. Cet inhibiteur a subi au préalable une évaluation lors de multiples essais cliniques [4]. Il inhibe l'activité des histones désacétylases HDAC, induisant de ce fait l'accumulation d'acétylation des histones ainsi que de protéines non histoniques. Il bloque la prolifération des cellules en culture et permet d'inhiber la croissance tumorale chez différents modèles animaux. Le zolinza est un inhibiteur oral concurrentiel à large spectre des HDAC de classe I (1, 2, 3 et 4), II (6,8) et selon certains auteurs de classe IV. De même que les autres iHDAC en développement clinique, le vorinostat n'inhibe pas les HDAC appartenant à la classe III. Des études de cristallographie aux rayons X ont permis de montrer que le vorinostat inhibe l'activité des HDAC par son insertion dans la poche contenant le site catalytique de l'enzyme [5]. Sa complexation au zinc est vraisemblablement une des raisons pour laquelle il inhibe les HDAC de classes I, II et IV (dépendantes de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ ) et non ceux de la classe III (dépendante de  $\text{NAD}^+$ ) [6]. Ce constat est le même avec la plupart des iHDAC hydroxamiques [6].

Vu la résistance de certaines cellules cancéreuses face aux zolinza, il nous semble urgent de concevoir d'autres molécules dérivées du zolinza encore plus efficaces.

Dans ce travail nous nous intéressons à la conception théorique de médicaments inhibant l'action des histones via les outils informatiques. Dès lors, un champ de recherche fantastique a donc été ouvert sur de nombreux mécanismes moléculaires restant explorer. Les progrès récents dans la compréhension des phénomènes épigénétiques nous permettent déjà d'envisager des approches plus rationnelles, en particulier dans la modélisation moléculaire des agents ciblant les modifications épigénétiques.

## 2. Matériel et méthodes

Le docking est une analyse informatisée qui prédit l'affinité de liaison des nouvelles entités chimiques avec un récepteur particulier [7]. Cette méthode fusionne la biologie moléculaire, la biotechnologie, la bio-informatique, les mathématiques, la chimie et l'informatique afin d'accroître le pouvoir prédictif des

logiciels d'amarrage [8]. De nos jours, le processus de développement des médicaments est long et très coûteux. Cependant, la résistance des microbes aux médicaments approuvés nécessite d'accélérer le processus de développement des médicaments. Afin d'économiser du temps et de l'argent sur le processus de découverte de médicaments, les études d'amarrage sont beaucoup utilisées pour prédire l'interaction entre les molécules conçus et certains récepteurs [9]. Sur la base de la règle de cinq de Lipinski, ces méthodes peuvent également prédire la solubilité et la perméabilité dans la découverte du médicament et certaines interactions du médicament avec une enzyme métabolique particulière [10]. Cette approche peut permettre de mieux comprendre la complexité des systèmes vivants. Diverses approches d'amarrage sont actuellement disponibles pour prédire l'interaction des molécules contre des récepteurs particuliers [11]. Il faut noter que la méthode d'amarrage doit être adaptée d'un type de prédiction à un autre en fonction du besoin [12]. Les outils d'amarrage peuvent être très efficaces pour évaluer l'efficacité et la sécurité des molécules s'ils sont utilisés convenablement. Cependant, il est nécessaire de comprendre les forces, les limites, le champ d'application et l'interprétation de la méthode choisi pour garantir une application précise et efficace des modèles. Dans cette partie, nous avons essayé de mettre en évidence l'importance des méthodes de docking, en particulier dans le domaine de la chimie du vivant.

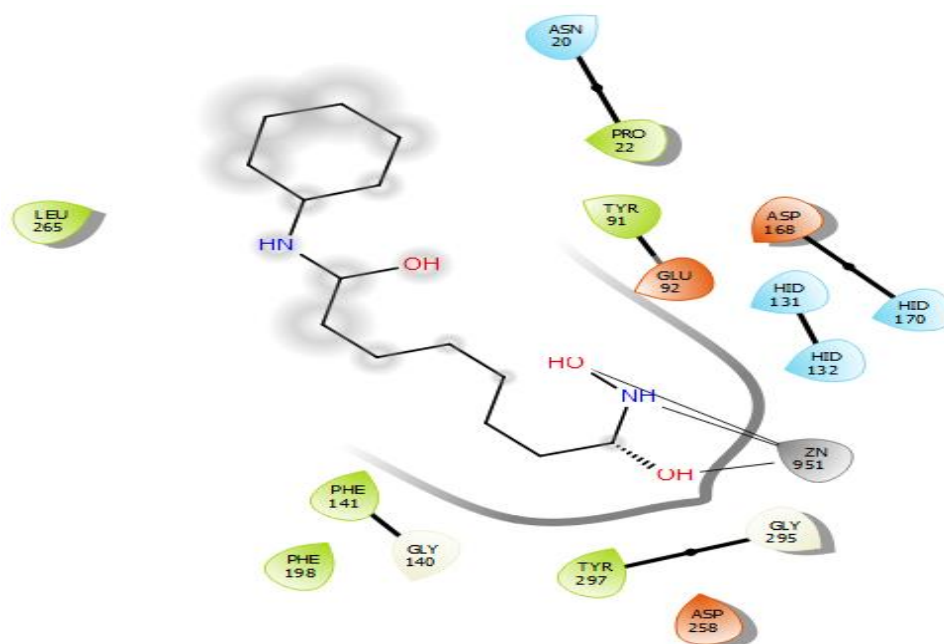
### **Sélection et préparation du ligand**

La structure des ligands a été modélisée grâce à l'interface graphique GaussView 05 puis optimisée à l'aide de Gaussian 09 et enfin représentée à l'aide du logiciel Chemdraw. Le ligand peut aussi être téléchargé à partir d'une bibliothèque de chimie ou d'une base de données. Cependant, toutes ces structures, une fois obtenues en ligne ou pas, doivent subir une minimisation d'énergie avant de passer à l'étape d'un Docking réussi [13]. Si la protéine et le ligand sont bien préparés, la formation du complexe ligand-protéine peut être effectuée sans grandes difficultés.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Interactions avec ligand endogène**

Afin de réaliser le docking moléculaire, nous nous sommes assurés de la présence effective de l'inhibiteur dans le site actif de l'enzyme à l'aide du logiciel Discovery. La **figure 1** présente le SAHA dans le site actif de l'homologue d'HDAC1 étudié. Tous les ligands ont donc été construits à partir du SAHA afin de conserver la même orientation que celui-ci. Cette étude a été menée dans le but de proposer un pharmacophore (PH4) pour les nouveaux inhibiteurs d'HDAC.



**Figure 1:** Diagramme d'interaction du SAHA dans le site actif de l'enzyme

Les trois hétéroatomes du groupe de liaison au zinc présentent toutes des possibilités de fixation au zinc situé dans le site actif de la protéine au vu de l'analyse des interactions sur la figure 1. Cependant, l'étude précédente sur la réactivité locale dans cette famille de molécules a classé ces atomes parmi les plus disponibles lors d'une attaque électrophile. En effet, l'étude sur la réactivité locale lors de travaux antérieurs a montré que l'oxygène  $O_{SP3}$  présentait la plus grande disponibilité à se lier au cation  $Zn^{2+}$ . L'analyse de la figure 1 vient donc confirmer cette étude.

### 3.2. Modélisation du pharmacophore

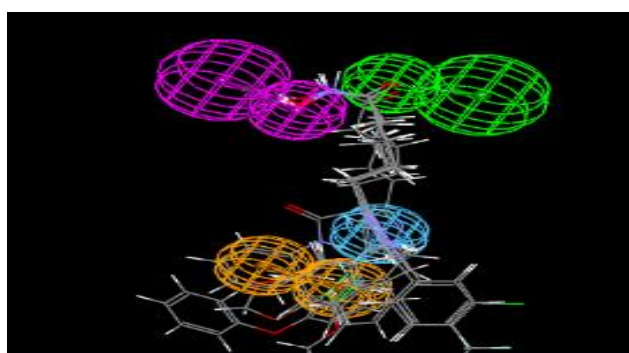
Une approche efficace dans la conception virtuelle de composés est le système automatisé de 3D QSAR Pharmacophore Generation, qu'un grand nombre d'applications réussies en chimie thérapeutique ont été clairement démontré [14]. À l'aide du logiciel Discovery, nous avons produit 10 hypothèses de pharmacophores dont les caractéristiques sont illustrées dans le tableau I.

**Tableau I :** Paramètres de sortie de 10 hypothèses PH4 générées pour les inhibiteurs.

Hypothèses	RMSD	R <sup>2</sup>	Coût total
HYPO 1	1,1851	0,9850	34,1883
HYPO 2	1,5197	0,9749	36,6311
HYPO 3	1,5080	0,9753	36,6973
HYPO 4	1,5734	0,9730	37,2936
HYPO 5	1,6303	0,9710	38,1223
HYPO 6	1,6569	0,9700	38,1643
HYPO 7	1,6226	0,9713	38,4670
HYPO 8	1,6343	0,9709	39,8472
HYPO 9	1,6842	0,9693	40,1142

HYPO 10	1,6554	0,9702	40,2080
Fixed Cost	0,0000	1,0000	27,1584
Null Hypo	6,8192	0,0000	200,1650

La figure 2 ci-dessous donne le pharmacophore obtenu de l'hypothèse 2 et est représenté par quatre sphères. Les ligands non seulement se superposent les uns sur les autres (figure 2) mais aussi épousent toutes les sphères du pharmacophore proposé par l'hypothèse 2. Un cycle aromatique (orange), une sphère de donneur d'hydrogène (violet), d'accepteur d'hydrogène (vert) et une zone hydrophobe (bleu) caractérisent le pharmacophore des composés qui devraient inhiber le HDAC7 comme le montre la figure2. En théorie, les médicaments qui provoquent une réponse concernant l'activité d'un organisme sur un récepteur donné devraient posséder le même pharmacophore.



**Figure 2 :** Superposition des ligands à l'intérieur des sphères du PH4.

L'analyse des résultats d'hypothèses révèle que l'hypothèse 1 émise possède les meilleures caractéristiques statistiques selon le tableau I. Cependant, l'hypothèse2 (Hypo2) a été retenue car les structures des ligands s'y superposent mieux lors d'un test essai par rapport aux autres hypothèses. La figure 2 ci-dessous donne le pharmacophore obtenu de l'hypothèse 2 et est représenté par quatre sphères. Les ligands non seulement se superposent les uns sur les autres (figure 2) mais aussi épousent toutes les sphères du pharmacophore proposé par l'hypothèse 2. Un cycle aromatique (orange), une sphère de donneur d'hydrogène (violet), d'accepteur d'hydrogène (vert) et une zone hydrophobe (bleu) caractérisent le pharmacophore des composés qui devraient inhiber le HDAC comme le montre la figure 2. En théorie, les médicaments qui provoquent une réponse concernant l'activité d'un organisme sur un récepteur donné devraient posséder le même pharmacophore.

#### 4. Conclusion

Ce travail a eu pour objectif principal de proposer de nouvelles molécules à partir de descripteurs permettant de prédire les activités biologiques des acides hydroxamiques selon un modèle RQSA. Nous avons d'une part étudié ces composés de façon isolés et d'autre part leur interaction dans deux types d'histones désacétylases (HDAC). Pour l'HDAC 1, 31 composés ayant des activités variées ont aidé à élaborer le modèle RQSA tandis que pour l'HDAC 7, 19 composés ont permis l'étude RQSA.



Afin de mener à bien l'étude de ces composés sans interaction avec l'enzyme, les méthodes de la chimie quantique nous ont été d'un apport considérable. Les calculs ont été lancés au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d,p). Il en ressort de l'analyse des cartes de potentiel électrostatique, des valeurs fortement négatives autour de la fonction acide du zolinza(-COONH) faisant de cette fonction la zone la plus riche en électrons.

En ce qui concerne l'étude de ces composés en interaction avec les enzymes, un amarrage moléculaire a été effectué en recherchant les conformations optimales des ligands pour le calcul des énergies de fixation au sein des protéines afin de générer les meilleurs pharmacophores.

Selon les hypothèses retenues pour l'élaboration d'inhibiteurs d'HDAC1, le meilleur pharmacophore comporte trois caractéristiques pharmacophores, dont un donneur de liaison hydrogène et deux caractéristiques hydrophobes. Tandis que pour le pharmacophore des iHDAC7, nous avons quatre caractéristiques dont une partie hydrophobe, un donneur de liaison hydrogène, un cycle aromatique et un accepteur d'hydrogène. À la suite de ces travaux, des modèles RQSA ont été établis pour chaque HDAC.

Des perspectives pour la suite de ces travaux traiteront sur :

- L'étude des complexes ligands-métal.
- La synthèse de nouveaux inhibiteurs aux activités améliorées.
- L'étude de la cytotoxicité des molécules.

### Références bibliographiques

- [1] M. A. Dawson and T. Kouzarides, "Cancer Epigenetics: From Mechanism to Therapy," *Cell*, vol. 150, no. 1, pp. 12–27, 2012.
- [2] A. Sato, Y. Saito, K. Sugiyama, N. Sakasegawa, T. Muramatsu, S. Fukuda, M. Yoneya, M. Kimura and H. Saito, "Suppressive effect of the histone deacetylase inhibitor suberoylanilide hydroxamic acid (SAHA) on hepatitis C virus replication," *J. Cell. Biochem.*, vol. 114, no. 9, pp. 1987–1996, 2013.
- [3] A. Grabarska and J.J. Luszczki, "Histone Deacetylase Inhibitor SAHA as Potential Targeted Therapy Agent for Larynx Cancer Cells," *J. Cancer*, vol. 8, no. 1, pp. 19–28, 2017.
- [4] A. Min, S. Im, D. Kim, S. Song, H. Kim, K. Lee, T. Kim, S. Han, D. Oh and J. Bang, "Histone deacetylase inhibitor, suberoylanilide hydroxamic acid (SAHA), enhances anti-tumor effects of the poly (ADP-ribose) polymerase (PARP) inhibitor olaparib in triple-negative breast cancer cells.," *Breast Cancer Res.*, vol. 17, p. 33, 2015.

- [5] N. Finnin, M.S. Donigian and J.R. Pavletich, “CRYSTAL STRUCTURE OF AN HDAC HOMOLOG COMPLEXED WITH SAHA,” Full wwPDB X-ray Struct. Valid. Rep., vol. 2, pp. 1–16, 2017.
- [6] V. M. Richon, “Cancer biology: mechanism of antitumour action of vorinostat (suberoylanilide hydroxamic acid), a novel histone deacetylase inhibitor,” *Br. J. Cancer*, vol. 95, no. S1, pp. S2–S6, 2006.
- [7] D. B. Kitchen, H. Decornez, J. R. Furr and J. Bajorath, “Docking and scoring in virtual screening for drug discovery: methods and applications,” *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 3, no. 11, pp. 935–949, 2004.
- [8] H. Raunio, “In silico toxicology - non-testing methods.,” *Front. Pharmacol.*, vol. 2, p. 33, 2011.
- [9] S. P. Leelananda and S. Lindert, “Computational methods in drug discovery.,” *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 2694–2718, 2016.
- [10] P. J. Lipinski, C. A. Lombardo, F. Dominy and B.W. Feeney, “Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development setting,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 23, no. August 2014, pp. 3–25, 1997.
- [11] E. Glaab, “Building a virtual ligand screening pipeline using free software: a survey.,” *Brief. Bioinform.*, vol. 17, no. 2, pp. 352–66, 2016.
- [12] R. A. Friesner, J. L. Banks, R. Murphy, T. Halgren and P. Shenkin, “Glide: A New Approach for Rapid, Accurate Docking and Scoring. 1. Method and Assessment of Docking Accuracy,” *J. Med. Chem.*, vol. 47, no. 7, pp. 1739–1749, 2004.
- [13] A. Andricopulo, R. Guido and G. Oliva, “Virtual Screening and Its Integration with Modern Drug Design Technologies,” *Curr. Med. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 37–46, 2008.
- [14] Y. Kily, H. Fagnidi, B. Toi, E. Megnassan, and V. Frecer, “In silico design of Plasmodium falciparum cysteine protease falcipain 2 inhibitors with favorable pharmacokinetic profile,” *J. Anal. Pharm. Res. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 298–309, 2018.

## **Etude de quelques propriétés des pesticides organochlorés en fonction du nombre d'atomes de chlore**

**MASSAPIHANHORO Ouattara Pierre, \*Kafoumba BAMBA, Lamoussa OUATTARA, OUATTARA Wawohinlin Patrice, DIARRASSOUBA Fatogoma, N'GUESSAN Kouakou Nobel, Ahissan Donatien EHOUMAN et Nahossé ZIAO**

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua,*

*B.P. 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire, Correspondance, courriel : [Kafoumba2001@yahoo.fr](mailto:Kafoumba2001@yahoo.fr)*

### **Résumé**

Afin de proposer une méthode de recyclage des pesticides organochlorés obsolètes et proposer des pesticides moins dangereux conformément au quatrième principe de la chimie verte, nous avons proposé précédemment des modèles QSAR et QSPR. Afin de faciliter l'interprétation de ces modèles, nous avons réalisé ce présent travail. Nous avons optimisé et calculé les fréquences de 12 congénères du chlorobenzène au niveau  $B3LYP/6-311++G(d,p)$ . Ensuite, nous avons déterminé les descripteurs qui interviennent dans ces modèles. L'évolution de ces descripteurs en fonction du nombre d'atomes de chlore a permis de constater que ces descripteurs évoluent en fonction de ce dernier. L'entropie, la capacité calorifique à volume constant, la polarisabilité, la densité et la lipophilie évoluent dans le même sens que le nombre d'atomes de chlore. Alors que l'énergie du point zéro et le pourcentage d'hydrogène évoluent en sens contraire. Cette étude a permis d'interpréter les modèles QSAR et QSPR en fonction du nombre d'atomes de chlore. Ainsi, la toxicité et le facteur de bioconcentration des composés organochlorés augmentent lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente. Une diminution du nombre d'atomes de chlore sur chacune des molécules de pesticides interdits permettra de réduire leurs toxicités et leurs facteurs de bioconcentration.

**Mots clés : Etude SAR ; étude prédictive ; pesticides organochlorés**

### **Abstract**

In order to propose a recycling method for obsolete organochlorine pesticides and propose less hazardous pesticides in accordance with the fourth principle of green chemistry, we have previously proposed QSAR and QSPR models. In order to facilitate the interpretation of these models, we carried out this present work. We have optimized and calculated the frequencies of 12 chlorobenzene congeners at the  $B3LYP/6-311++(d,p)$  level. Then, we determined the descriptors involved in these models. The evolution of these descriptors according to the number of chlorine atoms has shown that these descriptors evolve according to the latter. Entropy, constant volume heat capacity, polarizability, density and lipophilicity evolve in the same direction as the number of chlorine atoms. While the zero point energy and the percentage of hydrogen evolve in opposite directions. This study made it possible to

interpret the QSAR and QSPR models according to the number of chlorine atoms. Thus, the toxicity and the bioconcentration factor of organochlorine compounds increase when the number of chlorine atoms increases. Reducing the number of chlorine atoms on each of the banned pesticide molecules will reduce their toxicities and their bioconcentration factors.

**Keywords: SAR study; predictive study; organochlorine pesticides**

## **1. Introduction**

Les pesticides organochlorés constituent la première famille des pesticides de synthèse. De ce fait, ces composés ont largement été utilisés aussi bien dans le domaine agricole que sanitaire [1 ;2]. Leur efficacité n'est plus à démontrer [3-5]. Malheureusement, ces pesticides ont été interdits à cause des effets nocifs liés à leur utilisation. En effet, il a été montré que ces composés sont très persistants dans l'environnement [6 -8], les produits laitiers [9-11], les produits agricoles et les produits aquatiques [12-15]. Cette persistance est essentiellement due au fait qu'ils présentent des facteurs de bioconcentration élevés [16-19]. Ce facteur leur confère donc la propriété de s'accumuler dans l'environnement et dans les tissus adipeux. Face à cette situation, certains de ces pesticides (les plus efficaces) ont connu des restrictions d'utilisation dans plusieurs pays à partir des années 1970. Ce qui a abouti à leur interdiction à l'échelle mondiale lors de la Conférence de Stockholm en mai 2001. Deux problèmes majeurs sont liés à l'interdiction de ces composés.

Premièrement, aucun pesticide efficace n'a été proposé en remplacement de certains d'entre eux ; c'est le cas du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) dans la lutte contre le moustique ;

Deuxièmement, cette interdiction a engendré des stocks de pesticides, qui sont devenus obsolètes de nos jours. Les dangers liés à ces pesticides obsolètes sont aussi graves que ceux liés à leur utilisation. Car ces produits sont stockés et ne peuvent ni être légalement utilisés, ni être éliminés. En effet, le seul moyen efficace d'élimination de ces composés demeure l'incinération à haute température. Cette méthode qui consiste à incinérer ces produits indésirables dans des fours adaptés et fortes températures reste inaccessible aux pays en développement à cause du coût très élevé.

Que faire donc de ces produits ?

Pour répondre à cette question, nous avons décidé de proposer une stratégie de gestion. Elle a pour but de mettre en place un mécanisme qui permettra de recycler ces déchets de pesticides. Elle consiste à proposer par des méthodes de la chimie quantique, des molécules issues de celles interdites mais présentant des propriétés plus intéressantes que ces dernières. Dans le cadre de ces travaux, nous avons proposé un modèle QSAR et un modèle QSPR permettant de prédire respectivement la toxicité ( $DL_{50}$ ) [20] et le facteur de bioconcentration ( $BCF$ ) [21] pour les composés ayant au moins une liaison *carbone-chlore* ( $C-Cl$ ). Cependant, ces équations renferment des descripteurs dont l'interprétation est parfois difficile. Afin de remédier à ce problème, nous avons entrepris ce travail qui consiste à interpréter

l'évolution des différents descripteurs intervenant dans les modèles QSAR et QSPR en fonction du nombre d'atomes de chlore. Le nombre d'atomes de chlore constitue le descripteur le plus facilement modifiable. Ramener donc l'évolution de ces descripteurs en fonction du nombre d'atomes de chlore rendra plus aisé l'interprétation des différentes équations. Nous rappelons que ce travail est une étude des Relations Structure- Activité (SAR) non quantitative.

## 1.1. Descripteurs intervenant dans les modèles QSAR et QSPR

### 1.1.1. Descripteurs intervenant dans le modèle QSAR

Dans le but de proposer une méthode de prédiction de la toxicité des pesticides organochlorés, nous avons utilisé un ensemble de 73 molécules dont 50 pour établir le modèle et 23 pour sa validation. Le modèle établi est le suivant [20]:

$$\log LC_{50} = 3,72 - 0,14 * \log P - 0,29 * \alpha + 3,17. 10^{-2} * S - 5,70. 10^{-4} * ZPE - 0,36 * N_{Cl} \quad (1)$$

Cette équation est fonction des cinq descripteurs suivants : la lipophilie ( $\log P$ ), la polarisabilité ( $\alpha$ ), l'entropie ( $S$ ), l'énergie du point zéro ( $ZPE$ ) et le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ).

### 1.1.2. Descripteurs intervenant dans le modèle QSPR

Ce modèle qui permet de prédire le facteur de bioconcentration des pesticides organochlorés est proposé à l'équation 2 [21]. Elle a été obtenue en utilisant 20 molécules pour établir le modèle et 10 molécules pour sa validation.

$$BCF = 7,3549 + 7,5096. 10^{-2} * C_v - 0,6988 * \%H - 5,655 * d + 0,7989 * \log P \quad (2)$$

Ce modèle est une fonction dépendante des descripteurs tels que la capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ), le pourcentage ( $\%H$ ), la densité ( $d$ ) et de la lipophilie ( $\log P$ ).

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel

Le matériel est constitué essentiellement d'un ordinateur bureau HP dual core qui a permis l'optimisation et le calcul des fréquences des différentes molécules et des logiciels tels que :

- GAUSSIAN 03 avec son interface graphique GAUSSVIEW 3.0 [22] : GAUSSVIEW 3.0 a permis de modéliser et de visualiser les structures 3D des molécules tandis GAUSSIAN 03 a permis d'optimiser la géométrie puis d'effectuer les calculs de fréquences. Grâce à ce logiciel, l'on a pu calculer les descripteurs quantiques.
- Le logiciel ACD/CHEMSKETCH [23] : a permis d'obtenir les valeurs des descripteurs physicochimiques utilisés et de représenter les structures 2D des molécules.

- Le logiciel EXCEL 2013 [24] : ce logiciel a permis de représenter les différents graphes contenus dans cet article.

## 2.2. Méthodes

La méthodologie a consisté d'abord à optimiser 12 molécules organochlorés ayant en commun le noyau benzénique. L'optimisation et le calcul de fréquence ont été faits au niveau  $B3LYP/6-311++G(d,p)$ . Ensuite, nous avons déterminé les différents descripteurs intervenant dans les équations QSAR et QSPR. Ces descripteurs sont : la lipophilie ( $\log P$ ), la polarisabilité ( $\alpha$ ), l'entropie ( $S$ ), l'énergie du point zéro ( $ZPE$ ), le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ), la capacité calorifique à volume constant ( $C_V$ ), le pourcentage ( $\%H$ ) et la densité ( $d$ ). Enfin, une évolution comparée des descripteurs et du nombre d'atomes de chlore a été réalisée.

Selon Vessereau [25], compte tenu des faibles valeurs de la polarisabilité (de l'ordre de  $10^{-24}$ ), l'on fera fi de cette puissance afin d'avoir le même ordre de grandeur que les autres descripteurs dans les calculs pour la suite.

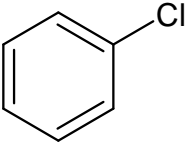
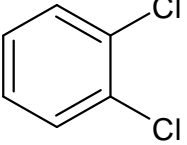
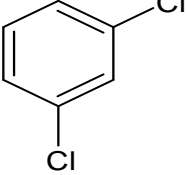
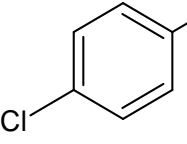
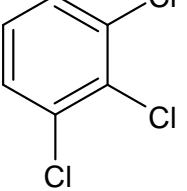
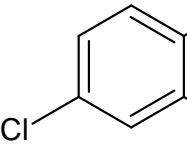
## 3. Résultats et discussion

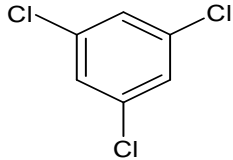
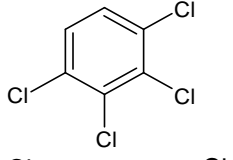
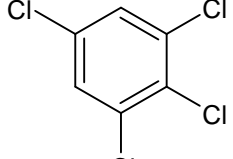
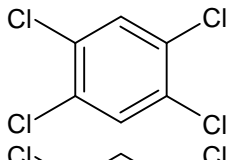
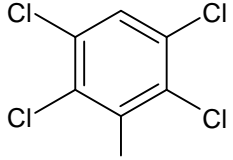
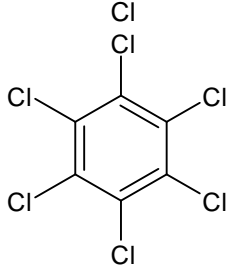
### 3.1. Résultats

Les valeurs des descripteurs calculés sont consignées dans le tableau 1.

Afin de vérifier l'évolution de ces descripteurs nous avons procédé à des représentations graphiques.

**Tableau 1** : Table des différentes valeurs des descripteurs calculés

N°	MOLECULE	STRUCTURES	$N_{Cl}$	ZPE (Ha)	S (Cal/Mol-K)	$C_v$ (Cal/Mol-K)	$\alpha \cdot 10^{-24}$ Cm <sup>3</sup>	%H	d (g/cm <sup>3</sup> )	LogP
1	Chlorobenzène		1,00	-691,84	74,90	21,06	12,34	4,48	1,11	2,81
2	1,2-dichlorobenzène		2,00	-1151,47	81,79	24,79	14,28	2,74	1,30	3,28
3	1,3-dichlorobenzène		2,00	-1151,47	82,08	24,90	14,28	2,74	1,30	3,42
4	1,4-dichlorobenzène		2,00	-1151,47	83,47	24,88	14,28	2,74	1,30	3,34
5	1,2,3-trichlorobenzène		3,00	-1611,10	88,63	28,57	16,22	1,67	1,45	3,77
6	1,2,4-trichlorobenzène		3,00	-1611,10	90,35	28,63	16,22	1,67	1,45	3,82

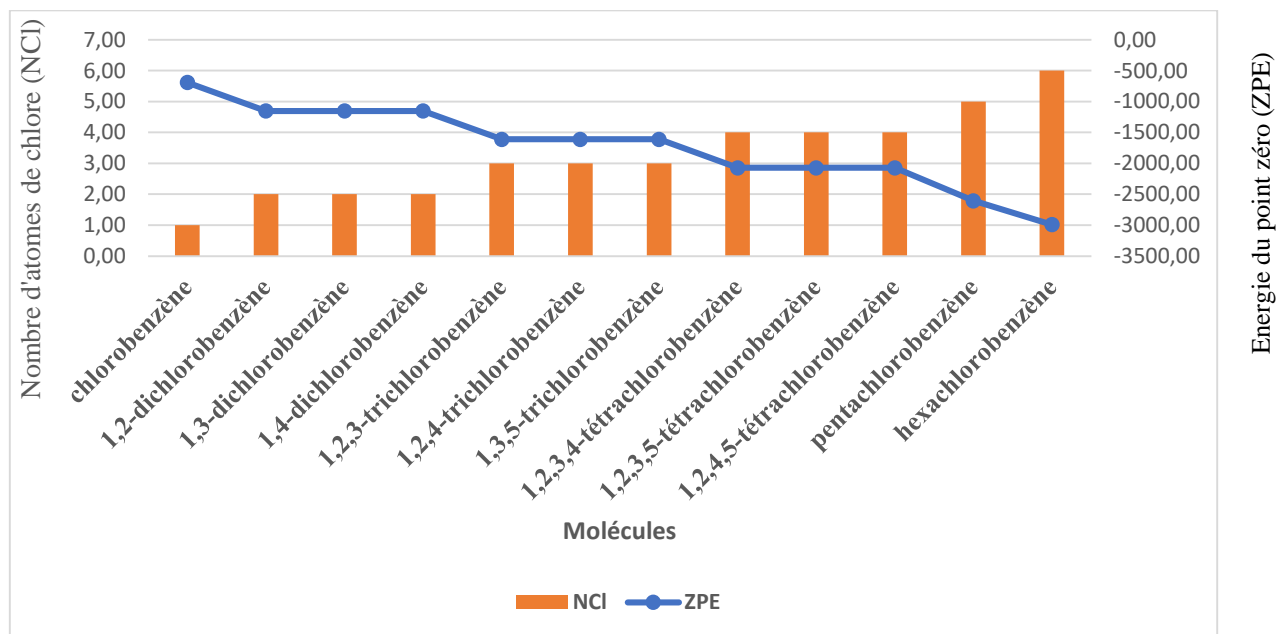
7	1,3,5-trichlorobenzène		3,00	-1611,10	87,05	28,75	16,22	1,67	1,45	4,04
8	1,2,3,4-tétrachlorobenzène		4,00	-2070,72	95,44	32,29	18,16	0,93	1,57	4,18
9	1,2,3,5-tétrachlorobenzène		4,00	-2070,73	95,79	32,42	18,16	0,93	1,57	4,31
10	1,2,4,5-tétrachlorobenzène		4,00	-2070,73	94,46	32,36	18,16	0,93	1,57	4,23
11	Pentachlorobenzène		5,00	-2605,59	108,66	40,72	20,85	0,38	1,80	4,78
12	Hexachlorobenzène		6,00	-2989,97	105,26	39,98	22,05	0,00	1,77	4,89

**S** : entropie ; **C<sub>v</sub>** : capacité calorifique à volume constant; **ZPE** : énergie du point zéro ; **N<sub>Cl</sub>** : nombre d'atomes de chlore ; **%H**:pourcentage d'hydrogène; **d** : densité; **α**: polarisabilité ; **logP**: lipophilie



### 3.1.1. Evolution comparée énergie du point zéro-nombre d'atomes de chlore ( $ZPE - N_{Cl}$ )

L'évolution d'une part de l'énergie du point zéro ( $ZPE$ ) et d'autre part du nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) montre que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) entraîne une diminution de l'énergie du point zéro ( $ZPE$ ) (Voir figure 1).



**Figure 1** : Evolution comparée énergie du point zéro-nombre d'atomes de chlore ( $ZPE - N_{Cl}$ )

### 3.1.2. Evolution comparée entropie-nombre d'atomes de chlore ( $S - N_{Cl}$ )

L'observation de la figure 2 montre que le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) et l'entropie ( $S$ ) évoluent dans le même sens. C'est-à-dire l'augmentation du nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) entraîne une augmentation de l'entropie ( $S$ ).

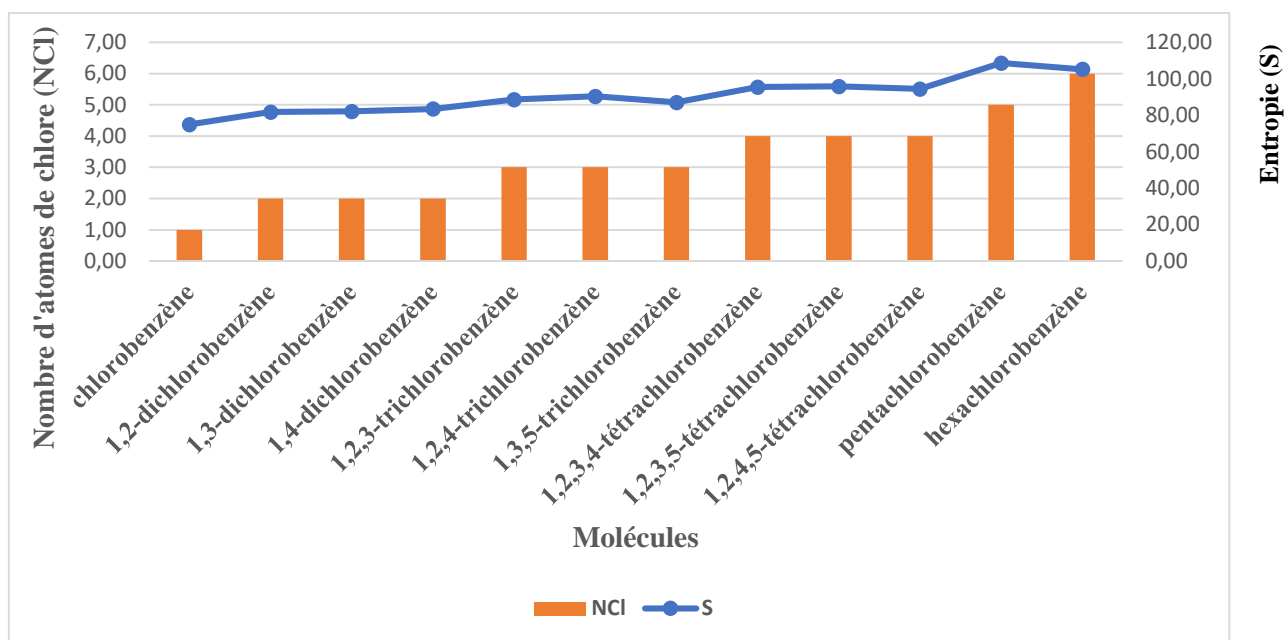


Figure 2 : Evolution comparée entropie-nombre d'atomes de chlore (S – N<sub>Cl</sub>)

### 3.1.3. Evolution comparée capacité calorifique à volume constant-nombre d'atomes de chlore (C<sub>V</sub> – N<sub>Cl</sub>)

L'observation de la figure 3 permet de constater que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore (N<sub>Cl</sub>) se traduit par une augmentation de la capacité calorifique à volume constant (C<sub>V</sub>).

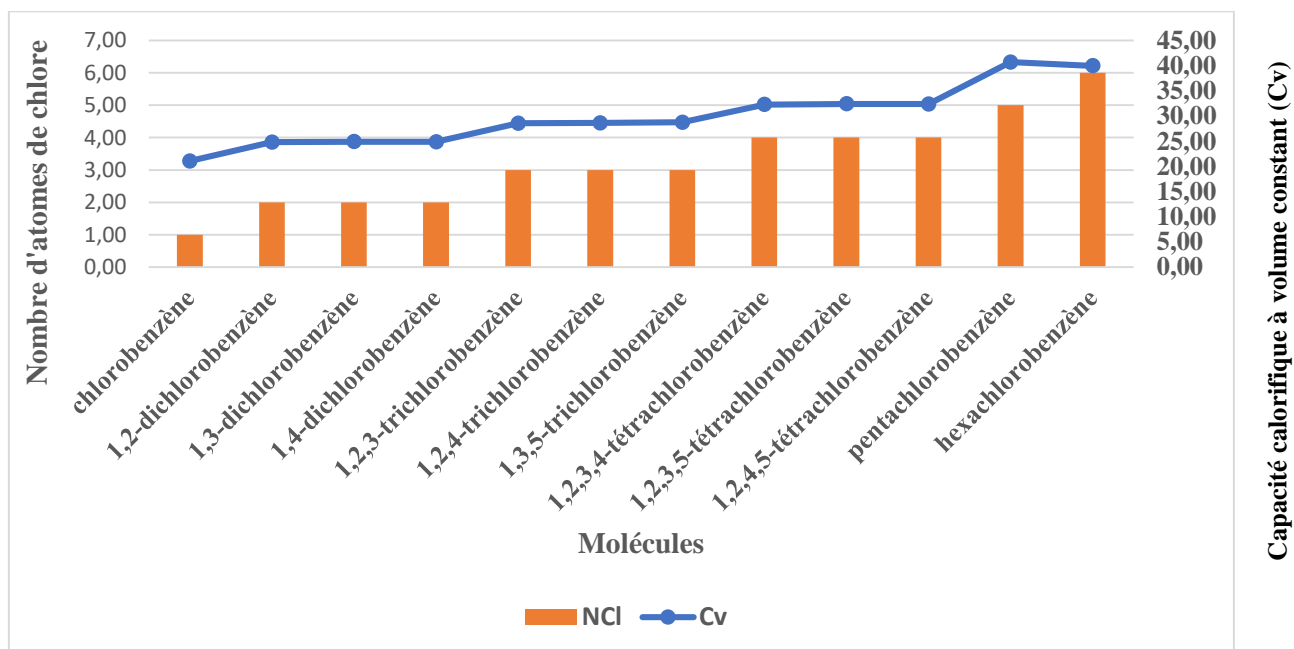
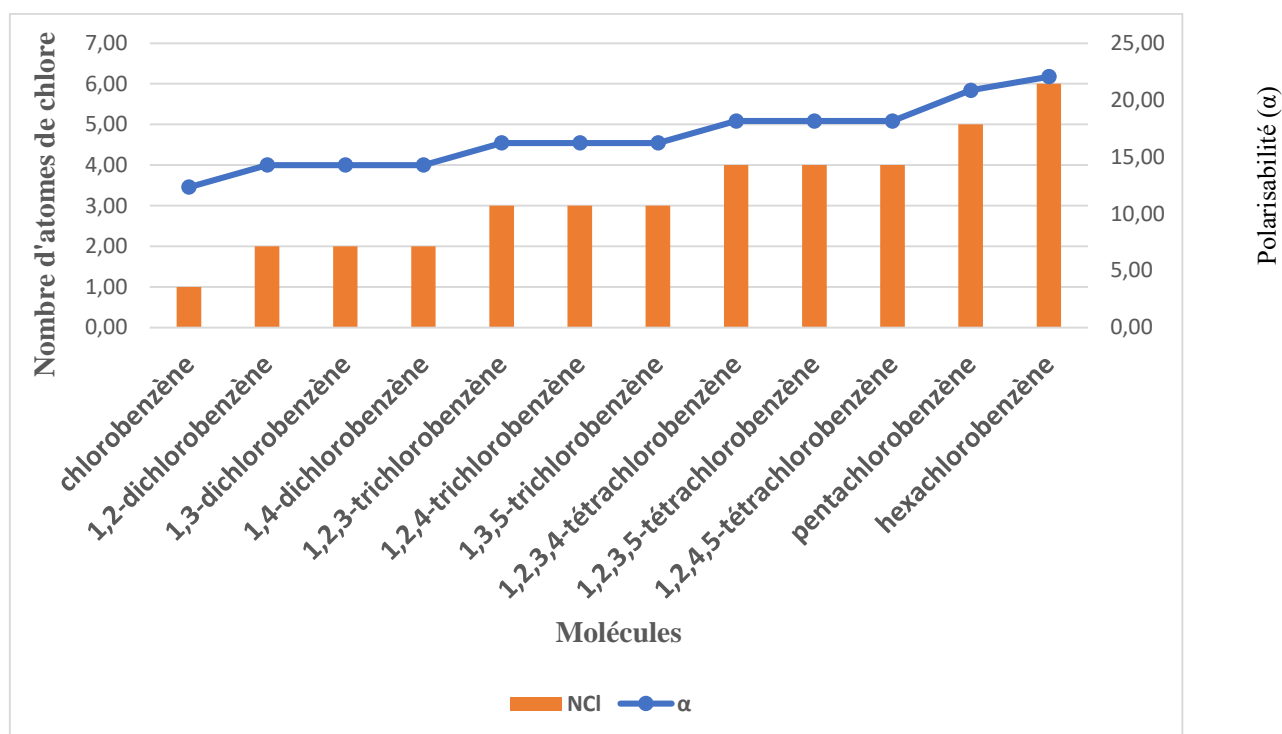


Figure 3 : Evolution comparée capacité calorifique à volume constant-nombre d'atomes de chlore (C<sub>V</sub>-N<sub>Cl</sub>)

### 3.1.4. Evolution comparée polarisabilité-nombre d'atomes de chlore (α – N<sub>Cl</sub>)

L'évolution comparée entre le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) et la polarisabilité ( $\alpha$ ) révèle que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore entraîne également une augmentation de la polarisabilité. (Voir figure 4)



**Figure 4** : Evolution comparée polarisabilité-nombre d'atomes de chlore ( $\alpha - N_{Cl}$ )

### 3.1.5. Evolution comparée pourcentage d'hydrogène-nombre d'atomes de chlore ( $\%H - N_{Cl}$ )

L'évolution comparée entre le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) et le pourcentage d'hydrogène ( $\%H$ ) révèle que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore entraîne une diminution du pourcentage d'hydrogène (Voir figure 5).

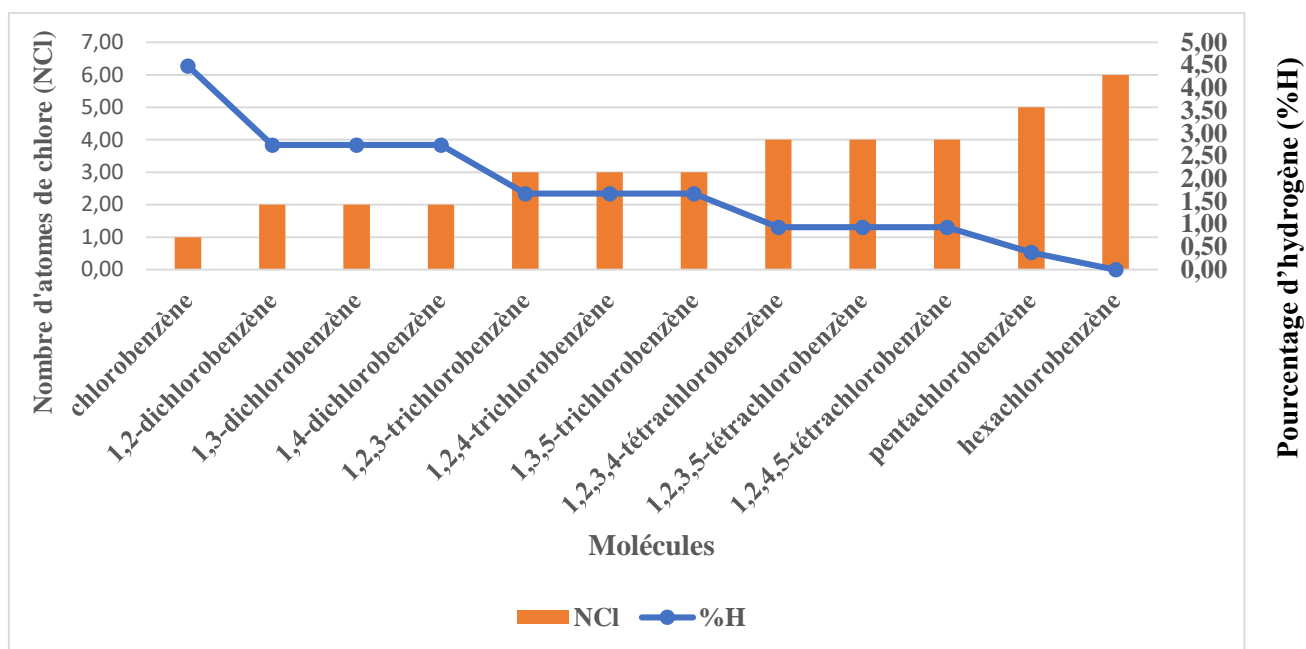


Figure 5 : Evolution comparée pourcentage d'hydrogène-nombre d'atomes de chlore (%H – N<sub>Cl</sub>)

### 3.1.6. Evolution comparée densité-nombre d'atomes de chlore ( $d - N_{Cl}$ )

L'évolution comparée entre le nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) et la densité ( $d$ ) permet de constater que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore entraîne une augmentation de la densité (Voir figure 6).

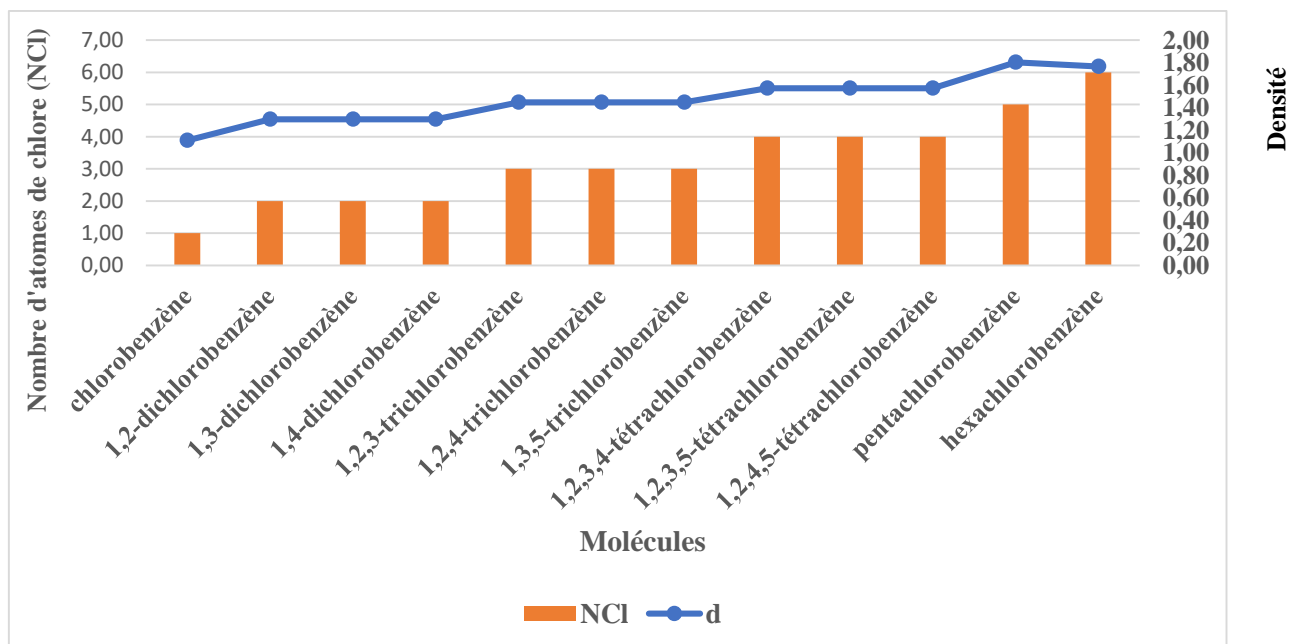
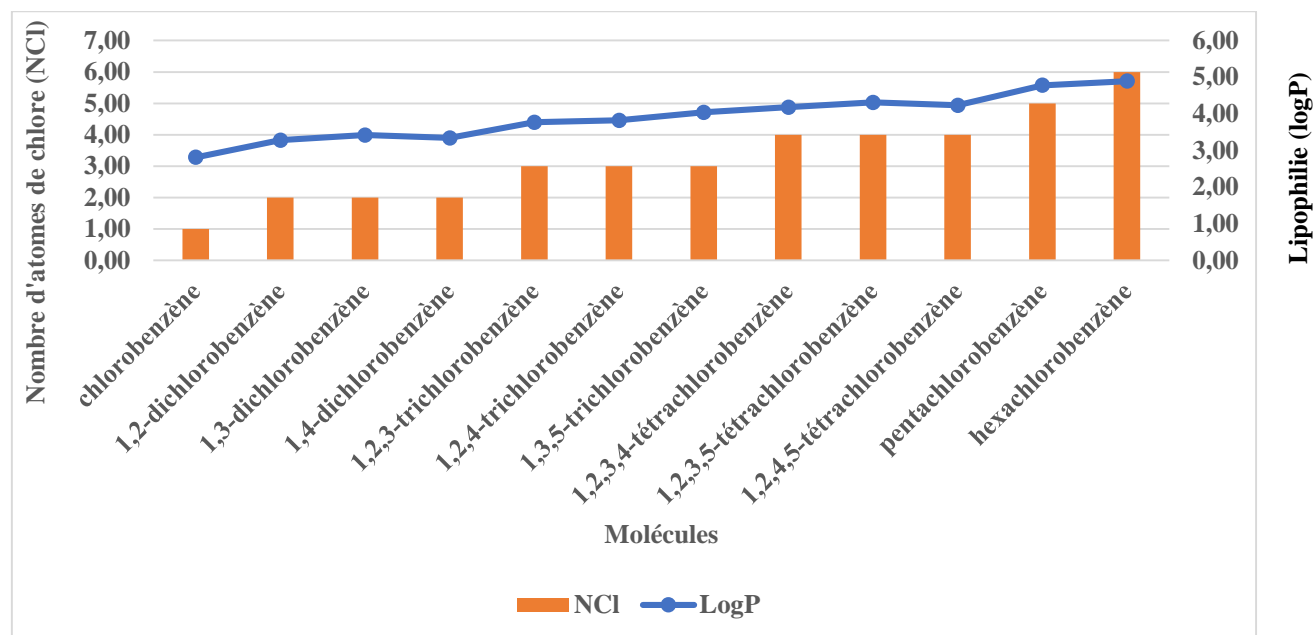


Figure 6 : Evolution comparée densité-nombre d'atomes de chlore ( $d - N_{Cl}$ )

### 3.1.6. Evolution comparée lipophilie-nombre d'atomes de chlore ( $\log P - N_{Cl}$ )

La figure 7 montre que l'augmentation du nombre d'atomes de chlore ( $N_{Cl}$ ) entraîne l'augmentation de la lipophilie ( $\log P$ ) (Voir figure 7).



**Figure 7** : Evolution comparée lipophile-nombre d'atomes de chlore ( $\log P - N_{Cl}$ )

### 3.2. Discussion

L'observation des différentes figures permet de constater que tous les descripteurs intervenant dans les modèles QSAR et QSPR évoluent dans le même sens que le nombre d'atomes de chlore à l'exception de l'énergie du point zéro et du pourcentage d'hydrogène. En effet, lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente, l'entropie, la capacité calorifique à volume constant, la densité, la polarisabilité et la lipophilie augmentent également. Cependant, cette augmentation entraîne une diminution de l'énergie du point zéro et du pourcentage d'hydrogène. Cette observation permet une analyse plus aisée des équations QSAR et QSPR établies.

Selon l'équation QSAR, la concentration létale 50 diminue lorsque la lipophilie, la polarisabilité, l'énergie du point zéro et le nombre d'atomes de chlore augmentent. Nous rappelons que cette analyse est vraie si ces valeurs sont positives. Les valeurs de l'énergie du point zéro étant toutes négatives, c'est donc une augmentation de sa valeur absolue c'est-à-dire l'opposé des valeurs calculées qui entraînera une augmentation de la concentration létale 50. Ceci est en accord avec l'évolution observée entre cette grandeur et le nombre d'atomes de chlore. Nous remarquons qu'une augmentation du nombre d'atomes de chlore provoque une augmentation de la lipophilie et de la polarisabilité puis une diminution de l'énergie du point zéro. Ceci a pour conséquence une diminution de la valeur de  $\log LC_{50}$  c'est-à-dire une augmentation de la toxicité. En ce qui concerne l'entropie, une contradiction s'observe entre la variation du nombre d'atomes de chlore et le signe positif constaté dans l'équation QSAR. En effet, contenu du fait que le nombre d'atomes de chlore et l'entropie évoluent dans le même sens, ces deux descripteurs devraient avoir le même signe dans l'équation du modèle. Mais nous constatons l'effet

contraire. Cette situation pourrait être attribuée à la faible variation de l'entropie en fonction du nombre d'atomes de chlore ou à d'autres facteurs non observables.

Dans le modèle QSPR, les signes positifs de la capacité calorifique à pression constant et de la lipophilie puis le signe négatif du pourcentage d'hydrogène sont en accord avec les variations de ces grandeurs en fonction du nombre d'atomes de chlore. Car une augmentation du nombre d'atomes de chlore entraîne une augmentation de la capacité calorifique à volume constant et de la lipophilie et une diminution du pourcentage d'hydrogène. La conséquence de ceci est l'augmentation du facteur de bioconcentration. Vu l'évolution de la densité en fonction du nombre d'atomes de chlore, ce paramètre (la densité) devrait présenter le même signe la capacité calorifique à volume constant et la lipophilie dans le modèle QSPR. Cependant, nous observons l'effet contraire.

#### 4. Conclusion

Dans le but de proposer une analyse plus aisée des modèles QSAR et QSPR précédemment établis, nous avons entrepris cette étude SAR. Son objectif était d'une part d'évaluer l'évolution des différents descripteurs intervenant dans les modèles QSAR et QSPR à savoir l'entropie, la capacité calorifique à volume constant, l'énergie du point zéro, le pourcentage d'hydrogène, la densité, la polarisabilité et la lipophilie en fonction du nombre d'atomes de chlore et d'autre part de confronter cette évolution aux différentes équations afin de permettre leur interprétation. En ce qui concerne l'évolution de ces paramètres, nous constatons que l'évolution de ces paramètres est corrélée par celle du nombre d'atomes de chlore. L'entropie, la capacité calorifique à volume constant, la polarisabilité, la densité et la lipophilie évoluent dans le même sens que le nombre d'atomes de chlore. Alors que l'énergie du point zéro et le pourcentage d'hydrogène évoluent en sens contraire que cette grandeur. Ces évolutions sont conformes aux différents signes de ces paramètres observés dans les modèles QSAR et QSPR sauf dans le cas de l'entropie et de la densité. Cependant, nous pouvons conclure que la toxicité et le facteur de bioconcentration des pesticides organochlorés augmente lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente également. Dans la suite, nous proposerons de nouvelles molécules de pesticides organochlorés issues de celles interdites mais ayant un nombre d'atomes réduit et présentant les meilleures propriétés.

#### Bibliographie

- [1]. MAGILL, F.N. ; « Great Events from History II: Ecology and Environment Series. » The United States Bans DDT. Vol.3, Salem Press, Pasadena, CA, 1966-1973, (1995).
- [2]. Commission de coopération environnementale de l'Amérique du Nord ; Le chlordane n'est plus utilisé en Amérique du Nord ; (2003).
- [3]. OMS, Questions fréquemment posées à propos de l'utilisation du DDT pour la lutte antivectorielle; 2004. Available: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/68629> (consulted 01/04/2019)
- [4]. JEAN MOUCHET, « Le DDT en santé publique, cahiers santé. 4:257-262, (1994). Available: <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:41553> (consulté le 01/04/2019)
- [5]. WHO, The use of DDT in malaria vector control. WHO position statement; Geneva: World Health Organization; 2011. Available: [https://www.who.int/malaria/publications/atoz/who\\_htm\\_gmp\\_2011/en/](https://www.who.int/malaria/publications/atoz/who_htm_gmp_2011/en/) (consulté le 01/04/2019)
- [6]. PORTA M. AND ZUMETA E., « Implementing the Stockholm Treaty on Persistent Organic Pollutants, », Occupational and Environmental Medicine 59: 651-652 ; (2002) <http://dx.doi.org/10.1136/oem.59.10.651>

- [7]. BOSERET J.P.H. Pollution des sols: Les pesticides; 2000.
- [8]. TRAORE A., AHOUSSE K. E., AKA N., TRAORE A. et SORO N. ; « Niveau de contamination par les pesticides des eaux des lagunes aghien et potou (sud-est de la côte d’ivoire). », International Journal of Pure & Applied Bioscience ; vol. 3 ; 312-322, (2015). [www.ijpab.com](http://www.ijpab.com).
- [9]. WALISZEWSKI S.M, VILLALOBOS-PIETRINI R., GOMEZ-ARROYO S., INFANZON R.M., « Persistent organochlorine pesticides in cow's milk samples from tropical regions of Mexico. », Food additives and contaminants ; 20: 27 ; (2003).
- [10]. TRAORE S. K., DEMBELE A., KONE M., MAMBO V., LAFRANCE P., BEKRO Y-A. et HOUENOU P. ; « Contrôle des pesticides organochlorés dans le lait et produits laitiers : Bioaccumulation et risques d’exposition. » Afrique science vol. 04, 87 – 98, (2008).
- [11]. KOUADIO D. L., EHOUMAN S. G. A., SORO B. D., DIARRA M., DOUMBIA M. L., MEITE L., KONE M., DEMBELE A. et TRAORE S. K. ; « Contamination du lait caillé et de l’œuf consommé en Côte d’Ivoire par des pesticides organochlorés. » Afrique science vol.10 61 – 69, (2014).
- [12]. RUSSEL RW, GOBAS F.A, HAFİHER G.D. « Role of chemical and ecological factors in trophic transfer of organic chemicals in aquatic food webs », Environmental Toxicology and Chemistry.;44:1250 ; (1999).
- [13]. EL NEMR A, ABD-ALLAH A. « Organochlorine contamination in some marketable fish in Egypt. », Chemosphere. 2004;54:1401.
- [14]. TRAORE K. S., KONE M. et DEMBELE A. ; « Contamination des peuplements de poissons du lac de BUYO. » J. Soc. Ouest-Afr. Chim., vol. 16, 137-152, (2003).
- [15]. BENBAKHTA B. , FEKHAOUI M. , ABDELLAH EL A., LARBI I. et LECORRE P. ; « Résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bousselham (Maroc). » Afrique Science vol. 03, 146 – 168, (2007).
- [16]. JOHNSON, B. T.H., SAUNDERS,C. R. & SANDERS,H. O, «Biologicalmagnification and degradation of DDT and aldrin by freshwater invertebrates.» J. Fish. Res. Bd Can., vol. 28, pp. 705-9, (1971).
- [17]. ULMANN, E. «Lindane, monographie d'un insecticide.», (Sehillinger, K., ed.), Verlag. Freiburg im Breisgau, pp. 383, (1972).
- [18]. HUTZINGER,O, SAFE, S. & ZITKO, V. «The chemis-try of PCB's.» CRC Press Inc., Boca Raton, p.269, (1974).
- [19]. PORTMAT, J.E. «Evaluation of the impact on the aquatic environment of HCB isomers, HCB, DDT ( + DDE and DDD), heptachlor ( + heptachlor epoxide) and chlordane.» CEE Environ., vol. 488, p. 337, (1979).
- [20]. PIERRE M. O., KAFOUMBA B., KOUAKOU N. N., & NAHOSSE Z., « Determination of Descriptors Which Influence the Toxicity of Organochlorine Compounds Using QSAR » Method. Chemical Science International Journal, vol.27, 1-13, (2019). <https://doi.org/10.9734/CSJI/2019/v27i130107>.
- [21]. PIERRE M. O., KAFOUMBA B., KONE M. G-R., EHOUMAN A. D., KOUAKOU N. N., NAHOSSE Z., « Predictive study of the Bioconcentration of Organochlorine Compounds by a QSPR Model », Journal of Computational Chemistry & Molecular Modeling, vol. 4, p. 403-414, (2020).
- [22]. FRISCH M. J., TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., ROBB M. A., CHEESEMAN J. R., MONTGOMERY J. A., JR., VREVEN T., KUDIN K. N., BURANT J. C., MILLAM J. M., IYENGAR S. S., TOMASI J., BARONE V., MENNUCCI B., COSSI M., SCALMANI G., REGA N., PETERSSON G. A., NAKATSUJI H., HADA M., EHARA M., TOYOTA K., FUKUDA R., HASEGAWA J., ISHIDA M., NAKAJIMA T., HONDA Y., KITAO O., NAKAI H., KLENE M., LI X., KNOX J. E., HRATCHIAN H. P., CROSS J. B., ADAMO C., JARAMILLO J., GOMPERS R., STRATMANN R. E., YAZYEV O., AUSTIN A. J., CAMMI R., J. J., ZAKRZEWSKI V. G., DAPPRICH S., DANIELS A. D., STRAIN M. C., FARKAS O., MALICK D. K., RABUCK D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J. B., ORTIZ J. V., CUI Q., BABOUL A. G., CLIFFORD S., CIOSLOWSKI J., STEFANOV B. B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., MARTIN R. L., FOX D. J., KEITH T., AL-LAHAM M. A., PENG C. Y., NANAYAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P. M. W., JOHNSON B., CHEN W., WONG M. W., GONZALEZ C. and POPE J. A. ; Gaussian 03, Revision B.02. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2004).
- [23]. ACD/LogP, v. 10, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, On, Canada, <https://www.acdlabs.com>, (2007).
- [24]. Microsoft ® Excel ® 2013 (15.0.4420.1017) MSO (15.0.4420.1017) 64 bits. Partie de Microsoft Office Professionnel Plus (2013).
- [25]. VESSEREAU A. ; « Méthodes statistiques en biologie et en agronomie. », Lavoisier (Tec & Doc), Paris, 538p, (1988).

## D13

### **Propriétés électroniques et élastiques des pérovskites inorganiques halogénées de type $ASiI_3$ (A = Li, Na, K, Rb et Cs) par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

Yapi M. H. Charly\*<sup>1</sup>, Kré N. Raymond<sup>1</sup>, Meledje C. Désiré<sup>1</sup>, Oyedele O. Sampson<sup>1</sup>, Mégnassan E. Eugène<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université NANGUI ABROGOUA, Cote d'Ivoire.

\* Auteur correspondant : 23 BP 3434 ABIDJAN 23 ; [yapicharly12@gmail.com](mailto:yapicharly12@gmail.com)

#### **Résumé :**

Le monde actuel, tel que nous le connaissons, passe par d'importantes régressions énergétiques. En plus de cela, l'exploitation des énergies conventionnelles utilisées jusque-là pose un véritable problème environnemental. Cela est même source de réchauffement climatique. Une alternative énergétique s'avère alors nécessaire face à ces constats. L'énergie photovoltaïque est une voie très prometteuse. Le silicium utilisé dans les cellules solaires rend pourtant cette dernière coûteuse. Si l'on veut voir la filière photovoltaïque comme l'alternative énergétique souhaitée, il faut donc se tourner vers d'autres types de matériaux. Le matériau pérovskite, par exemple, représente un très bon candidat. L'objectif de ce travail fut de déterminer les propriétés électroniques, optiques et élastiques des pérovskites de type  $ASiI_3$  (A : alcalin) pour de possibles applications dans les cellules solaires (à faible coût). Cette étude a été réalisée par la méthode de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité implémentée dans Quantum-*expresso* à travers le formalisme du gradient généralisé. Ces matériaux présentent des propriétés électroniques, optiques et élastiques intéressants. Leurs gaps ne dépassent pas 1,60 eV. Leurs bandes de conduction sont composées d'états 5p-I et 3p-Si faiblement mélangés aux états 3s-Si et p de la dernière couche de l'alcalin correspondant. Les propriétés électroniques obtenues confirment celles de Pitriana et *al.*<sup>5</sup> pour des pérovskites  $APbI_3$  (A : alcalin). Ces travaux montrent que les pérovskites  $ASiI_3$  sont des semi-conducteurs pouvant servir de couches actives de cellules solaires pour de rendements prometteurs. Il faut alors passer à la synthèse de cellules solaires à base de ces matériaux.

**Mot-clés:** Pérovskites, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Propriétés électroniques, optiques, élastiques.

#### **Abstract :**

The current world, as we know it, is going through significant energy regressions. In addition to this, the exploitation of conventional energies used until now poses a real environmental problem. It is even a source of global warming. An energy alternative is therefore necessary in the face of these observations. Photovoltaic energy is a very promising way. The silicon used in solar cells, however, makes the latter expensive. If we want to see the photovoltaic sector as the desired energy alternative, we must therefore turn to other types of materials. The perovskite material, for example, represents a



very good candidate. The objective of this work was to determine the electronic, optical and elastic properties of  $ASiI_3$  type perovskites (A: alkaline) for possible applications in solar cells (at low cost). This study was carried out using the Density Functional Theory method implemented in Quantumexpresso through the generalized gradient formalism. These materials have interesting electronic, optical and elastic properties. Their gaps do not exceed 1.60 eV. Their conduction bands are composed of 5p-I and 3p-Si states weakly mixed with the 3s-Si and p states of the last layer of the corresponding alkali. The electronic properties obtained confirm those of Pitriana et al. [5] for  $APbI_3$  perovskites (A: alkaline). This work shows that  $ASiI_3$  perovskites are semiconductors that can be used as active layers of solar cells with promising yields. It is then necessary to move on to the synthesis of solar cells based on these materials.

**Keywords :** Perovskites, Density Functional Theory, Electronic properties, Optical properties.

## 1. Introduction

Du fait de la crise mondiale d'énergie, l'un des objectifs des nations unies est de promouvoir l'énergie propre et d'un coût abordable. La filière photovoltaïque en est une voie. Les cellules solaires utilisent le silicium comme couche active. Avec le silicium, la production est coûteuse, il faut se pencher vers d'autres matériaux moins coûteux. La structure pérovskite représente le meilleur candidat. Parmi ces structures, les pérovskites halogénées  $ABX_3$  (X=halogène) ont attiré un intérêt croissant pour leur possible application en optoélectroniques ces dernières années [1]. Des études ont montré que la pile solaire à pérovskite organique halogénée fournit une efficacité de 24,2% [2]. Elles présentent cependant des limites telles que les dégradations successives de phases exposées à l'humidité et à l'irradiation de photon [1]. Les pérovskites inorganiques sont plus stables à température ambiante [3]. Il convient donc de les étudier de près pour leur usage dans les cellules photovoltaïques. Des piles solaires à base de  $CsPbI_3$  simulées ont atteint une efficacité de 6 à 11 % [4]. Bien que l'efficacité soit inférieure à celles des pérovskites organiques, elles sont plus pratiques, moins sensibles à l'humidité et de préparation facile [5]. *P. Pitriana et al.* ont montré à travers la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité que des pérovskites à base de plomb  $APbI_3$  (A=alcalin) ont les mêmes propriétés que les semi-conducteurs, de gaps directs assez faibles et légèrement influencés par l'alcalin présent dans le cristal [1]. Dans leur approche, ils ont considéré des structures cristallines cubiques. Le plomb étant un élément lourd et à effet toxique [6], nous considérons dans notre approche plutôt des pérovskites à silicium  $ASiI_3$  (A=Li, Na, K, Rb et Cs). Nous déterminerons leurs propriétés électroniques et optiques par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec l'approche GGA. Nous considérons que ces pérovskites ont des structures cristallines cubiques ( $Pm\bar{3}m$ ) pour effectuer nos calculs.

## 2. Matériels et méthodes

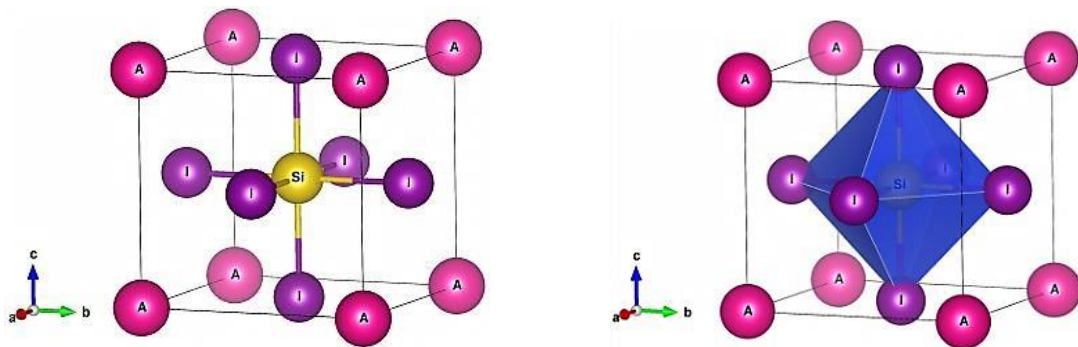
### 2.1. Matériels

Notre travail c'est essentiellement fait par calcul *ab initio*. Pour cela nous avons eu besoin de ressources informatiques. Cela se traduit par un ordinateur core i7 (série mac book) d'une vitesse de  $2,90 \text{ GHz} \times 4$ . Cet ordinateur, nous l'avons fait tourner sous linux notamment Ubuntu 16.10. Nous avons effectué les calculs à l'aide du logiciel de calcul quantique : Quantum espresso [7]. Quantum Espresso est un logiciel libre *open source* développé par l'Université deTrieste en Italie, en collaboration avec les Universités de Lausanne et de Cambridge. Il permet de calculer les propriétés électroniques et optiques des matériaux notamment celles des structures cristallines telles que les pérovskites. Quantum Espresso contient une panoplie de programmes internes qui peuvent être sélectionné à l'aide de codes indiqués dans le fichier d'entrée *input file*. Cependant, il existe des programmes nécessaires (non inclus dans Quantum Espresso) pour le traitement des données obtenues à partir de Quantum Espresso. Ces programmes sont :

- Xcrysden qui permet de déterminer le chemin des *kpoint* utilisés dans la zone de Brillouin.
- Gnuplot, qui permet la représentation graphique de différentes structures électroniques, DOS et fonctions diélectriques.
- VESTA, qui permet de visualiser les structures cristallines des différentes pérovskites tout en se servant des coordonnées cartésiennes.

## 2.2. Méthode et détails du calcul

Le calcul des propriétés électroniques et optiques des pérovskites  $\text{ASiX}_3$  ont été effectués par la méthode DFT implémentée dans la suite logicielle Quantum Espresso. Les paramètres (énergie totale, énergie cinétique de coupure, point k et paramètre de maille *a*) ont été relaxés par le calcul *vc-relax*. Nous avons utilisé l'approche GGA (*Generalized Gradient Approximation*) avec les pseudopotentiels de **Rabe Rappe Kaxiras Joannopoulos** et **Perdew Burke-Ernzerhof** (PBE) [8-9]. Deux représentations de la structure cristalline typique des pérovskites sont présentées sur la figure 1.



**Figure 1.** Représentations de la structure cristalline typique des pérovskites  $\text{ASiI}_3$  où  $\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb}$  et  $\text{Cs}$

La valeur de l'énergie cinétique de coupure des fonctions d'ondes est de 60,0 Ry. L'échantillonnage des points k de Monkhorst-Pack dans la zone de Brillouin est de  $6 \times 6 \times 6$  pour tous les

structures. *Pitriana et al.* en utilisèrent  $5 \times 5 \times 5$  pour leur calcul [1]. Le niveau de convergence (*conv\_thr*) utilisé est  $10^{-8}$  (1.0d-8). Ces travaux permettent de comprendre les propriétés électroniques et optiques des structures  $ASiI_3$  ( $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) pour leurs applications comme couche active dans les piles solaires.

### 3. Resultats et Discussion

#### 3.1. Paramètres de maille et facteurs de stabilité

##### 3.1.1. Paramètres de maille

Le tableau 1 présente les différents paramètres de mailles obtenus après relaxation. Ces paramètres de mailles obtenus sont 4,20 Å, 4,13 Å, 4,61 Å, 5,18 Å et 5,56 Å pour  $LiSiI_3$ ,  $NaSiI_3$ ,  $KSiI_3$ ,  $RbSiI_3$  et  $CsSiI_3$  respectivement. Ils sont faibles par rapport à ceux du type  $APbI_3$  étudiés par *Pitriana et al.* [1]. Cela est dû au silicium, le poids molaire étant plus faible que celui du plomb. Les volumes occupés par nos structures sont donc plus petits que ceux à base de plomb. Nous avons obtenus des mailles qui sont également plus faibles que leurs homologues respectifs  $KGeI_3$ ,  $RbPbI_3$ ,  $CsGeI_3$  étudiées par *Houari et al.* [10-11].

**Tableau 1-** Paramètres de maille calculés

Nos résultats (Å)	Autres résultats (Å)	
	<i>Pitriana et al.</i> [1]	<i>Houari et al</i> [10-11]
$LiSiI_3$ <b>4,20</b>	$LiPbI_3$ 5,10	-
$NaSiI_3$ <b>4,13</b>	$NaPbI_3$ 5,20	-
$KSiI_3$ <b>4,61</b>	$KPbI_3$ 5,60	$KGeI_3$ 5,94
$RbSiI_3$ <b>5,18</b>	$RbPbI_3$ 6,30	$RbGeI_3$ 5,97
$CsSiI_3$ <b>5,56</b>	$CsPbI_3$ 6,30	$CsGeI_3$ 5,99

##### 3.1.2. Facteurs de stabilité et ionicité des liaisons

La stabilité d'une structure pérovskite est souvent régit par le facteur de tolérance  $t$  et l'ionocité des liaisons  $\bar{\chi}$ . Pour une tolérance proche de 1, la structure est stable et cubique. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [12].

Pour une pérovskite de type  $ABX_3$ , la tolérance  $t$  et l'ionocité  $\bar{\chi}$  s'écrivent :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (0.1)$$

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{AO} + \chi_{BO}}{2} \quad (0.2)$$

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  : rayons respectifs des ions A, B et X

$\chi_{AO}$  et  $\chi_{BO}$  : électronégativité respectives entre A et O, B et O.

Le tableau 3 montre la tolérance  $t$  et l'ionocité  $\bar{\chi}$  pour nos structures. Il apparaît que  $\text{KSiI}_3$  et  $\text{RbSiI}_3$  sont plus stables dans la phase cubique que les autres. En effet leurs facteurs de tolérance respectifs sont 1,03 et 1,06 donc très proche de l'idéalité et ont une forte ionocité, 0,92 chacune. Le  $\text{CsSiI}_3$  a une stabilité discutable dans la phase cubique. Il présente une bonne ionocité de 0,94 ; par contre le facteur de tolérance est de 1,12 ; supérieur à l'unité. On dira qu'il présente une distorsion hexagonale. Il ne sera pas stable dans la phase cubique que  $\text{KSiI}_3$ . Les structures  $\text{LiSiI}_3$  et  $\text{KSiI}_3$  ayant les ionocités plus éloignées de l'unité seront encore moins stables dans la phase cubique. Leurs facteurs de tolérance étant respectivement 0,80 et 0,92 ; ils subiront une distorsion orthorhombique.  $\text{LiSiI}_3$  aura aussi une distorsion orthorhombique.

**Tableau 2** - Facteur de tolérance et ionocité des liaisons des structures pérovskites

	Facteur de tolérance $t$	Ionocité $\chi$
$\text{LiSiI}_3$	0,80	0,84
$\text{NaSiI}_3$	0,92	0,87
$\text{KSiI}_3$	1,03	0,92
$\text{RbSiI}_3$	1,06	0,92
$\text{CsSiI}_3$	1,12	0,94

### 3.2. Propriétés électroniques des structures $\text{ASiI}_3$

#### 3.2.1. Structures de bandes électroniques

Les structures de bandes électroniques des composés  $\text{ASiI}_3$  sont présentées sur la figure 2. Le tableau 4 présente les énergies de gaps calculées pour chaque cristal. Les points k pris dans la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie  $\Gamma$ - $X$ - $M$ - $\Gamma$ - $R$ - $X$ - $M$ - $R$  de la structure cubique. Les structures de bandes révèlent que les matériaux  $\text{LiSiI}_3$ ,  $\text{NaSiI}_3$ ,  $\text{KSiI}_3$ ,  $\text{RbSiI}_3$  et  $\text{CsSiI}_3$  ont respectivement des gaps : 1,60 eV ; 1,33 eV ; 1,31 eV ; 1,30 eV et 1,20 eV.

**Tableau 3** - Energies des gaps obtenus pour chaque structure

Gaps d'énergies $E_g(\text{eV})$						
Nos résultats)		<i>Pitiana et al.</i> [1]	<i>Filip et al.</i> [13]	<i>et</i>	<i>Dimesso et al.</i> [14]	<i>Houari et al</i> [12]
$\text{LiSiI}_3$ <b>1,60</b> <i>i</i>	$\text{LiPbI}_3$	1,43 <i>d</i>	1,90	2,30		-
$\text{NaSiI}_3$ <b>1,33</b> <i>i</i>	$\text{NaPbI}_3$	1,48 <i>d</i>	1,72	2,36		-
$\text{KSiI}_3$ <b>1,31</b> <i>d</i>	$\text{KPbI}_3$	1,36 <i>d</i>	1,70	2,19		$\text{KGeI}_3$ 0,57 <i>d</i>
$\text{RbSiI}_3$ <b>1,30</b> <i>d</i>	$\text{RbPbI}_3$	1,37 <i>d</i>	1,65	-		$\text{RbGeI}_3$ 0,63 <i>d</i>
$\text{CsSiI}_3$ <b>1,20</b> <i>d</i>	$\text{CsPbI}_3$	1,31 <i>d</i>	1,53	2,40		$\text{CsGeI}_3$ 0,70 <i>d</i>

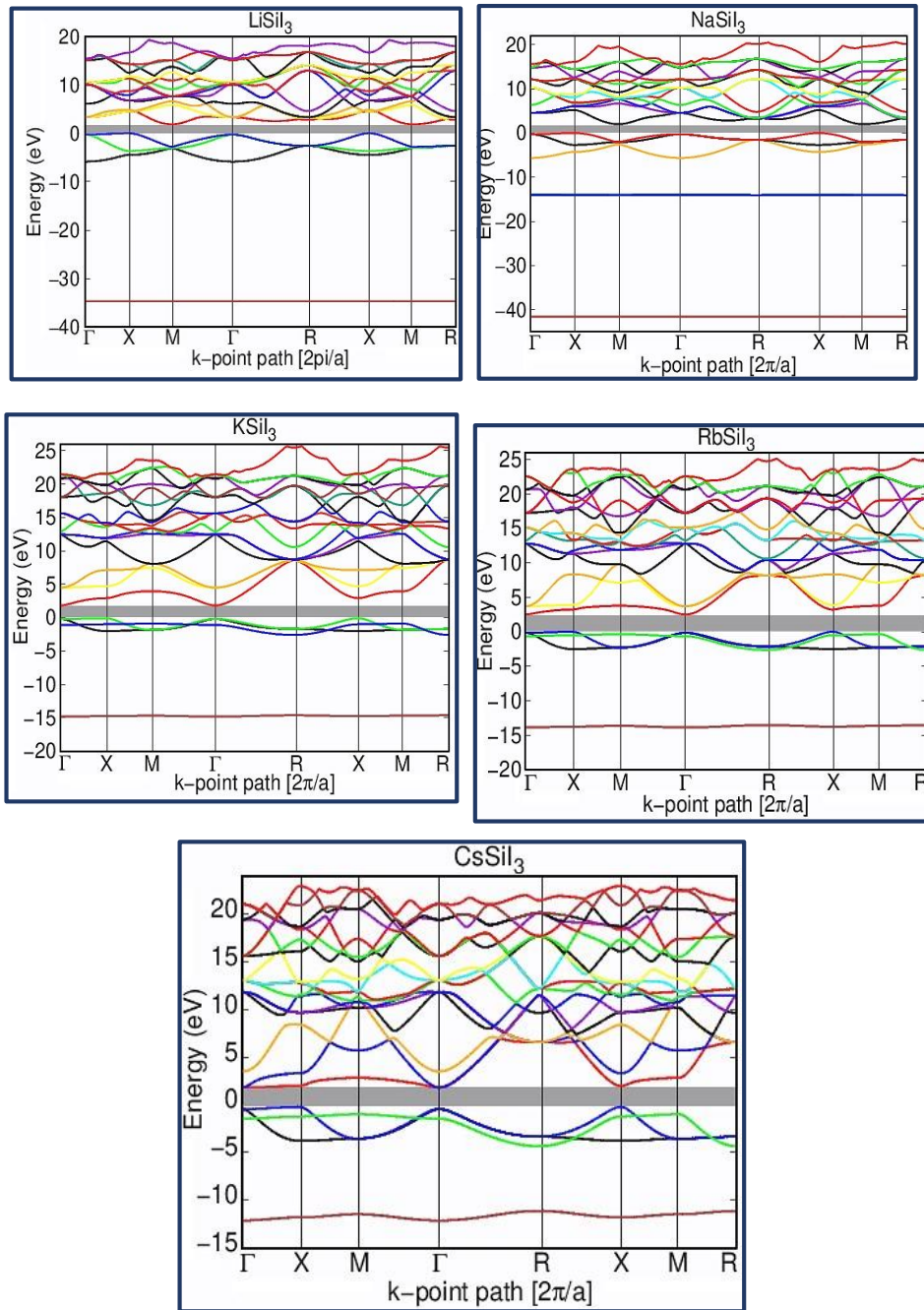
*d*: gap direct      *i*: gap indirect

L'énergie de gap représente l'espace entre la valeur la plus élevée de la bande de valence et la valeur la plus basse de la bande de conduction. C'est le secteur gris indiqué sur les schémas de la figure 2.  $\text{LiSiI}_3$ ,  $\text{NaSiI}_3$  ont des gaps indirects sur le chemin  $X$ - $M$  alors que  $\text{KSiI}_3$ ,  $\text{RbSiI}_3$  et  $\text{CsSiI}_3$  ont des gaps

directs sur le chemin  $\Gamma$ - $\Gamma$ . *Pitiana et al.* ont trouvé que les pérovskites à base de plomb ont tous des gaps directs. Les gaps diminuent dans l'ordre  $\text{LiSiI}_3$ ,  $\text{NaSiI}_3$ ,  $\text{KSiI}_3$ ,

$\text{RbSiI}_3$  et  $\text{CsSiI}_3$ . Le gap est donc influencé par l'alcalin présent dans ces pérovskites. Cela va à l'encontre de ce que *Pitiana et al.* ont réalisé [1]. Dans les travaux effectués par *Pitiana et al.*, le gap diminue dans l'ordre  $\text{NaPbI}_3$ ,  $\text{LiPbI}_3$ ,  $\text{RbPbI}_3$ ,  $\text{KPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ . Cet ordre de diminution différent vient du plomb utilisé par eux. Car le silicium est plus léger que le plomb. Nos énergies de gaps diminuent donc dans l'ordre du premier alcalin au dernier alcalin.

Les gaps obtenus sont inférieurs à ceux obtenus par *Pitriana et al.* Seul le  $\text{LiSiI}_3$  a un gap supérieur à celui de  $\text{LiPbI}_3$  homologue présent dans leurs travaux [1]. Il est de 1,60 eV alors que le leur est de 1,43 eV, une hausse de 0,17 eV. Les autres gaps par rapport à leurs homologues à base de plomb enregistrent une baisse en eV de 0,15 ; 0,01 ; 0,07 et 0,11 respectivement pour  $\text{NaSiI}_3$ ,  $\text{KSiI}_3$ ,  $\text{RbSiI}_3$  et  $\text{CsSiI}_3$ . Nos résultats sont inférieurs à ceux obtenus expérimentalement par *Dimesso et al.* sur des pérovskites de type  $\text{APbI}_3$  (A: alcalin) [14]. Ils sont aussi inférieurs à ceux obtenues par calcul par *Filip et al.* sur les pérovskites cubiques de type  $\text{APbI}_3$  [13]. *Houari et al.* ont obtenu des gaps beaucoup plus faibles avec le  $\text{KGeI}_3$ ,  $\text{RbGeI}_3$  et  $\text{CsGeI}_3$ , des pérovskites à base de germanium [10-11]. Il faut cependant remarquer que le germanium est un métal.

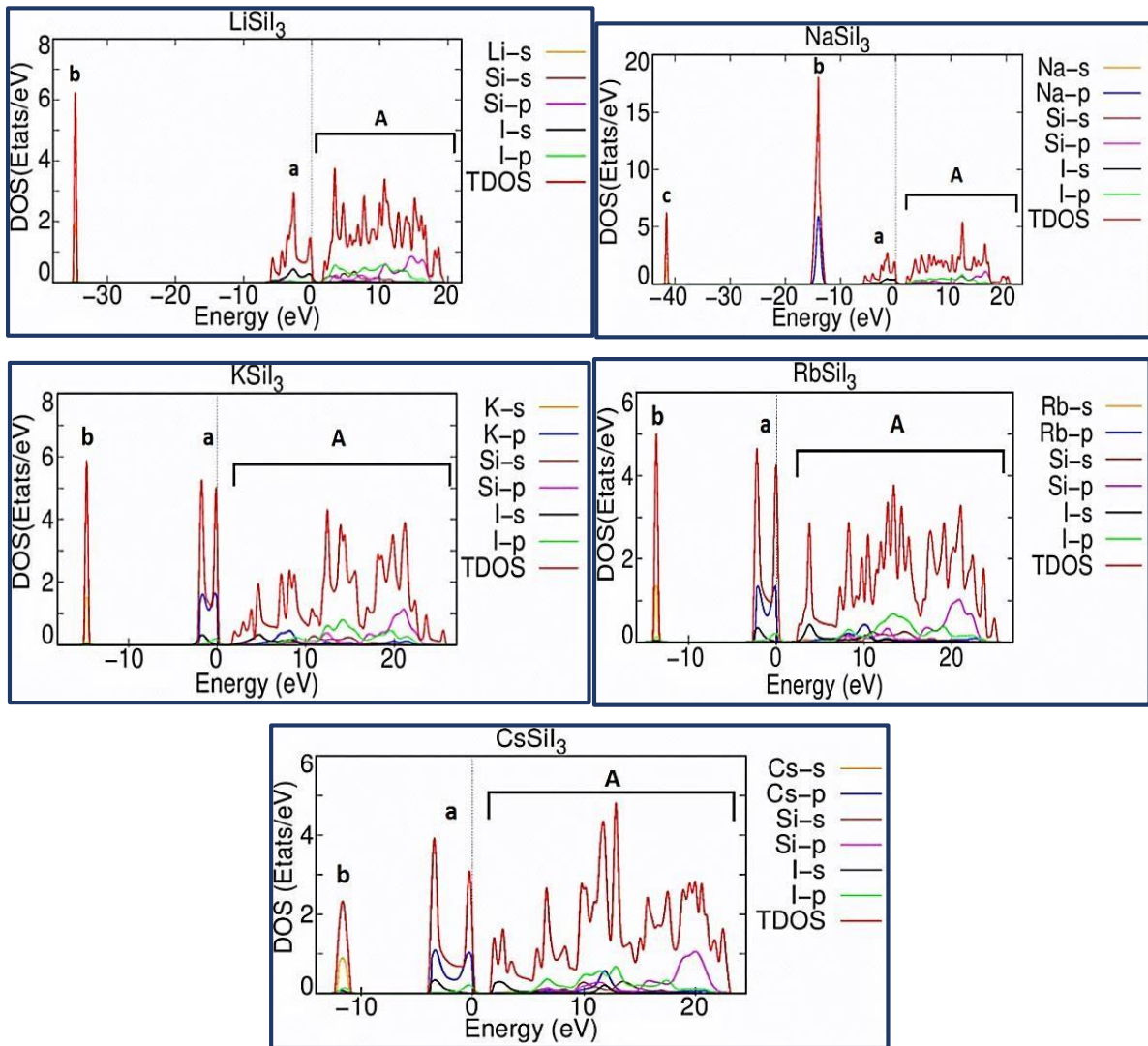


**Figure 2.** Structures de bandes de :  $\text{LiSi}_3$  ;  $\text{NaSi}_3$  ;  $\text{KSi}_3$  ;  $\text{RbSi}_3$  et  $\text{CsSi}_3$

### 3.2.2. Densité d'état et densité partielle d'état

Les densités totales d'état (TDOS) et densités partielles d'états (PDOS) sont présentées par la figure 3. Le DOS fournit le nombre d'états permis d'électrons à une énergie donnée par volume. Le PDOS donne la projection du DOS sur chaque orbitale atomique.

L'examen des TDOS et PDOS des structures montre plusieurs régions : une région (**A**) dans la bande de conduction et deux régions (**a** et **b**) dans la bande de valence pour chaque structure, sauf le  $\text{NaSi}_3$  qui en comprend trois (**a**, **b** et **c**).



**Figure 3.** Densité d'états DOS et PDOS de:  $\text{LiSi}_3$ ;  $\text{NaSi}_3$ ;  $\text{KSi}_3$ ;  $\text{RbSi}_3$  et  $\text{CsSi}_3$

Dans  $\text{LiSi}_3$ , les limites par région sont: **(b)** -36,36 à -33,16 eV, **(a)** -7,16 à 0 eV et **(A)** de 1,60 à 20,73 eV. Pour les contributions : **(a)** est d'états 5s-I, **(b)** d'états 2s-Li. **(A)** est d'états 5p-I et 3p-Si mélangés avec une partie de l'état 3s-Si.

Dans  $\text{NaSi}_3$ , les limites des régions sont : **(c)** -42,06 à -40,66 eV, **(b)** -15,46 à -12,76 eV, **(a)** -6,06 à 0 eV. **(A)** se situe de 1,33 à 20,93 eV. Pour les contributions : **(a)** est d'états 5s-I, **(b)** d'états 2p-Na et **(A)** d'états 5p-I mélangés à l'état 3p-Si.

Dans  $\text{KSi}_3$ , les limites des régions sont: **(b)** de -15,35 à -12,76 eV, **(a)** de -2,54 à 0 eV et **(A)** de 1,31 à 26,61 eV. **(a)** est d'état 5s-I faiblement mélangé aux états 5s-I et 5p-I, **(b)** est d'état 4s-K. **(A)** est d'états 5p-I mélangés à l'état 3p-Si.

Dans la pérovskite  $\text{RbSi}_3$ , **(b)** se situe de -14,41 à -13,01 eV, **(a)** de -2,89 à 0 eV et **(A)** de 1,30 à 25,77 eV. Pour les contributions : **(a)** est d'état 4p-Rb faiblement mélangé aux états

5s-I et 5p-I, (b) d'état 5s-Rb. (A) est d'état 5p-I et 3p-Si avec une partie de l'état 3s-Si.

Dans la pérovskite CsSiI<sub>3</sub>, les limites des régions sont : (b) de -12,49 à -10,53 eV, (a) de -4,10 à 0 eV. La bande de conduction (A) se situe de 1,20 à 23,34 eV. La contribution dans (a) est d'état 5p-Cs faiblement mélangé aux états 5s-I et 5p-I, (b) est d'état 6s-Cs. (A) est d'état 5p-I et 3p-Si avec une partie de l'état 3s-Si.

Après analyse, on note que pour chaque structure, la bande de conduction est composée d'état 5p-I et 3p-Si avec une partie notable d'état 3s-Si. Ces états sont faiblement mélangés à l'état 3s-Si et à l'état p de la dernière sous couche de l'alcalin correspondant sauf dans le LiSiI<sub>3</sub>.

### 3.3. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau jouent un rôle important. Elles donnent des indications utiles sur le comportement mécanique et dynamique du matériau, le caractère d'anisotropie, mais aussi la rigidité, la ductilité ou fragilité, etc ...

#### 3.4.1. Paramètres élastiques et critères de stabilités mécaniques

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par des paramètres élastiques indépendants. Les matériaux pérovskites étudiés dans cette thèse ont une symétrie cubique. Pour une telle symétrie, seulement trois constantes élastiques indépendantes sont nécessaires si l'on veut caractériser le matériau du point de vue mécanique, voire élastique [3]. Ces paramètres élastiques sont :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Ces trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , suffisent pour caractériser les matériaux cubiques du point de vue des propriétés élastiques. Chacune d'entre elles représente les réponses mécaniques directionnelles du cristal pour différentes directions de forces ou contraintes appliquées sur ces matériaux [67].

Les résultats du calcul des différents paramètres élastiques pour les matériaux pérovskites inorganiques halogénées de type ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs) à travers l'approximation GGA sont présentés dans le tableau 13. Le tableau 13 montre également les critères de stabilités mécaniques des matériaux ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs).

**Tableau 1** : Paramètres élastiques et critères de stabilités mécaniques des cristaux cubiques ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs).

Matériaux	$C_{11} - C_{12}$	$C_{11} + 2C_{12}$	$\frac{C_{11}}{C_{12}}$	$\frac{C_{11}}{C_{44}}$
	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
LiSiI <sub>3</sub>	101,88	38,16	33,35	63,72
				178,202,673,05



<b>NaSiI<sub>3</sub></b>	92,99 40,86 33,39 52,13	174,702,282,78
<b>KSiI<sub>3</sub></b>	116,15 45,89 37,44 70,26	207,922,533,10
<b>RbSiI<sub>3</sub></b>	122,92 44,54 40,60 78,38	211,992,763,03
<b>CsSiI<sub>3</sub></b>	128,23 52,25 39,46 75,98	232,742,453,25

A notre connaissance, il n’y a pas de données théoriques ou expérimentales sur les propriétés élastiques pour les matériaux pérovskites de type ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs) étudiés avec lesquels nous pourrions comparer nos résultats. Cependant, nous avons comparé ces valeurs obtenues avec d’autres travaux entrepris par rapport à d’autres types de pérovskites étudiées. Au regard des résultats contenus dans le tableau 13, les constantes élastiques de chaque matériau pérovskite sont positives.

**Tableau 2** : Module d’élasticité (B), Facteur d’anisotropie élastique (A), Pression de Cauchy (CP), Module d’Young (E) des pérovskites ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs).

Matériaux pérovskites	A	B (GPa)	CP (GPa)	E (GPa)
<b>LiSiI<sub>3</sub></b>	1,03	59,40	4,81	82,98
<b>NaSiI<sub>3</sub></b>	1,16	58,23	7,47	77,33
<b>KSiI<sub>3</sub></b>	1,04	69,31	8,44	93,15
<b>RbSiI<sub>3</sub></b>	1,02	70,66	3,94	101,02
<b>CsSiI<sub>3</sub></b>	1,02	77,58	12,80	99,91

D’autres paramètres également sont très importants pour décrire les propriétés élastiques. Ces paramètres sont : le module de cisaillement de Reuss (Gr), le module de Voigt (G<sub>v</sub>), module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (σ), le paramètre de Kleinman (ζ) et le rapport  $\frac{B}{G}$ . Le tableau 15 présente le module de cisaillement de Reuss (Gr), le module de Voigt (G<sub>v</sub>), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (σ), le paramètre de Kleinman (ζ) et le rapport  $\frac{B}{G}$  des composés étudiés.

**Tableau 3** : Module de cisaillement de Reuss (Gr) et de Voigt (G<sub>v</sub>), Module de cisaillement (G), Coefficient de Poisson (σ), Paramètre de Kleinman (ζ) et Rapport (B/G) des pérovskites de type ASiI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb et Cs).

	Gr	G <sub>v</sub>	G	B	σ	ζ
--	----	----------------	---	---	---	---

Matériaux pérovskites	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)			$\frac{B}{G}$
							1,81
<b>LiSiI<sub>3</sub></b>	32,73	32,75	32,74	59,40	0,37	0,52	
<b>NaSiI<sub>3</sub></b>				58,23	0,39	0,57	1,93
<b>KSiI<sub>3</sub></b>				69,31	0,39	0,53	1,90
<b>RbSiI<sub>3</sub></b>				70,66	0,36	0,50	1,77
<b>CsSiI<sub>3</sub></b>	38,86	38,87	38,86	77,58	0,40	0,55	2,00

Après analyse des résultats obtenus, il ressort que, ces matériaux pérovskites présentent une résistance plus faible à la déformation par cisaillement pur par rapport à la compression unidirectionnelle. Les matériaux pérovskites de type  $ASiI_3$  ( $A=Li, Na, K, Rb$  et  $Cs$ ) satisfont les critères de stabilités mécaniques des cristaux cubiques. Chaque facteur d'anisotropie ( $A$ ) calculé est légèrement au-dessus de 1. Cela indique que ces composés sont anisotropes. Ils sont tous rigides. Leurs rapports  $\frac{B}{G}$  sont au-dessus de 1,75. Ces matériaux ont tous un caractère ductile. Ils ont aussi une contribution ionique élevée dans une liaison intra-atomique. Ces matériaux montrent aussi plus de résistance à la flexion de la liaison et à la distorsion de l'angle de liaison.

#### 4. Conclusion

Les propriétés électroniques et optiques des pérovskites halogénées  $ASiI_3$  ont été calculées à l'aide de la méthode DFT dans l'approche GGA. Les résultats des calculs prouvent que ces pérovskites ont des propriétés semi-conductrices avec des gaps faibles compris entre 1,29 eV et 1,64 eV. Les paramètres de mailles sont compris entre 5,1 Å et 6,3 Å. Les propriétés électroniques et optiques sont légèrement influencées par l'élément alcalin  $A$  ( $A=Li, Na, K, Rb$  et  $Cs$ ) présents dans ces cristaux.

Nous avons aussi calculé quelques paramètres élastiques. Ce qui a permis de comprendre certaines propriétés élastiques de ces matériaux pérovskites.

Ce travail montre que ces pérovskites de type  $ASiI_3$  pourraient être utilisées comme dispositifs optoélectroniques et surtout comme couches actives des cellules photovoltaïques. Les écarts de résultats sur les propriétés électroniques et optiques rencontrés dans ce travail en comparaison avec d'autres travaux pourraient être dus aux choix du type de pseudo-potentiels et à la structure cristalline cubique utilisée pour chaque matériau.

#### Remerciements

Nos remerciements vont à l'endroit du laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (LPFA), où nous avons réalisé nos travaux.

## Références Bibliographiques

- [1] P. Pitriana, T. D. K. Wungu, H. Herman, and R. Hidayat, *Electronic Structure Calculations of Alkali Lead Iodide APbI<sub>3</sub> (A=Li, Na, K, Rb or Cs) using Density Functional Theory (DFT) Method*, Journal of Physics: Conference Series, 1204, (2019), 012107.
- [2] H. Zheng, J. B. Rivest, T. A. Miller, B. Sadtler, A. Lindenberg, M. F. Toney, L.-W. Wang, C. Kisielowski, and A. P. Alivisatos, *Observation of transient structural transformation dynamics in a Cu<sub>2</sub>S nanorod.*, Science, 333(6039), (2011), 206–9.
- [3] Young J, and Rondinelli JM. *Octahedral rotation preferences in perovskite iodides and bromides*. J Phys Chem Lett., 7(5), (2016), 918–922.
- [4] Beal R. E., Slotcavage D. J., Leijtens T., Bowring A. R., Belisle R. A., Nguyen W. H., Burkhard G. F., Hoke E. T. and McGehee M. D., *Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells*, J. Phys. Chem. Lett. 3, 7(5), (2016), 746-51.
- [5] Ahmad, S., P. K. Kanaujia, H. J. Beeson, A. Abate, F. Deschler, D. Credgington, U. Steiner, G. V. Prakash, and J. J. Baumberg, *Strong photocurrent from two-dimensional excitons in solution-processed stacked perovskite semiconductor sheets*, ACS Applied Materials & Interfaces 7 (45), (2015), 25227–36.
- [6] M. Zangani, H. Carlsen, A. Kielland, A. Os, H. Hauglin, R. Blomhoff, L. A. Munthe, and B. Bogen, *Tracking Early Autoimmune Disease by Bioluminescent Imaging of NF-B Activation Reveals Pathology in Multiple Organ Systems*, *The American Journal of Pathology*, American Society for Investigative Pathology, Vol. 174, No. 4, (2009), 1358-1367.
- [7] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter 21, (2009), 395502.
- [8] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B 44, (1991), 13175.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, K. and M. G. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett., 77, (1996), 3865 and Phys. Rev. Lett., 78, (1997), 1396.
- [10] M. Houari, B. Bouadjemi, M. Matougui, S. Haid, T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata, and B. Bouhafs, *Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites AGeI<sub>3</sub> (A = K, Rb and Cs): 1<sup>st</sup> principles investigations*, Springer Nature, 204, (2019), 1–14.
- [11] Houari, M., Bouadjemi, B., Haid, S., Matougui, M., Lantri, T., and Aziz Z., *Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX<sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs; X = F, Cl Br): firstprinciples calculations*, Indian J. Phys. 97, (2019), 1–13.
- [12] B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shiran, *A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution*, Applied Physics Letters, 74(14), vol.74, (1999), 20592061.
- [13] Filip M. R., Eperon G. E., Snaith H. J. and Giustino F., *Steric engineering of metalhalide perovskites with tunable optical band gaps.*, Nat. Commun., 5, (2014), 1-9.
- [14] Dimesso L, Wussler M, Mayer T, Mankel E, and Jaegermann, *Inorganic alkali lead iodide semiconducting APbI<sub>3</sub> (A = Li, Na, K, Cs) and NH<sub>4</sub>PbI<sub>3</sub> films prepared from solution: structure, morphology, and electronic structure*, AIMS Mater Sci 3, (2016), 737–755.
- [15] M. Nabia and D. C. Gupta, *Study of the magneto-electronic, optical, thermal and thermoelectric applications of double perovskites Ba<sub>2</sub>MTaO<sub>6</sub> (M = Er, Tm)*, RSC Adv., 9, (2019), 15852-15867.
- [16] M. Faghinasiri, M. Izadifard and M. E. Ghazi, *DFT study of electronic structure and optical properties of layered two-dimensional CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)*, J. Phys. Chem. C, 121, 48, (2017), 27059–27070.
- [17] S. Kumavat, D. Singh, Y. Sonvane and S. K. Gupta, *Ab-initio of strain engineering optical properties of RbPbI<sub>3</sub>*, AIP Conference Proceedings 2115, (2019), 030154.

## Études théoriques de quatre molécules à effet antifongique dérivés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M

Cissé M'Bouillé<sup>1</sup>, Mougo André Tigori\*<sup>1</sup>, Mohamadou Lamine Doumbia<sup>1</sup>, Paulin Marius Niamien<sup>2</sup>,  
Mohamed Enb Touhami<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Environnement: Modélisation et Application, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, BP. 133-14000 Kénitra, Morocco.

\*Courriel de l'auteur correspondant : [mbcisse@hotmail.com](mailto:mbcisse@hotmail.com)

### Résumé

Depuis ces dernières années les méthodes de chimie quantique basées sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) sont devenues une pratique courante, une méthode fiable et peu coûteuse pour prédire les propriétés des systèmes chimiques. La présente étude consiste à étudier théoriquement les performances inhibitrices de quatre molécules organiques à effet antifongiques dans la lutte contre la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M. Les études ont été menées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la fonctionnelle hybride B3LYP associée à la base d'orbitale 6-31G(d). L'analyse des descripteurs quantiques des quatre composés montre qu'ils ont de bonnes capacités dans l'inhibition de la corrosion du cuivre. Il en résulte que l'efficacité inhibitrice de ces molécules est liée à l'énergie de la plus haute orbitale occupée, à l'énergie de la plus basse orbitale vacante et du gap d'énergie. La capacité d'inhibition de ces molécules augmente lorsque le gap d'énergie diminue. Enfin, les zones contenant des atomes de N, S et C sont les sites les plus susceptibles de se lier à la surface du cuivre en donnant ou en recevant des électrons. Les études futures porteront sur les mesures gravimétriques.

**Mots clés** : Fonctionnelle, Inhibitrice, corrosion ; antifongiques

### Theoretical studies of four antifungal molecules as copper corrosion inhibitors in 1M nitric acid solution

#### Abstract

Quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G (d,p) basis set were used to study the inhibition performance of four antifungal organic molecules in copper corrosion in 1M nitric acid solution. The quantum chemical descriptors analysis shows that the investigated compounds have good inhibitory abilities in combating copper corrosion. It results that the

inhibition efficiency of these molecules is a function of highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the energy gap. The inhibition performance of these molecules increases when the energy gap decreases. Finally, the areas containing N, S and C atoms are the most likely sites to bind to the copper surface either by donating or receiving electrons.

**Keywords** : functional, Inhibitor, corrosion, antifungal

## 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches expérimentales ont été entreprises dans le but commun de révéler l'action inhibitrice d'une série de composés chimiques [1]. Bien que les études expérimentales soient simples, elles sont souvent fastidieuses, chronophages et coûteuses. Des investigations théoriques basées sur des calculs de chimie quantique ont été proposées comme moyen de prédire un certain nombre de paramètres moléculaires directement liés à la propriété d'inhibition de la corrosion de tout composé chimique [2,3,4]. De nombreuses revues ont été récemment rapportées considérant l'utilisation de méthodes de chimie quantique et de techniques de calcul pour expliquer le comportement des inhibiteurs de corrosion [5,6,7]. Certaines recherches dans ce domaine ont prouvé que l'activité protectrice d'un inhibiteur repose généralement sur plusieurs propriétés physico-chimiques et électroniques des molécules protectrices, en particulier ses groupes fonctionnels organiques, ses propriétés stériques, la densité électronique des atomes contributeurs et la caractéristique orbitale de partage de l'électron [8,9].

En effet, un certain nombre de ces inhibiteurs sont également très dangereux pour la santé et l'environnement, et font l'objet d'une surveillance écologique croissante et de réglementations environnementales strictes. Les efforts de recherche actuels se concentrent désormais sur le développement d'inhibiteurs de corrosion non toxiques, peu coûteux et respectueux de l'environnement comme alternatives. Les caractéristiques structurelles électroniques requises des inhibiteurs de corrosion, telles que la présence d'hétéroatomes, une conjugaison étendue et des hétérocycles substitués, se retrouvent facilement dans les composés biochimiques utilisés comme médicaments [10]. Fait intéressant, certains médicaments se sont avérés efficaces pour inhiber certains métaux. Afin de respecter les recommandations sur la préservation de l'environnement et de favoriser la santé de tous, ce travail s'est concentré sur l'étude du pouvoir inhibiteur de quatre molécules thérapeutiques à effet antifongique (figure 1) dans la corrosion du cuivre en milieu acide. Le choix de ce métal est basé sur son utilisation massive dans plusieurs secteurs et sur ses propriétés physico-chimiques.

Des calculs de chimie quantique basés essentiellement sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) ont été utilisés dans cette étude pour expliquer comment ces molécules vont pouvoir protéger le cuivre en milieu acide.

## 2. Matériel et méthodes

Dans ce travail, les calculs théoriques sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Tous les calculs ont été effectués en phase gazeuse à l'aide du logiciel Gaussian 09 [11]. Les optimisations de la géométrie ont été obtenues à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP (Beckes à trois paramètres avec Lee – Yang – Parr) avec l'ensemble de base 6-31G (d) [12].

De plus, les paramètres chimiques quantiques tels que l'énergie orbitale moléculaire occupée la plus élevée ( $E_{HOMO}$ ), l'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus faible ( $E_{LUMO}$ ), l'écart énergétique ( $\Delta E$ ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A) le moment dipolaire ( $\mu$ ), électro-négativité ( $\chi$ ), dureté ( $\eta$ ), La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ), molesse globale (S), indice d'électrophilicité ( $\omega$ ), fonction Fukui ou  $f_k^+$ ,  $f_k^-$  et double descripteur  $\Delta f_k(\mathbf{r})$  peuvent être calculés [13,14,15]:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (2)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (3)$$

$$\chi = -\mu_p = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (4)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (6)$$

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I - A} \quad (7)$$

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{4(I - A)} \quad (8)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})} \quad (9)$$

$$\chi_{Cu} = 4,98 \text{ eV/mol et } \eta_{Cu} = 0, \quad I = A \text{ [16],}$$

Afin de localiser les sites de réactivité au sein de chaque molécule, les fonctions de Fukui ont été déterminées à partir des charges de Mulliken. Fonctions de Fukui, qui peuvent être déterminées à l'aide de l'approximation aux différences finies :

$$\text{Pour une attaque nucléophile : } f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (10)$$

$$\text{Pour une attaque électrophile : } f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (11)$$

Où  $q_k(N + 1)$ ,  $q_k(N)$  et  $q_k(N - 1)$  sont la population électronique de l'atome k dans  $N + 1$ , N et  $N - 1$  des systèmes d'électrons.

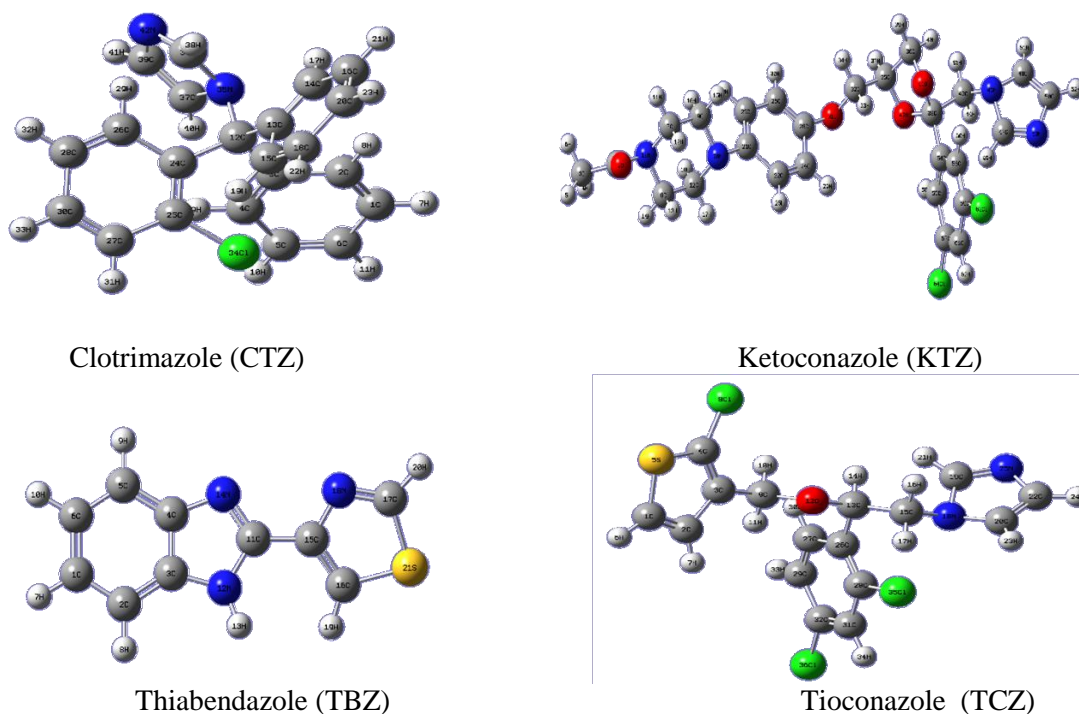
Le descripteur dual a été introduit pour expliquer sans ambiguïté les sites de réactivité locale [17]. Ce descripteur peut être déterminé par les relations suivantes :

$$\Delta f_k(r) = f_k^+ - f_k^- \quad (12)$$

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Formes optimisées

Les structures optimisées des molécules étudiées réalisées par DFT avec des marqueurs par B3LYP/6-31G (d) sont représentées par la figure 1.



**Figure 1** : Structures optimisées de KTZ, CTZ, TBZ et TCZ calculées avec B3LYP/6-31G (d)

#### 3.2. Paramètres de réactivité globale

Les valeurs des paramètres globaux de chimie quantique calculés avec le B3LYP/6-31G (d) sont listées dans le tableau 1.

**Tableau 1**: Descripteurs quantiques des molécules étudiées

Paramètres	Ketoconazol	Clotrimazol	Thiabendazol	Tioconazol
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5,5553	-5,9233	-5,8341	-6,1246
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-0,9365	-0,7115	-1,3410	-1,1788
Gap d'énergie $\Delta E$ (eV)	4,6188	5,2118	4,4931	4,9458
Moment dipolaire $\mu$ (D)	6,0900	2,3297	3,4576	3,3014
Energie d'ionisation I (eV)	5,5553	5,9233	5,8341	6,1246
Affinité électronique A (eV)	0,9365	0,7115	1,3410	1,1788
Électronégativité $\chi$ (eV)	3,2459	3,3174	3,5875	3,6517
Dureté globale $\eta$ (eV)	2,3094	2,6059	2,2466	2,4728
Mollesse globale $S$ (eV) <sup>-1</sup>	0,4330	0,3837	0,4451	0,4043

<b>Fraction d'électrons transférés <math>\Delta E</math></b>	0,3754	0,3190	0,3099	0,2685
<b>Indice d'électrophilicité <math>\omega</math></b>	2,2810	2,1113	2,8644	2,6962
<b>Energie totale <math>E_T</math> (Ha)</b>	-2447,7078	-1417,9664	-947,6897	-2580,8709

### 3.3. Paramètres de réactivité locales

Le tableaux 2 donne les valeurs des charges de Mulliken, des différentes fonctions de Fukui et du descripteur dual des principaux centres d'adsorption des molécules étudiées.

**Tableau 2 :** Valeurs des paramètres de réactivité locale des composés étudiés :

Composés	Atomes	$q_k(N + 1)$	$q_k(N - 1)$	$q_k(N)$	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f_k(r)$
KTZ	1 C	- 0,008043	0,575909	0,012710	- 0,583952	0,563199	- <b>1,147151</b>
	3 C	0,000552	- 0,549299	- 0,001201	0,549851	- <b>0,548098</b>	1,097949
	20 N	0,310112	- 0,503597	- 0,000757	<b>0,813709</b>	- 0,502840	<b>1,316549</b>
CTZ	35 N	0,008430	- 0,420140	0,006860	- <b>0,428570</b>	0,427000	- <b>0,855570</b>
	39 C	- 0,010740	0,199150	0,000502	- 0,209890	<b>0,199652</b>	- <b>0,409542</b>
TBZ	3 C	0,167686	0,357305	- 0,018143	- 0,189619	<b>0,375448</b>	- 0,565067
	11 C	0,140353	0,487276	0,137379	- 0,346923	0,349897	- <b>0,696820</b>
	12 N	- 0,039596	- 0,765538	0,024209	<b>0,725942</b>	- 0,789747	<b>1,515689</b>
TCZ	1 C	0,183028	-0,36171	0,104877	<b>0,544738</b>	- 0,466587	1,011325
	4 C	0,170657	-0,35665	0,163793	0,527307	- 0,520443	<b>1,04775</b>
	5 S	- 0,030862	0,30463	0,045116	- 0,335492	<b>0,259514</b>	- <b>0,595006</b>

### 3.4. DISCUSSION

#### Analyse des paramètres de réactivité globale

Selon la théorie des orbitales moléculaires, la réactivité chimique est fonction de l'interaction entre les niveaux HOMO et LUMO des espèces qui réagissent [18]. L'énergie  $E_{HOMO}$  est un paramètre chimique quantique qui indique qu'une molécule peut donner des électrons à un système accepteur approprié d'orbitales moléculaires vides de basse énergie [19]. L'analyse des valeurs obtenues (tableau 1) montre que le kétoconazole possède la valeur la plus élevée de  $E_{HOMO}$ , cependant il pourrait avoir la meilleure capacité à donner des électrons au métal.



Ces molécules fournissent non seulement des électrons aux orbitales « d » des ions métalliques tels que ([Ar] 3d<sup>9</sup>), mais elles peuvent également recevoir des électrons de ces orbitales « d », conduisant à un échange mutuel d'électrons [20].

Dans notre cas, les valeurs faibles montrent que ces molécules ont tendance à recevoir des électrons. Plus les valeurs de  $E_{LUMO}$  sont faibles, plus il est probable que les molécules acceptent des électrons. La capacité de liaison de l'inhibiteur à la surface métallique augmente avec l'augmentation des valeurs d'énergie HOMO et la diminution des valeurs d'énergie LUMO, car la géométrie de l'état de base de l'inhibiteur et la nature de ses orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO, sont impliquées dans le processus d'inhibition [20]. Il convient de noter que la densité électronique de l'emplacement HOMO dans chaque molécule est principalement distribuée près des atomes d'azote (N) et d'oxygène (O) montrant que ce sont les sites préférés pour l'adsorption, alors que la densité LUMO a été distribuée presque de l'ensemble molécules.

En analysant les valeurs du gap d'énergie  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  pour ces composés moléculaires dans le tableau 1, on peut noter que TBZ a la valeur du gap d'énergie la plus faible. Par conséquent, ce composé peut être prédit comme étant le meilleur inhibiteur de corrosion par rapport aux autres molécules étudiées. En effet lorsque la valeur de  $\Delta E$  est faible, le transfert électronique entre les orbitales HOMO et LUMO est plus facile [21,22]. Cette bonne performance d'inhibition que pourrait posséder TBZ est due à la présence d'hétéroatomes (N, S) et de liaisons  $\pi$  capables d'assurer une bonne interaction entre le métal et les molécules.

En se référant au tableau, toutes les molécules étudiées ont une faible valeur d'électronégativité par rapport à celle du cuivre ( $\chi_{Cu}=4,98$  eV). Dans ce cas, le mouvement des électrons se fera de chaque molécule vers le métal. Il apparaît donc que la capacité de ces molécules à protéger le cuivre contre la corrosion se fera en recevant leurs électrons. En fait, le flux d'électrons se fera du système à faible électronégativité vers celui de valeur supérieure jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes [14].

On peut observer sur le tableau 1 que les valeurs de dureté ( $\eta$ ) des composés étudiés sont dans l'ordre suivant :  $\eta(TBZ) < \eta(KTZ) < \eta(TCZ) < \eta(CTZ)$ . Cet ordre est l'inverse de celui obtenu pour la douceur globale. Ainsi, l'inhibiteur avec la plus petite valeur de dureté globale (donc la valeur la plus élevée de douceur globale) pourrait avoir la meilleure performance inhibitrice dans le contrôle de la corrosion du cuivre en milieu acide, Dans ce cas, le TBZ pourrait mieux protéger le cuivre contre la corrosion que les autres composés étudiés.

Les valeurs  $\Delta N$  des composés étudiés sont inférieures à 3,6. Il s'ensuit dans ce cas que ces composés donnent des électrons au cuivre afin de renforcer sa surface [23]. En effet, lors de la corrosion du cuivre, celui-ci perd des électrons. Afin de le protéger, chaque composé donnera des électrons pour compenser les électrons perdus.

Les molécules étudiées peuvent être de bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre car d'une part les orbitales « d » inoccupées de ([Ar] 3d<sup>9</sup>) peuvent accepter des électrons des inhibiteurs pour former une liaison de coordination. D'autre part, les molécules inhibitrices peuvent accepter des électrons de l'ion Cu<sup>2+</sup> avec une liaison de coordination.

Ces processus de donation et de contre-donation renforcent l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface du cuivre, Les valeurs d'énergie totale sont toutes négatives, cela implique que le transfert d'électrons métal-molécule est possible [24,25].

### Analyse des paramètres de réactivité locale

Les sites probables d'attaques nucléophiles sont les sites pour lesquels les valeurs de l'indice de Fukui  $f_k^+$  et du descripteur dual sont les plus importantes. Quant aux sites d'attaque électrophiles, ils sont identifiés par la plus grande valeur de l'indice de Fukui  $f_k^-$  et par la plus petite valeur du descripteur dual  $\Delta f_k(r)$ . En cas d'ambiguïté les atomes avec la plus grande valeur et la plus petite valeur de  $\Delta f_k(r)$  pour un même composé sont respectivement les sites probables d'attaques nucléophiles et électrophiles.

Ainsi au vu de ce qui précède et après analyse du tableau 2 les différents sites de réactivité des molécules étudiées sont consignés dans le tableau 3.

**Tableau 3** : Récapitulatif des sites de réactivité des différentes molécules

Molécules	Sites probables pour les attaques Nucléophiles	Sites probables pour les attaques Électrophiles
KTZ	N(20)	C(1)
CTZ	N(35)	C(39)
TBZ	N(12)	C(11)
TCZ	C(4)	S(5)

De ce fait, il apparaît que la réactivité des inhibiteurs étudiés est fortement dépendante des atomes de carbone. Les sites probables d'attaques nucléophiles sont dominés par les atomes d'azote (N). Ces sites associés à l'orbitale LUMO pourraient recevoir des électrons qui proviendraient du métal. Quant aux sites probables d'attaques électrophiles, ils sont dominés par les atomes de carbone (C) avec la présence d'un atome de soufre (S), Ces sites sont susceptibles de donner des électrons au métal. Les propriétés donneur-accepteur que possèdent ces molécules leur confèrent une bonne capacité à protéger le cuivre contre la corrosion en solution d'acide nitrique.

### 4. Conclusion

Des études de chimie quantique justifiées par des calculs DFT ont révélé que le pouvoir inhibiteur de KTZ, CTZ, TBZ et TCZ est favorisé par leur capacité de donneur-accepteur d'électrons. Ces propriétés d'inhibition pourraient renforcer la surface du cuivre en réduisant sa dégradation. L'écart d'énergie, la douceur et la dureté indiquent que le TBZ pourrait avoir les meilleures performances inhibitrices de la corrosion du cuivre dans la solution étudiée. Les valeurs d'énergie totale des composés étudiés prédisent

que les échanges électroniques entre eux et le cuivre sont favorables. De plus, les valeurs des indices de Fukui et du double descripteur ont conduit à des prédictions précises des positions d'attaque électrophile et nucléophile. Ces positions ont également estimé l'importance des atomes d'azote, de carbone et de soufre dans la réactivité locale.

## 5. Références :

1. Zhang T., Yongming T., Ziyi C., Wenheng J., Zhenglei W, and Yizhong C, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl) benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 2012; 61, 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.045>
2. Niamien PM, Essy F K, Trokourey A, Yapi A, Aka H, K, and Diabate D, Correlation between the molecular structure and the inhibiting effect of some benzimidazole derivatives, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(1):59-65, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.025>
3. Mougo André Tigori, Amadou Kouyaté, Victorien Kouakou, Paulin Marius Niamien and Albert Trokourey, Computational approach for predicting the adsorption properties and inhibition of some antiretroviral drugs on copper corrosion in HNO<sub>3</sub>, *European Journal of Chemistry*, 2020; 11(3): 235-244, <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.3.235-244.2011>
4. Tigori, M,A,, Kouyaté, A,, Kouakou, V.,, Niamien, P,M, and Trokourey, A., Inhibition Performance of Some Sulfonylurea on Copper Corrosion in Nitric Acid Solution Evaluated Theoretically by DFT Calculations, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2020;10(3):139-157, <https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103008>,
5. Mahendra Yadav, Debasis Behera, Sumit Kumar and Rajesh Ranjan Sinha, (2013) Experimental and Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Benzimidazole Derivatives for Mild Steel in HCl, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013; 52(19):6318-6328,
6. Hassane Lgaz, Ill-Min Chung, Mustafa R, Albayati, Abdelkarim Chaouiki, Rachid Salghi and Shaaban K, Mohamed, (2020) Improved corrosion resistance of mild steel in acidic solution by hydrazone derivatives: An experimental and computational study, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1):2934-2954, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.004>
7. M, Khattabi, F, Benhiba, S, Tabti, A, Djedouani, A, El Assyry, R, Touzani, I, Warad, H, Oudda and A, Zarrouk, Performance and computational studies of two soluble pyran derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl, *Journal of Molecular Structure*, 2019;1196: 231-244, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.070>
8. Y, Qiang, S, Zhang, S, Yan, X, Zou, S, Chen, Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution, *Corrosion Science*, 2017; 126: 295–304, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.012>
9. S, M, A, Hosseini and A, Azimi, “The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-ylthiourea,” *Corrosion Science*, 2009; 51(4): 728–732, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.019>
10. Alagarsamy, V.; Solomon, V,R.; Dhanabal, K, Synthesis and pharmacological evaluation of some 3-phenyl-2-substituted-3H-quinazolin-4-one as analgesic, anti-inflammatory agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, 15, 235–241, <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.09.065>
11. M, J, Frisch, G, W, Trucks, H, B, Schlegel, G, E, Scuseria, M, A, Robb, J, R, Cheeseman, G, Scalmani, V, Barone, B, Mennucci, G, A, Petersson, H, Nakatsuji, M, Caricato, X, Li, H, P, Hratchian, A, F, Izmaylov, J, Bloino, G, Zheng, J, L, Sonnenberg, M, Hada, M, Ehara, K, Toyota, R, Fukuda, J, Hasegawa, M, Ishida, T, Nakajima, Y, Honda, O, Kitao, H, Nakai, T, Vreven, J, A, Montgomery, Jr., J, E, Peralta, F, Ogliaro, M, Bearpark, J, J, Heyd, E, Brothers, K, N, Kudin, V, N, Staroverov, R, Kobayashi, J, Normand, K, Raghavachari, A, Rendell, J, C, Burant, S, S, Iyengar, J, Tomasi, M, Cossi, N, Rega, J, M, Millam, M, Klene, J, E, Knox, J, B, Cross, V, Bakken, C, Adamo, J, Jaramillo, R, Gomperts, R, E, Stratmann, O, Yazyev, A, J, Austin, R, Cammi, C, Pomelli, J, W, Ochterski, R, L, Martin, K, Morokuma, V, G, Zakrzewski, G, A, Voth, P, Salvador, J, J, Dannenberg, S, Dapprich, A, D, Daniels, Ö, Farkas, J, B, Foresman, J, V, Ortiz, J, Cioslowski and A, D, J, Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, 09, 2009,
12. W, Yang, R, G, Parr, "Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis" proceeding of the National Academy of Sciences, 1985, 82(20):6723-6726
13. Koopmans, T, (1934) About the Assignment of Wave Functions and Eigenvalues to the Individual Electrons of Atoms, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, 1934; 1:104-113, [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
14. Yang, W, and Parr, R,G, (1986) Absolute Electronegativity and Hardness Correlated with Molecular Orbital Theory, Proceeding of the National Academy of Sciences, 83, 8440-8441, <https://doi.org/10.1073/pnas.83.22.8440>
15. Parr, R,G,, Szentpaly, L, and Liu, S, (1999) Electrophilicity Index, *Journal of the American Chemical Society*, 121:1922-1924, <https://doi.org/10.1021/ja983494x>,
16. Models, 76, AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, *Journal of the American Chemical Society*, 107:3902-3909, <https://doi.org/10.1021/ja00299a024>

17. Christophe Morell André Grand Alejandro Toro-Labbé, ,New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, Journal of Physical Chemistry, A, 2004;109(1): 205-212, <https://doi.org/10.1021/jp046577a>
18. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. B. Rahoma, and H. Mesmari, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. Journal of Molecular Structure, 2010,969(1–3): 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.02.051>
19. Abdelqader El Guerraf, Abderrahim Titi, Karima Cherrak, Naoual Mechbal, Mohamed El Azzouzi, Rachid Touzani, Belkheir Hammouti and Hassane Lgaz. The Synergistic Effect of Chloride Ion and 1,5-Diaminonaphthalene on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Insights. Surfaces and Interfaces,2018; 13, 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.09.004>
20. Ahamad, I., Prasad, R. and Quraishi, M.A., Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. Corrosion Science, 2010,52 (4):1472-1481. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.015>
21. A Singh; KR Ansari; A Kumar; W Liu; C Songsong; Y Liu. "Electrochemical, surface and quantum chemical studies of novel imidazole derivatives as corrosion inhibitors for J55 steel in sweet corrosive environment" Journal of Alloys and Compounds.2017;72:121-133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.072>
22. Reza Teimuri-Mofrad, Iraj Ahadzadeh, Mahdi Gholamhosseini-Nazari, Somayeh Esmati and Aziz Shahrifa. (2018) Synthesis of Betti base derivatives catalyzed by nano-CuO-ionic liquid and experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition performance of them. Research on Chemical Intermediates,2018; 44(4):2913-2927. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3287-2>
23. Lukovits, I., Kalman, E. and Zucchi, F. (2001) Corrosion Inhibitors-Correlation between Electronic Structure and Efficiency. Corrosion, 57, 3-8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>
24. Nwankwo, H.U., Olasunkanmi, L.O. and Ebenso, E.E. (2017) Experimental, Quantum Chemical and Molecular Dynamic Simulations Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Some Carbazole Derivatives. Scientific Report, 7, 2436-2446. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02446-0>
25. Mohamed El Faydy , Fouad Benhiba , Hafida About , Younes Kerroum , Abdellah Guenbour , Brahim Lakhrissi , Ismail Warad , Chandrabhan Verma , El-Sayed M. Sherif , Eno E. Ebenso , Abdelkader Zarrouk , Experimental and computational investigations on the anti-corrosive and adsorption behavior of 7-N,N'-dialkylaminomethyl-8- Hydroxyquinolines on C40E steel surface in acidic medium, Journal of Colloid and Interface Science, Journal of Colloid and Interface Science,2020; 576: 330–344. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.010>

## **Étude des interactions moléculaires par liaison hydrogène de formes chargées de Makaluvamines et de la stabilité des complexes avec h<sub>2</sub>o et l'Ac Glu (Ac Glu) par la théorie de la fonctionnelle de la densité (b3lyp)**

**Sékou DIOMANDÉ<sup>1\*</sup>, Soleymane KONÉ<sup>2\*</sup>, Affoué Lucie BÉDÉ<sup>2</sup>, et El-Hadji Sawaliho BAMBA<sup>2</sup>**

*1. UFR Agriculture, Ressources Halieutiques et Agro-industrie, Université de San Pedro.*

*2. Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière : UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny*

*22 BP 582 Abidjan 22 (Côte-d'Ivoire)*

*Groupe Thématique (GT4): ReCMOA*

*[\\*dsekou86@yahoo.fr](mailto:dsekou86@yahoo.fr)*

### **Résumé**

Les Makaluvamines, isolées d'éponges marines *Zyzzya* possèdent plusieurs activités biologiques dont l'activité anticancéreuse. Cette étude envisage de comprendre le(s) mode(s) d'interaction des Makaluvamines. Des calculs sont réalisés avec le logiciel Gaussian 09 en phase gazeuse aux niveaux de théorie B3LYP/6-311++G(d,p) et B3LYP/6-31+G(d,p). D'abord, le potentiel électrostatique (PES) à la surface moléculaire. Ces calculs ont révélé les sites accepteurs et donneurs de liaisons hydrogènes (LH) des formes chargées. Ensuite, les interactions établies par LH entre Makaluvamines et une molécule d'eau puis avec Ac Glu sont étudiées. Les complexes avec H<sub>2</sub>O et ceux avec Ac Glu sont étudiés aux niveaux B3LYP/6-311++G(d,p) et B3LYP/6-31+G(d,p) respectivement. Enfin, les énergies des interactions corrigées BSSE ainsi que les stabilités relatives des complexes sont calculées et analysées. Les différents calculs réalisés ont montré que les oxygènes O<sub>13</sub>, O<sub>26</sub> et azotes N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub> et N<sub>17</sub> sont accepteurs de LH. Les hydrogènes de ces sites forment de fortes LH avec respectivement l'oxygène de H<sub>2</sub>O et l'oxygène O<sub>4</sub> de Ac Glu. Les complexes à deux corps les plus stables se forment avec la Makaluvamine O suivis de ceux de N<sub>17</sub>H. Ces molécules pouvant former des clusters en milieu naturel, une étude de la coopérativité est envisagée.

**Mots clés :** Makaluvamines, potentiel électrostatique, liaison hydrogène

**Study of molecular interactions by hydrogen bond of charged forms of Makaluvamines and complex stability with h<sub>2</sub>o and glutamic acid (glu ac) by the theory of the functional of density (b3lyp)**

### **Abstract**

Makaluvamines, isolated from *Zyzzya* marine sponges, have several biological activities including anticancer activity. This study plans to understand the interaction mode(s) of Makaluvamines. Some calculations are carried out with the Gaussian 09 software in gas phase at the B3LYP/6-311++G(d,p)

and B3LYP/6-31+G(d,p) levels of theory. First, the electrostatic potential (ESP) at the molecular surface. These calculations revealed the hydrogen bond acceptor and donor sites (HB) of the charged forms. Then, the interactions established by HB between Makaluvamines and a water molecule and with Glu Ac are studied. The complexes with H<sub>2</sub>O and those with Glu Ac are studied at the B3LYP/6-31++G(d,p) and B3LYP/6-31+G(d,p) levels respectively. Finally, the energies of the BSSE corrected interactions and the relative stabilities of the complexes are calculated and analyzed. The different calculations have shown that the oxygens O<sub>13</sub>, O<sub>26</sub> and nitrogens N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub> and N<sub>17</sub> are HB acceptors. The hydrogens of these sites form strong HB with the oxygen of H<sub>2</sub>O and the oxygen O<sub>4</sub> of Glu Ac, respectively. The most stable two-body complexes are formed with Makaluvamine O followed by those of N<sub>17</sub>H. These molecules being able to form clusters in natural environment, a study of the cooperativity is envisaged.

**Keywords** : Makaluvamines, Electrostatic potential, Hydrogen bond

## 1. Introduction

Le cancer reste une cause majeure de morbidité et de mortalité dans le monde entier, malgré les avancées significatives de la recherche biomédicale au cours des dernières décennies. Cette pathologie a une probabilité d'augmenter sa prévalence [1, 2]. En effet, la Banque mondiale a estimé que l'incidence de 12,7 millions de nouveaux cas en 2008 [3], devrait atteindre 21,4 millions en 2030 [2].

Dans la recherche de solutions aux problèmes de santé causés par le cancer, il est impératif de trouver de nouveaux médicaments plus efficaces. Les organismes marins sont une source riche de composés aux propriétés pharmacologiques uniques [4, 5]. De nombreux produits naturels marins dotés de nouvelles structures moléculaires et de diverses fonctions biologiques ont été signalés au cours des dernières décennies [6]. Des études ont démontré que les Makaluvamines, une classe d'alcaloïdes alcaloïdes pyrrolo-iminoquinoniques marins isolés des éponges du genre *Zyzya*, présentent une puissante cytotoxicité in vitro et in vivo pour plusieurs lignées cellulaires cancéreuses humaines. Cette cytotoxicité a été attribuée à leurs activités en tant qu'inhibiteurs de la topoisomérase II [7-13]. Ces travaux ont montré l'efficacité des Makaluvamines utilisées dans le traitement des cancers en général et des cancers du côlon, du sein et du poumon en particulier.

Dans un travail précédent, nous avons étudié la stabilité des différentes formes possibles (neutres, protonées ou méthylées) des Makaluvamines [14]. L'étude des interactions de ces molécules est indispensable pour comprendre leur(s) mode(s) d'action dans les sites biologiques. Les calculs de potentiel électrostatique de la surface moléculaire des différentes formes seront réalisés. Ils serviront de révélateurs non seulement pour les principaux sites d'interaction mais aussi pour les modifications induites par protonation et/ou méthylation. L'étude des interactions entre ces structures protonées et méthylées des Makaluvamines avec une molécule d'eau d'une part et avec l'acide glutamique (résidu protéique de la topoisomérase II) d'autre part est réalisée. Ces calculs permettront d'examiner la stabilité

relative des complexes de makaluvamine avec l'eau puis avec l'acide glutamique (Ac Glu). Cette analyse sera menée à partir de l'analyse de la liaison hydrogène (LH) ainsi que des énergies d'interaction des fragments moléculaires qui forment la "supermolécule".

Les énergies d'interaction sont corrigées de la BSSE. Les différents calculs théoriques sont effectués en la phase gazeuse avec la fonctionnelle B3LYP associée à la base 6-311++G (d,p) ou 6-31+G (d,p).

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Matériel**

Seize (16) Makaluvamines répertoriées dans la littérature constituent l'ensemble des molécules de cette étude. Les structures 2D de ces molécules sont regroupées dans le Figure 1 ci-dessous.

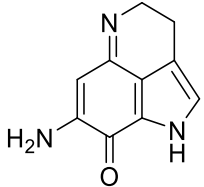
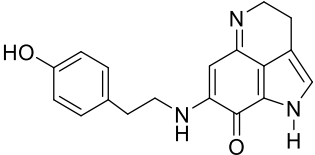
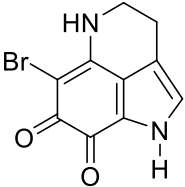
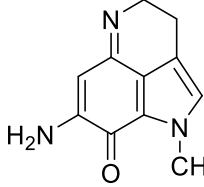
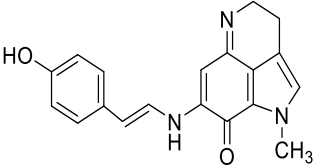
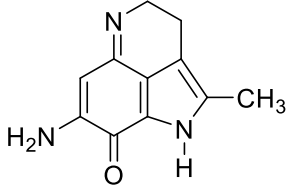
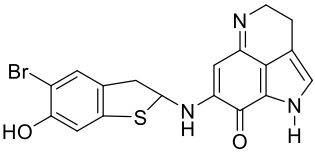
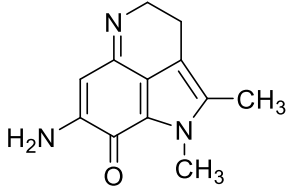
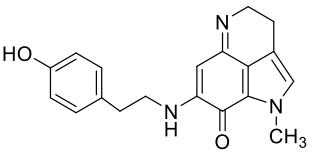
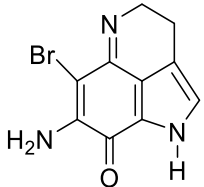
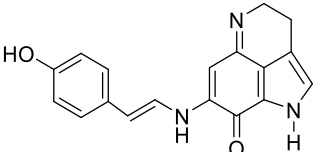
Makaluvamine	Refcode / nature	Makaluvamine	Refcode / nature	Makaluvamine	Refcode / nature
	I / Neutre A <sub>1</sub> / méthylée		D / Protonée J / méthylée		O / Neutre
	A / Neutre		E / Protonée G / méthylée		
	C / Neutre		F / Protonée		
	H / Neutre		K / Protonée P / méthylée		
	N / Neutre		M / Protonée L / méthylée		

Figure 1: Structures 2D des différentes Makaluvamines répertoriées et étudiées



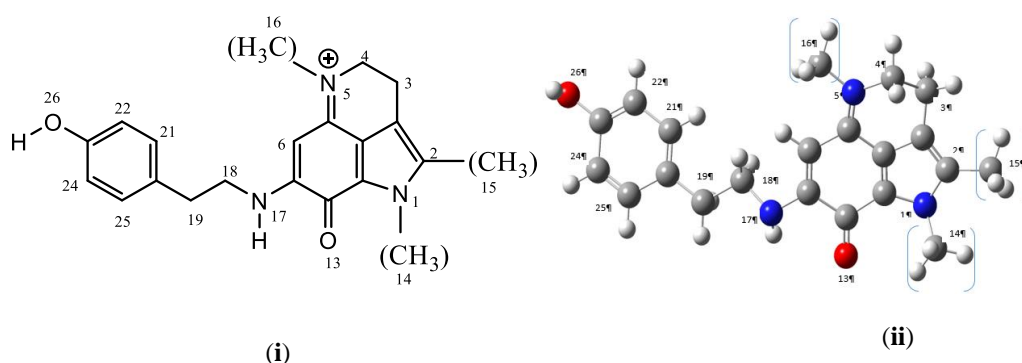
## 2.1. Méthodes

Les calculs sont effectués avec le logiciel Gaussian 09 [15]. La méthode utilisée est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [16]. Des calculs théoriques antérieurs sur les propriétés moléculaires ont montré que les fonctionnelles hybrides comme B3LYP et d'autres, combinées à une base de fonctions étendue, conduisent à des valeurs qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [17]. Nos calculs, d'optimisation des géométries moléculaires, sont suivis par ceux des fréquences de vibration. Ils sont réalisés pour chaque structure de l'ensemble des molécules étudiées. Les valeurs du potentiel électrostatique à la surface de la molécule (ESP) et les énergies d'interaction avec soit la molécule d'eau soit la molécule d'Ac Glu. Avec la molécule d'eau, le niveau de théorie choisi est B3LYP/6-311++G(d,p). Quant aux énergies d'interaction avec l'Ac Glu, elles sont calculées au niveau B3LYP/6-31+G(d,p). L'approche de la "supermolécule" utilisée entraîne en fait une erreur sur la valeur de l'énergie de formation de celle-ci à partir des fragments (ou monomères) qui la composent. Cette erreur est due au phénomène de superposition des bases de fonctions. Elle est désignée par "Basis Set Superposition Error" et notée BSSE. Cette erreur se traduit par une stabilisation énergétique excessive du complexe par rapport aux monomères. Dans cette étude, ces calculs sont effectués au niveau B3LYP/6-31+G(d,p).

## 3. Résultats et discussion

### 2.1.1 Approche qualitative des sites d'interaction : potentiel électrostatique moléculaire

Pour l'analyse du PES des Makaluvamines, nous nous sommes focalisés sur les valeurs minimales ( $V_{s,min}$ ) des hétéroatomes (accepteurs de LH) et maximales ( $V_{s,max}$ ) de tous les hydrogènes des molécules. Pour cette analyse, la Figure 2 indique la numérotation utilisée pour les hétéroatomes et les carbones porteurs d'hydrogène(s). Dans certaines molécules, à la place des méthyles 14, 15 et 16, il y a des atomes d'hydrogène. Dans les Makaluvamines neutres, il n'y a pas de méthyle 16 ou d'atome d'hydrogène.



**Figure 2 :** Numérotation 2D (i) et 3D (ii) adoptée pour l'analyse du potentiel électrostatique d'interaction des molécules de Makaluvamines.

Dans notre analyse, lorsqu'un atome porte plusieurs hydrogènes, le potentiel électrostatique déterminé correspond à la valeur moyenne pour ces hydrogènes. Pour les azotes N<sub>1</sub>-N<sub>5</sub>-N<sub>17</sub>, c'est également les valeurs moyennes qui sont présentées. Le Tableau 1 rapporte les valeurs du potentiel électrostatique d'interaction des différents sites des structures neutre, protonée et méthylée de la Makaluvamine I.

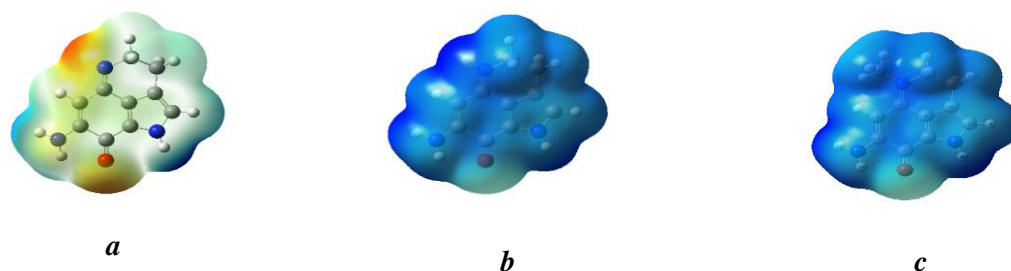
**Tableau 1 :** Valeurs moyennes du potentiel électrostatique d'interaction  $V_s$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de différents sites de la Makaluvamine de référence : neutre I, protonée  $\text{IH}^+$  et méthylée  $\text{I}^Y$ . Ces calculs sont faits au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

Site	$V_s \cdot 10^3$			$\Delta V_1 / \Delta V_2$
	I	$\text{IH}^+$	$\text{I}^Y$	
N <sub>1</sub> -N <sub>5</sub> -N <sub>17</sub>	-48,24	-47,75	-47,76	0,50
O <sub>13</sub>	-58,76	-58,36	-58,38	0,40
N <sub>1</sub> H	-2,58	<b>-2,22</b>	<b>-2,23</b>	0,36
C <sub>2</sub> H	-2,80	-2,46	-2,47	0,34
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-2,92	-2,55	-2,56	0,36
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	-2,95	-2,53	-2,53	0,42
N <sub>5</sub> H	----	<b>-2,23</b>	----	
C <sub>16</sub> H <sub>3</sub>	----	----	-2,52	
C <sub>6</sub> H	-2,90	-2,47	-2,48	0,43
N <sub>17</sub> H <sub>2</sub>	-2,69	<b>-2,25</b>	<b>-2,26</b>	0,44

$\Delta V_1$  et  $\Delta V_2$  : sont respectivement les écarts  $V_s(\text{IH}^+) - V_s(\text{I})$  et  $V_s(\text{I}^Y) - V_s(\text{I})$  pour un site donné.

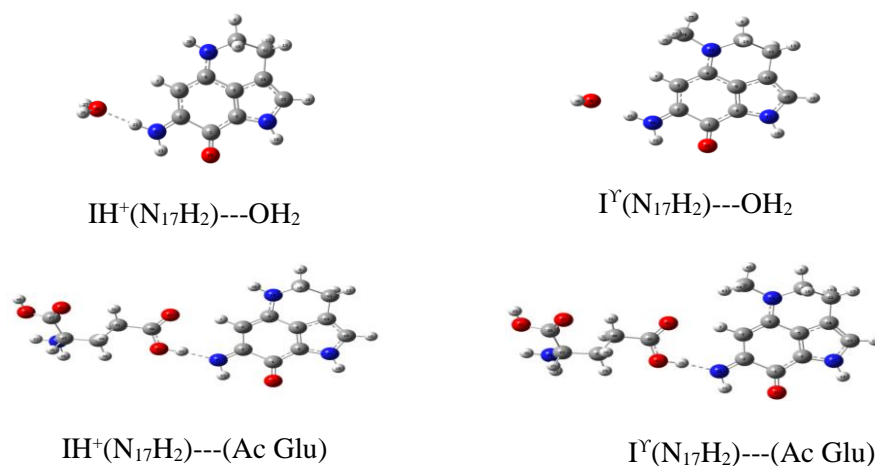
L'oxygène O<sub>13</sub> avec une valeur de  $V_{s,\text{min}}$  plus négative dans I (-58760  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\text{IH}^+$  (-58360  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\text{I}^Y$  (-58380  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) présente la plus grande aptitude d'accepteur de LH et suivent les azotes N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub>, et N<sub>17</sub>. Les hydrogènes dans leur ensemble présentent les maximas  $V_{s,\text{max}}$  du potentiel électrostatique d'interaction. La protonation et la méthylation de la Makaluvamine induisent une augmentation des valeurs  $V_s$  du potentiel électrostatique de tous les sites. Ces résultats traduisent une réduction de la force des sites accepteurs (O<sub>13</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub> et N<sub>17</sub>) et l'exaltation du pouvoir électrophile des hydrogènes des molécules protonée ( $\text{IH}^+$ ) et méthylée ( $\text{I}^Y$ ). Les hydrogènes N<sub>1</sub>H, N<sub>5</sub>H et N<sub>17</sub>H<sub>2</sub>, avec des valeurs de  $V_{s,\text{max}}$  (en gras) plus élevées et voisines, sont les plus électrophiles dans  $\text{IH}^+$ . Ils établiront plus facilement des LH avec des accepteurs d'autres molécules. Dans la molécule méthylée  $\text{I}^Y$ , les hydrogènes des sites N<sub>1</sub>H et N<sub>17</sub>H établiront préférentiellement les LH avec les accepteurs d'autres molécules. Dans cette molécule, les hydrogènes de la méthylation (C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>) et ceux des sites C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ont également des propriétés électrophiles très voisines (valeurs en italique).

La Figure 3 montre l'effet de la protonation et de la méthylation sur le potentiel électrostatique d'interaction de la Makaluvamine I.



**Figure 3 :** Aspect de la carte du potentiel électrostatique d'interaction des Makaluvamines I; neutres (**a**), protonées (**b**) et méthylées (**c**)

Les couleurs rouge et bleu montrent des zones favorables respectivement à une attaque électrophile et à l'établissement de liaison hydrogène (LH). Il est clair que les formes chargées  $IH^+$  et  $I^Y$  interagissent plus par LH. Dans la Figure 4 qui suit, sont exposées des exemples d'interactions par LH entre  $IH^+$  et  $H_2O/Ac\ Glu$  puis entre  $I^Y$  et  $H_2O/Ac\ Glu$ .



**Figure 4 :** Illustrations d'interaction par LH de Makaluvamine I, protonée  $IH^+$  et méthylée  $I^Y$  à partir d'un hydrogène  $N_{17}H_2$  avec  $H_2O$  et  $Ac. Glu$

Ces différents calculs faits pour toutes les Makaluvamines (16). Selon leurs similitudes structurales ou non, les Makaluvamines sont rassemblées en 4 groupes. Les résultats des molécules du groupe 1 sont donnés dans le Tableau 2 qui suit.

**Tableau 2** : Valeurs moyennes du potentiel électrostatique d'interaction  $V_s$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de différents sites des Makaluvamines neutres (A, C et H), protonées ( $\text{AH}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{HH}^+$ ) et méthylées ( $\text{A}^Y$ ,  $\text{C}^Y$ ,  $\text{H}^Y$ ); calculs faits au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

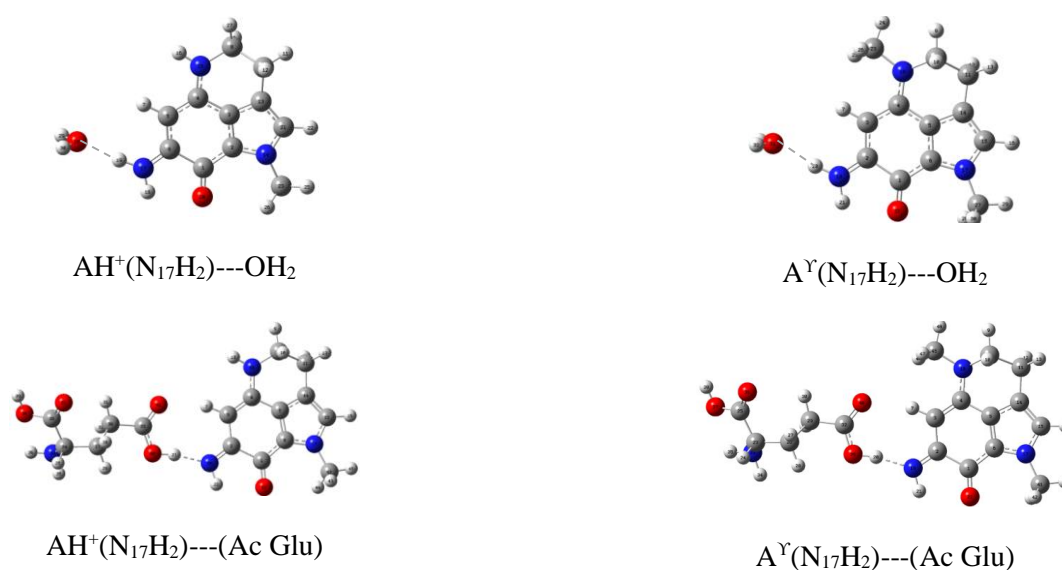
Site	$V_s \cdot 10^3$											
	A	AH <sup>+</sup>	A <sup>Y</sup>	$\Delta V_1/\Delta V_2$	C	CH <sup>+</sup>	C <sup>Y</sup>	$\Delta V_1/\Delta V_2$	H	HH <sup>+</sup>	H <sup>Y</sup>	$\Delta V_1/\Delta V_2$
N <sub>1</sub> -N <sub>5</sub> -N <sub>17</sub>	-48,24	-47,76	-47,77	0,50	-48,25	-47,77	-47,78	0,50	-48,25	-47,78	-47,79	0,50
O <sub>13</sub>	-58,76	-58,38	-58,39	0,40	-58,77	-58,38	-58,40	0,40	-58,77	-58,40	-58,41	0,40
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub>	-2,87	-2,56	-2,57	0,31					-2,87	-2,57	-2,58	0,30
C : (N <sub>1</sub> H)					-2,59	<b>-2,24</b>	<b>-2,25</b>	0,35				
C <sub>2</sub> H	-2,81	-2,47	-2,48	0,34								
C/H :												
(C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> )					-2,87	-2,57	-2,58	0,29	-2,87	-2,58	-2,59	0,29
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-2,93	-2,56	-2,57	0,37	-2,92	-2,56	-2,57	0,37	-2,93	-2,57	-2,57	0,36
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	-2,95	-2,54	-2,54	0,42	-2,95	-2,54	-2,54	0,42	-2,96	-2,55	-2,55	0,41
N <sub>5</sub> H	---	<b>-2,25</b>	---	---	---	<b>-2,24</b>	---	---	---	<b>-2,26</b>	---	---
C <sub>16</sub> H <sub>3</sub>	---	---	-2,53	---	---	---	-2,53	---	---	---	-2,54	---
C <sub>6</sub> H	-2,91	-2,48	-2,50	0,43	-2,91	-2,48	-2,50	0,43	-2,91	-2,49	-2,51	0,42
N <sub>17</sub> H <sub>2</sub>	-2,69	<b>-2,27</b>	<b>-2,28</b>	0,43	-2,69	<b>-2,26</b>	<b>-2,27</b>	0,43	-2,70	<b>-2,28</b>	<b>-2,29</b>	0,42

$\Delta V_1$  et  $\Delta V_2$  : sont respectivement les écarts  $V_s(\text{IH}^+) - V_s(\text{I})$  et  $V_s(\text{I}^Y) - V_s(\text{I})$  pour un site donné.

C'est toujours l'oxygène O<sub>13</sub> suivi de l'ensemble des azotes N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub> et N<sub>17</sub> qui sont les sites accepteurs des interactions par LH. La protonation et la méthylation produisent exactement les mêmes effets sur ces sites comme dans la Makaluvamine I. On observe une augmentation de V<sub>s,min</sub> et des V<sub>s,max</sub> après la protonation ou la méthylation. Tous ces résultats montrent bien une augmentation de l'électrophilie des hydrogènes. Il en résulte une augmentation de la capacité de ceux-ci à former des LH avec des accepteurs d'autres molécules. On constate à nouveau que les hydrogènes du site C<sub>16</sub>H<sub>3</sub> et ceux des sites C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ont des propriétés électrophiles très voisines (valeurs en italique).

Singulièrement c'est toujours l'un des hydrogènes N<sub>1</sub>H, N<sub>5</sub>H ou N<sub>17</sub>H<sub>2</sub> (valeurs en gras) des Makaluvamines chargées AH<sup>+</sup>, A<sup>Y</sup>, CH<sup>+</sup>, C<sup>Y</sup>, HH<sup>+</sup> ou H<sup>Y</sup>, qui doit prioritairement interagir par LH avec un site accepteur d'une autre molécule.

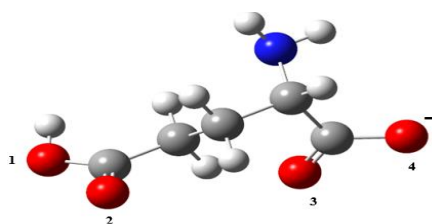
L'aspect de la carte du potentiel électrostatique d'interaction des Makaluvamines A, C et H est identique à celle de la Makaluvamine I dans les différentes formes (figure 3). La Figure 5 présente des interactions par LH des Makaluvamines chargées AH<sup>+</sup> et A<sup>Y</sup> avec une molécule d'eau d'une part et avec le résidu Ac Glu d'autre part. Ces interactions sont aussi typiques de celles observées entre H<sub>2</sub>O ou l'Ac Glu et les molécules chargées CH<sup>+</sup>, C<sup>Y</sup>, HH<sup>+</sup> et H<sup>Y</sup>.



**Figure 5 :** Types d'interactions par LH des Makaluvamines protonées et méthylées du groupe 1 à partir d'un hydrogène N<sub>17</sub>H<sub>2</sub> avec une molécule d'eau puis une molécule d'Ac Glu : cas des molécules AH<sup>+</sup> et A<sup>Y</sup>.

Cette figure montre des interactions établies par LH à partir du site N<sub>17</sub>H<sub>2</sub> et l'oxygène de H<sub>2</sub>O. Avec l'Ac Glu, deux LH sont établies ; l'une à travers un hydrogène N<sub>17</sub>H<sub>2</sub> et l'autre à travers l'hydrogène C<sub>6</sub>H.

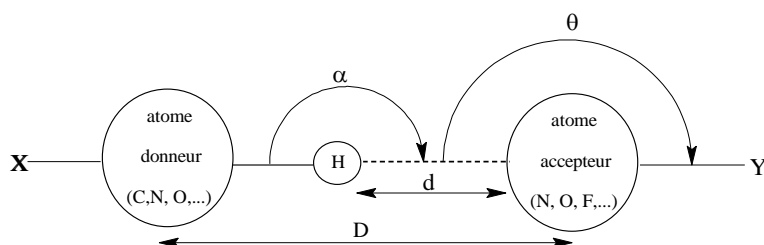
Afin de faire une description précise des interactions entre les Makaluvamines étudiées et l'Ac Glu, la numérotation de la Figure 6 ci-après est adoptée :



**Figure 6 :** Numéros affectés aux atomes accepteurs (oxygènes) de l'Ac Glu servant à décrire ses interactions par LH avec les Makaluvamines.

### 2.1.2 Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogènes

L'analyse géométrique des interactions par LH des Makaluvamines avec une molécule de H<sub>2</sub>O ou Ac Glu est effectuée conformément aux recommandations de Desiraju et Steiner [18], qui préconisent en particulier les paramètres définis sur la Figure 7.



**Figure 7 :** Paramètres géométriques  $d$ ,  $D$ ,  $\alpha$  et  $\theta$  de description de la LH.

Dans cette figure,  $d$  est la longueur de la LH exprimée par rapport à l'atome d'hydrogène (H étant au centre du repère),  $D$  la distance entre atomes lourds. Les angles  $\alpha$  et  $\theta$  décrivent quant à eux les caractères linéaire et directionnel respectivement de la LH. Dans le cas échéant, l'atome accepteur étant l'oxygène, un contact est défini comme une LH si  $d \leq 2,62 \text{ \AA}$ . Cette valeur limite correspond à la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène ( $1,10 \text{ \AA}$ ) [19] et d'oxygène ( $1,52 \text{ \AA}$ ) [20]. Les angles  $\alpha$  et  $\theta$  doivent satisfaire le critère d'angle de valence compris entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$  pour établir des LH. Plus ces angles sont ouverts, plus ils favorisent la formation de la LH.

**Tableau 3 :** Valeurs de paramètres géométriques des LH établies entre des Makaluvamines protonées et une molécule d'eau ; calculs faits au niveau B3LYP/6-311++G(d,p).

Complexes	Interactions	$\alpha$ (°)	$\theta$ (°)	$d$ (Å)	$D$ (Å)
IH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	174,81	123,48	1,86	2,88
AH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	175,15	123,39	1,87	2,89
CH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	175,26	123,32	1,86	2,88
HH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	175,05	123,41	1,87	2,89
NH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	155,35	126,94	1,89	2,85
OH <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	164,92	117,82	1,74	2,77

<b>DH<sup>+</sup> ou JH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	178,21	126,70	1,88	2,90
<b>EH<sup>+</sup> ou GH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	178,60	124,02	1,91	2,93
<b>KH<sup>+</sup> ou PH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	178,24	125,26	1,89	2,91
<b>FH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	176,00	126,16	1,87	2,89
<b>MH<sup>+</sup> ou LH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	178,53	124,00	1,91	2,93
<b>VH<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O</b>	N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	179,04	126,47	1,88	2,91

L'angle de linéarité  $\alpha$  est compris entre 155° et 179°. La tendance générale pour ce paramètre indique sa valeur proche de 180°. Cela traduit une linéarité presque parfaite des atomes donneur, hydrogène et accepteur. L'angle de direction  $\theta$  dont la valeur est comprise entre 117,8° et 126,5° est également largement au-dessus de la limite inférieure indiquée 90° des critères d'angles de Desiraju. Les valeurs du paramètre  $d$ , des longueurs des LH formées sont comprises entre 1,74 Å et 1,91 Å. Ces valeurs sont considérablement en dessous de la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène (2,62 Å). La distance entre les atomes donneur (N) et accepteur (O) est de l'ordre de 2,90 Å. Cette valeur est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de ces deux atomes (3,07 Å). Tous les paramètres (angulaires et distances) montrent clairement la formation d'une liaison H forte entre l'oxygène de la molécule d'eau et un hydrogène N<sub>17</sub>H ou N<sub>5</sub>H. Ces hydrogènes font partie des sites à  $V_{s,max}$  identifiés dans les structures protonées et méthylées des Makaluvamines. Ces résultats sont en accord avec ceux du PES d'interaction des Makaluvamines.

**Tableau 4 :** Valeurs de paramètres géométriques des LH établies entre des Makaluvamines protonées et une molécule d'Ac Glu ; calculs faits au niveau B3LYP/6-31+G(d,p).

Complexes	Interactions	$\alpha$ (°)	$\theta$ (°)	$d$ (Å)	$D$ (Å)
<b>IH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	169,88	112,67	1,01	2,72
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	160,64	124,74	2,26	3,31
<b>AH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	169,85	112,75	1,02	2,72
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	160,33	124,68	2,27	3,31
<b>CH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	169,84	112,75	1,02	2,72
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	160,52	124,61	2,27	3,31
<b>HH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	169,80	112,82	1,02	2,71
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	160,22	124,55	2,27	3,31
<b>NH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	173,15	109,86	1,00	2,78
<b>OH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	145,98	132,43	2,08	2,98
	Br...H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N	165,50	109,14	0,98	3,50
<b>DH<sup>+</sup> ou JH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	175,65	111,76	1,03	2,65
	C <sub>4</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	134,97	117,52	2,56	3,42
<b>EH<sup>+</sup> ou GH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	168,65	114,31	1,01	2,73
<b>KH<sup>+</sup> ou PH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	176,14	111,22	1,02	2,70

	C <sub>4</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	136,41	118,73	2,53	3,40
<b>FH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	168,47	112,12	1,01	2,73
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	157,04	124,63	2,25	3,27
<b>MH<sup>+</sup>ou LH<sup>+</sup> /Ac Glu</b>	N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	167,99	112,53	1,03	2,68
	C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	153,51	121,90	2,38	3,38
<b>VH<sup>+</sup>/Ac Glu</b>	C <sub>4</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	165,47	99,76	1,90	2,98
	C <sub>3</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	118,11	128,68	2,43	3,10

Les paramètres d'angles de linéarité et de direction sont favorables à la formation de LH entre les différentes Makaluvamines protonées et le ligand (Ac Glu). L'angle  $\alpha$  a des valeurs comprises entre 118° et 177°. L'alignement des atomes donneur, hydrogène et accepteur est donc approprié pour une interaction par LH. Quant à l'angle de direction  $\theta$ , sa valeur est entre 100° et 140°. Les distances entre l'oxygène (accepteur) et l'hydrogène sont comprise entre 1,00 Å et 2,56 Å. Elles sont toutes inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals (2,62 Å). L'écart entre les atomes donneur et accepteur (paramètre  $D$ ) est estimé entre 2,65 Å et 3,50 Å. L'ensemble des résultats confirment que ces interactions sont des LH fortes.

### 2.1.3 Caractéristiques énergétiques des interactions : stabilité des complexes

Ces calculs ont porté sur les énergies d'interaction non corrigées ( $\Delta E^{NCP}$ ), les corrections BSSE et les énergies d'interaction corrigées ( $\Delta E^{CP}$ ). En plus, les stabilités relatives  $\delta E$  sont calculées pour les différentes séries de complexes étudiés. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

**Tableau 5** : Paramètres énergétiques des interactions et stabilités relatives  $\delta E$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) des complexes formés entre les Makaluvamines protonées et une molécule de H<sub>2</sub>O.

Complexes	$\Delta E^{NCP}$	BSSE	$\Delta E^{CP}$	$\delta E$
<b>IH<sup>+</sup></b> : N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	-12,05	0,98	-11,07	3,39
<b>AH<sup>+</sup></b> : N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	-11,82	0,96	-10,86	3,60
<b>CH<sup>+</sup></b> : N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	-11,85	0,96	-10,89	3,57
<b>HH<sup>+</sup></b> : N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	-11,53	0,95	-10,57	3,89
<b>NH<sup>+</sup></b> : N <sub>17</sub> H...OH <sub>2</sub>	-10,61	0,88	-9,73	4,73
<b>OH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-15,56	1,10	-14,46	0,00
<b>DH<sup>+</sup>/JH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-11,50	1,01	-10,50	3,96
<b>EH<sup>+</sup>/GH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-10,45	0,99	-9,46	5,00
<b>FH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-10,79	1,00	-9,78	4,68
<b>KH<sup>+</sup>/PH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-11,23	0,97	-10,25	4,21
<b>MH<sup>+</sup>/LH<sup>+</sup></b> : N <sub>5</sub> H...OH <sub>2</sub>	-10,60	0,99	-9,61	4,85



Dans cette série de complexes, la molécule d'eau se fixe préférentiellement sur deux sites ; soit sur l'hydrogène N<sub>17</sub>H, soit sur N<sub>5</sub>H de la Makaluvamine. Les calculs du PES ont montré que ces sites sont classés parmi les meilleurs donneurs de LH des Makaluvamines protonées. L'énergie de cette interaction est comprise entre -9,46 kcal.mol<sup>-1</sup> et -14,5 kcal.mol<sup>-1</sup>. C'est avec la Makaluvamine O que l'interaction est plus forte. Ce résultat est en accord avec les données du Tableau 3 qui montrent que c'est dans le complexe avec cette molécule que la LH est la plus courte. Les autres complexes sont moins stables de 3,4 kcal.mol<sup>-1</sup> à 5 kcal.mol<sup>-1</sup>.

**Tableau 6 :** Paramètres énergétiques des interactions et stabilités relatives  $\delta E$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) formés entre les Makaluvamines protonées et une molécule d'Ac Glu.

Complexes	$\Delta E^{NCP}$	BSSE	$\Delta E^{CP}$	$\delta E$
<b>IH<sup>+</sup></b>				
N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-93,36	0,70	-92,66	45,74
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>AH<sup>+</sup></b>				
N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-91,14	0,71	-90,43	47,97
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>CH<sup>+</sup></b>				
N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-91,48	0,72	-90,76	47,64
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>HH<sup>+</sup></b>				
N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-89,52	0,73	-88,79	49,61
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>NH<sup>+</sup></b>				
N <sub>17</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-93,96	1,53	-92,43	45,97
<b>OH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-140,23	1,82	-138,40	0,00
Br...HO <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N				
<b>DH<sup>+</sup>/JH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	-89,59	0,80	-87,61	50,79
C <sub>4</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>EH<sup>+</sup>/GH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-87,97	0,88	-87,09	51,31
C <sub>4</sub> H...O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>FH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-94,65	0,88	-93,81	44,59
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>KH<sup>+</sup>/PH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-89,47	0,70	-88,77	49,63
C <sub>4</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				
<b>MH<sup>+</sup>/LH<sup>+</sup></b>				
N <sub>5</sub> H...O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	-88,75	1,17	-87,58	50,82
C <sub>6</sub> H...O <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N				

Exceptée la Makaluvamine NH<sup>+</sup>, cette série de complexes résultent d'interactions avec deux LH entre les monomères Makaluvamines protonées et une molécule d'Ac Glu. Les interactions sont beaucoup plus fortes qu'avec la molécule d'eau du fait de l'implication de l'ion glutamate à travers les oxygènes

O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub> qui sont ses sites les plus nucléophiles. Les énergies d'interactions corrigées de la BSSE varient entre -87 kcal.mol<sup>-1</sup> et -94 kcal.mol<sup>-1</sup>. On observe une énergie exceptionnellement plus forte -138,40 kcal.mol<sup>-1</sup> avec la Makaluvamine OH<sup>+</sup>. Cette molécule forme donc le plus stable des complexes avec l'Ac Glu. Les autres Makaluvamines (étudiées) donnent des complexes moins stables de 44 kcal.mol<sup>-1</sup> à 51 kcal.mol<sup>-1</sup>. Les énergies de complexation de AH<sup>+</sup> et CH<sup>+</sup> sont assez proches. Il en est de même pour les Makaluvamines IH<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup> et FH<sup>+</sup> tout comme pour DH<sup>+</sup>, EH<sup>+</sup>, HH<sup>+</sup>, KH<sup>+</sup> et MH<sup>+</sup>.

#### 4. Conclusion

L'analyse PES a permis l'identification et la classification des sites accepteurs et donneurs de LH pour les Makaluvamines. Dans l'ordre, les sites accepteurs sont O<sub>13</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>5</sub>, et N<sub>17</sub> puis les sites donneurs N<sub>1</sub>H, N<sub>5</sub>H et N<sub>17</sub>H<sub>2</sub>. Ces calculs ont révélé que la protonation et la méthylation ont le même effet sur ces sites et augmentent le caractère électrophile des sites donneurs. Les interactions des formes chargées des Makaluvamines avec une molécule de H<sub>2</sub>O ou d'Ac Glu ont montré que ces molécules engagent exclusivement leurs sites donneurs LH (N<sub>5</sub>H et N<sub>17</sub>H<sub>2</sub>). Ces sites conduisent à des interactions fortes. Très souvent, les interactions entre les Makaluvamines protonées ou méthylées Makaluvamines et Ac Glu sont multicentriques (deux ou trois centres). Avec la molécule H<sub>2</sub>O, ces types d'interactions ne sont observées qu'avec certaines Makaluvamines méthylées. Les paramètres géométriques ont montré que les interactions établies sont fortes LH, les longueurs entre 1,0 et 2,56 Å, et l'angle de linéarité  $\alpha$  est très favorable. Les énergies d'interaction entre les Makaluvamines chargées (protonées ou méthylées) et la molécule H<sub>2</sub>O, corrigées de la BSSE, sont comprises entre - 5,70 et -14,46 kcal/mol. Concernant les interactions avec le Ac Glu, les énergies corrigées sont comprises entre - 66,18 et - 138,40 kcal/mol. Ces valeurs d'énergie reflètent que les liaisons formées sont des LH fortes.

#### 5. Bibliographie

- [1]. IARC (2011) Cancer Incidence and Mortality Worldwide. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- [2]. WHO (2011) Global status report on noncommunicable diseases 2010 WT 500. WHO, Geneva, Switzerland.
- [3]. Ferlay J, Shin HR, Bray F, Forman D, Mathers C, Parkin DM (2010) Estimates of worldwide burden of cancer in 2008: GLOBOCAN 2008. *Int J Cancer* 127:2893–2917.
- [4]. Blunt JW, Copp BR, Munro MH, Northcote PT, Prinsep MR (2005) Marine natural products. *Nat Prod Rep* 22:15–61.
- [5]. Wang W, Rayburn ER, Velu SE, Nadkarni DH, Murugesan S, al. (2009) In vitro and in vivo anticancer activity of novel synthetic makaluvamine analogues. *Clin Cancer Res* 15(10):3511–3518.
- [6]. Gupta L, Talwar A, Chauhan PM (2007) Bis and tris indole alkaloids from marine organisms: new leads for drug discovery. *Curr Med Chem* 14:1789–1803.
- [7]. Casapullo A, Cutignano A, Bruno I, Bifulco G, Debitus C, al. (2001) Makaluvamine P, a new cytotoxic pyrroloiminoquinone from *Zyzzya cf. fuliginosa*. *J Nat Prod* 64:1354–1356.
- [8]. Venables DA, Concepcion GP, Matsumoto SS, Barrows LR, Ireland CM (1997) Makaluvamine N: a new pyrroloiminoquinone from *Zyzzya fuliginosa*. *J Nat Prod* 60:408–410.
- [9]. Schmidt EW, Harper MK, Faulkner DJ (1995) Makaluvamines HM and damirone C from the Pohnpeian sponge *Zyzzya fuliginosa*. *J Nat Prod* 58:1861–1867.

- [10]. Carney JR, Scheuer PJ, Kellyborges M (1993) Makaluvamine-G, a Cytotoxic Pigment from an Indonesian Sponge *Histodermella* Sp. *Tetrahedron* 49:8483–8486.
- [11]. Barrows LR, Radisky DC, Copp BR, Swaffar DS, Kramer RA, al. (1993) Makaluvamines, marine natural products, are active anticancer agents and DNA. topo II inhibitors. *Anticancer Drug Des* 8(5):333–347
- [12]. Radisky DC, Radisky ES, Barrows LR, Copp BR, Kramer RA et al (1993) Novel cytotoxic topoisomerase-II inhibiting pyrroloiminoquinones from Fijian sponges of the genus *zyzzya*. *J Am Chem Soc* 115:1632–1638
- [13]. Shinkre BA, Raisch KP, Fan LM, Velu SE (2007) Analogs of the marine alkaloid Makaluvamines: synthesis, topoisomerase II inhibition, and anticancer activity. *Bioorg Med Chem Lett* 17:2890–2893.
- [14]. Sékou Diomandé, Affoué Lucie Bédé, Soleymane Koné and ElHadji Sawaliho Bamba (2018) Determination of protonation and methylation sites of neutral Makaluvamines, relative stability and reactivity potential of the charged forms, *Int J Innov Appl Stud*, Vol. 25 No. 1 Dec., pp. 516-527.
- [15]. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16]. Hohenberg, P. Kohn, W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, B864
- [17]. Koch, W, Holthausen, (1999) *M.C.A in chemist's guide to densityfunctional theory* 2nd Ed, Wiley-VCH, Weinheim.
- [18]. Desiraju, G., Steiner, T. (1999) *The weak hydrogen bond: applications to structural chemistry and biology.*
- [19]. Rowland RS, Taylor R (1996). *J Phys Chem* 100:7384.
- [20]. Bondi A (1964). *J Phys Chem* 68:441.

## **Etude de la thérapie photodynamique par la méthode TD-DFT de quelques polyphénols alimentaires responsables des activités anticancérogènes : cas des dérivés flavonoïdes**

**Wawohinlin Patrice Ouattara, Kafoumba Bamba\*, Yeboua Kouassi ISAC, Affi Sopi Thomas, Kouakou Nobel N'guessan, Charles Guillaume Kodjo, Nahossé Ziao**

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 02 B.P. 801 Abidjan 02*

[wawohin@gmail.com](mailto:wawohin@gmail.com)

### **Résumé :**

Les flavonoïdes regorgent d'énormes atouts thérapeutiques liés à la diversité de leurs propriétés. Ce travail entrepris, s'inscrit dans la dynamique de la lutte contre le cancer dans le monde. L'objectif principal est de montrer par la méthode (DFT) l'utilisation des dérivés des flavonoïdes en thérapie photodynamique en vue d'amplifier l'efficacité de ces complexes. Les propriétés photosensibilisatrices ont été déterminées en utilisant les méthodes (DFT) et TDDFT au niveau B3LYP/6-31+G(d) sur une série de huit molécules. Il ressort de cette étude que les dérivés des flavonoïdes diffèrent de par certains de leurs paramètres physicochimiques. Ainsi, Parmi les complexes soumis à cette étude, seul le Quercetin pourra être utilisé dans le traitement des tumeurs superficielles dans le vide et dans l'eau. Ce travail n'étant pas exhaustif, nous souhaiterons étendre cette étude à d'autres dérivés flavonoïdes, vérifier l'effet du solvant et du niveau de calcul.

**Mots clés : Cancer, polyphénols, TDDFT, thérapie photodynamique**

### **Study of photodynamic therapy by the TD-DFT method of some dietary polyphenols responsible for anticarcinogenic activities: case of flavonoid derivatives**

#### **Abstract :**

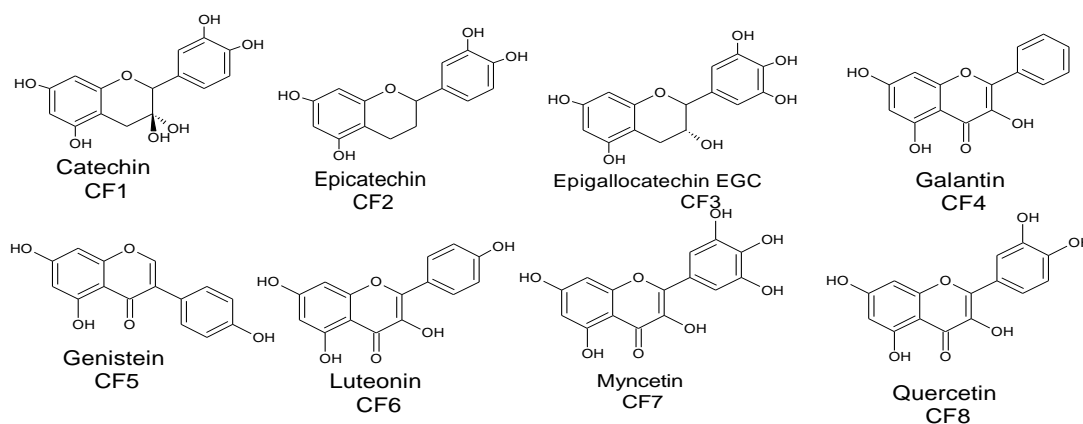
Flavonoids have enormous therapeutic potential due to the diversity of their properties. This work is part of the dynamics of the fight against cancer in the world. The main objective is to demonstrate the use of flavonoid derivatives in photodynamic therapy using the (DFT) method in order to enhance the efficacy of these complexes. The photosensitizing properties were determined using the (DFT) and TDDFT methods at the B3LYP/6-31+G (d) level on a series of eight molecules. The study shows that the flavonoid derivatives differ from one another for some of their physicochemical parameters. Thus, among the complexes submitted to this study, only Quercetin can be used in the treatment of superficial tumors in vacuum and in water. As this work is not exhaustive, we would like to extend this study to other flavonoid derivatives, to check the effect of the solvent and the level of calculation.

**Key words: Cancer, polyphenols, TDDFT, photodynamic therapy**

#### **1. Introduction**

Le cancer est un problème majeur de santé publique dans le monde. Selon les données de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le cancer est l'une des principales causes de mortalité dans le monde. En

2020, 19,3 millions de nouveaux cas de cancers ont été diagnostiqués et 10 millions de décès sont à déplorer des suites de cette maladie, selon des données publiées par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) [1]. A ce jour, le nombre de patients en rémission (la prévalence après le diagnostic sur cinq ans) atteint 50,6 millions dans le monde. Mais selon l’OMS, une personne sur cinq souffrira d’un cancer dans sa vie. Un homme sur huit et une femme sur onze en décèderont. Dans ces conditions l’OMS prévoit une augmentation du nombre de cas de 60 % dans les deux prochaines décennies. Chaque année en Côte d’Ivoire, 20000 à 22000 nouveaux cas de cancer sont dépistés. La pathologie cancéreuse est donc une réalité en Côte d’Ivoire [2]. Les prévisions indiquent que le nombre de décès dû au cancer pourrait atteindre 12 millions de personnes en 2030. [3]. Parmi les types de cancers rencontrés on peut citer les cancers du col de l’utérus, du sein et de l’ovaire chez la femme. Le cancer de la prostate chez l’homme. En dehors des cancers liés aux genres, il existe d’autres cancers tels que celui du foie, de la rate, du colon et bien d’autres. En ce qui concerne leur traitement, il en existe plusieurs méthodes à savoir la chirurgie, la radiothérapie, la chimiothérapie et hormonothérapie. En général, les cancers se traitent par l’utilisation d’agents cytotoxiques. Malheureusement, la majorité de ces agents induisent des effets indésirables non négligeables chez la quasi-totalité des patients. Pour réduire voire annuler ces désagréments et cette mortalité grandissante due au cancer, plusieurs équipes de recherches ont focalisé leurs travaux dans le sens de la lutte contre le cancer. Le milieu naturel a toujours été une source très importante de molécules à activités biologiques diverses. 60% des anticancéreux utilisés à l’heure actuelle sont d’origine naturelle [4]. Les composés chimiques issus des métabolites secondaires des plantes constituent l’un des axes majeurs de recherche dans l’optimisation des traitements existants. Les dérivés flavonoïdes demeurent parmi les plus sollicités en raison de leurs activités cytotoxiques sélectives contre les cellules tumorales. Cependant, l’efficacité de ces composés flavonoïdes pourrait être améliorée en combinant cette activité cytotoxique avec une activité photodynamique. Peu de travaux ont été consacrés à la recherche des activités photodynamiques de ces composés. C’est pourquoi cette étude dont le thème s’intitule « Etude de la thérapie photodynamique TPD par la méthode TD-DFT de quelques polyphénols alimentaires responsables des activités anti cancérogènes : cas des dérivés flavonoïdes. » sera focalisé sur la prédiction des activités photodynamiques de ses dérivés flavonoïdes. Parmi ses dérivés on peut citer : le catechin, l’Epicatechin, l’Epigallocatechin, le Galantin, le Genistein, le Luteonin, le Myncetin et le Quercetin. Pour mener à bien leurs études nous les avons codés respectivement de CF1 à CF8. La Figure 7 présente leurs structures.



**Figure 1 :** Structures des dérivés flavonoïdes étudiés

L'objectif général de ce travail est de prédire par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa composante dépendante du temps (TDDFT) l'utilisation de ces composés en thérapie photodynamique.

## 2. Méthodologie de calcul

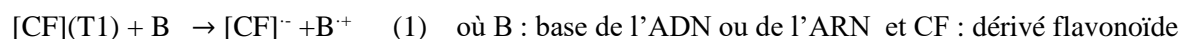
Les spectres d'absorption de toutes les molécules ont été obtenus avec la méthode TDDFT en calculant les 20 premières racines singulets et triplets dans le vide et dans l'eau ( $\epsilon = 78,39$ ). Les calculs TD-DFT dans le vide sont connus actuellement pour être précise à environ 0,2 eV (5 kcal / mol) [5]. Ces calculs ont été effectués sur les géométries optimisées dans le vide et dans l'eau. La fonctionnelle B3LYP a été choisie pour les calculs TDDFT pour sa capacité à reproduire quantitativement les résultats expérimentaux [5]. Les effets de solvant ont été pris en compte en faisant des calculs *single point* incluant le modèle du continuum polarisable (CPCM) développé par Tomasi et al., au niveau B3LYP / 6-31+G(d) [6]. Les paramètres photochimiques tels que l'affinité électronique verticale (VEA) et le potentiel d'ionisation vertical (VIP) ont été calculés.

## 3. Résultats

La plupart des flavonoïdes sont *in vitro*, antimutagènes ; a contrario, certains d'entre eux sont anticancérogènes et inhibiteurs de la croissance des cellules tumorales *in vitro*. Une combinaison de cette activité thérapeutique avec l'activité photodynamique pourrait améliorer l'efficacité de ces molécules thérapeutiques [7]. L'objectif ici est de découvrir le mécanisme de photosensibilisation de ces molécules avec les bases de l'ADN ou de l'ARN. En thérapie photodynamique, il existe essentiellement deux différents mécanismes à savoir le mécanisme de type I et celui de type II [8]. Dans le mécanisme I, la molécule réagit directement sur la base de l'ADN ou de l'ARN qui est supposée donner l'électron. Dans ce cas, le composé doit être soit dans son état excité, soit sous forme de cation. En ce qui concerne le mécanisme II, il est réalisé en présence de l'oxygène triplet  $^3\text{O}_2$  qui sera excité en singulet  $^1\text{O}_2$ , responsable de dommages de l'ADN ou de l'ARN.

### 3.1. Mécanisme I de photosensibilisation des dérivés flavonoïdes.

Dans ce mécanisme, plusieurs réactions avec les bases de l'ADN ou de l'ARN sont susceptibles de se produire. Premièrement, les dérivés flavonoïdes peuvent réagir dans leur état triplet T1 avec les bases de l'ADN ou de l'ARN en leur arrachant un électron conduisant ainsi à leur ionisation. Dans ce cas, le donneur est la base de l'ADN ou de l'ARN et l'accepteur est la molécule de dérivé flavonoïde. Cette réaction peut être traduite par l'équation 1 :

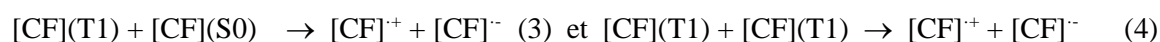
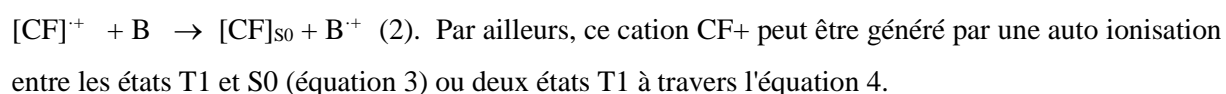


Cette réaction est régie par les affinités électroniques verticales à l'état triplet  $VEA_{T1}$  des dérivés flavonoïdes et les potentiels d'ionisations verticales VIP des bases d'ADN. Une somme négative des deux paramètres indique que cette réaction est autorisée [9]. Les différentes interactions suivant cette réaction sont consignées dans le tableau I.

**Tableau I:** Somme des paramètres  $VEA_T$  des dérivés flavonoïde et VIP des bases de l'ADN selon la réaction 1 ( $VEA_{T1}(CF) + VIP(B)$ ) au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

		VEAT+ VIP(ade)	VEAT+ VIP(cyto)	VEAT+ VIP(gua)	VEAT+ VIP(thym)	VEAT+ VIP(ura)
VIDE	Catéchin CF1	90,10	90,52	90,42	90,83	91,28
	Epicatéchin CF2	8,43	8,85	8,75	9,17	9,61
	Epigallocatechin CF3	8,87	9,29	9,19	9,60	10,05
	Galantin CF4	7,11	7,53	7,43	7,85	8,29
	Genistein CF5	7,24	7,67	7,56	7,98	8,42
	Lutéonin CF6	6,99	7,41	7,31	7,7	8,17
	Myncetin CF7	7,21	7,63	7,53	7,95	8,39
	Quercetin CF8	7,20	7,62	7,52	7,93	8,37
EAU	Catéchin CF1	5,78	6,10	5,56	6,20	6,50
	Epicatéchin CF2	5,94	6,26	5,73	6,37	6,66
	Epigallocatechin CF3	4,63	4,95	4,42	5,06	5,35
	Galantin CF4	3,39	3,71	3,18	3,82	4,11
	Genistein CF5	3,49	3,81	3,27	3,91	4,21
	Lutéonin CF6	4,56	4,88	4,35	4,99	5,28
	Myncetin CF7	3,23	3,55	3,01	3,65	3,95
	Quercetin CF8	3,31	3,63	3,09	3,73	4,03

Le tableau I regroupe les sommes traduisant les interactions entre les dérivés flavonoïdes et les bases de l'ADN ou de l'ARN. Ces valeurs sont toutes positives. Cela indique qu'aucune interaction suivant cette réaction n'est favorable thermodynamiquement. En outre, le cation radical  $CF^+$  peut réagir avec les bases de l'ADN en acceptant un électron. L'équation 2 illustre cette réaction.



L'équation est caractérisée par la somme VEAT1 + VIP ou VIPT1 +VEA des composés flavonoïdes. Aussi, une valeur négative de ces sommes témoignera de l'effectivité de la réaction thermodynamiquement. Le tableau II présente les sommes est VIP et VEA des CF.

**Tableau II** : Somme VEAT1+VIP ou VIPT1+VEA de la réaction d'auto ionisation des composés flavonoïdes au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

	VEAT1+VIP	VIPT1+VEA	VEAT1+VIPT1
VIDE	Catéchin CF1	89,28	89,06
	Epicatéchin CF2	7,53	7,22
	Epigallocatechin CF3	8,04	8,33
	Galantin CF4	6,42	5,64
	Genistein CF5	6,39	5,35
	Lutéonin CF6	6,15	5,12
	Myncetin CF7	6,13	5,60
	Quercetin CF8	-1,34	-2,41
EAU	Catéchin CF1	5,50	5,69
	Epicatéchin CF2	5,51	5,76
	Epigallocatechin CF3	4,27	3,50
	Galantin CF4	3,10	2,27
	Genistein CF5	3,14	2,11
	Lutéonin CF6	4,14	4,39
	Myncetin CF7	2,60	1,74
	Quercetin CF8	2,85	1,87

Le tableau II résume les différentes sommes relatives aux réactions 3 et 4. Toutes les valeurs des sommes VEAT1+VIP, VIPT1+VEA et VEAT1+VIPT1 sont toutes positives dans le vide comme dans l'eau sauf pour la molécule Quercetin qui possède des valeurs négatives dans le vide suivant les deux types de réaction. Ce qui indique que seule la molécule Quercetin est apte à générer un radical cationique suivant les 3 et 4 dans le vide. Par conséquent, cette molécule est capable d'arracher un électron aux bases de l'ADN ou de l'ARN suivant la réaction 4. De ce qui précède, nous pouvons dire que la molécule Quercetin pourra endommager l'ADN par interaction directe.

### 3.2. Mécanisme II de photosensibilisation des dérivés flavonoïdes

Dans le mécanisme II de la photosensibilisation, le photosensibilisateur doit être dans un état triplet. De cet état triplet T, premièrement le photosensibilisateur peut réagir directement avec l'oxygène en lui transférant son excès d'énergie, qui le fait passer l'oxygène  $^3\text{O}_2$  à son état singulet  $^1\text{O}_2$ . Cet oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  est un puissant oxydant qui réagit avec de nombreux constituants cellulaires tels les triacycles glycérols saturés, le cholestérol des membranes, les phospholipides, les acides aminés (histidine, tryptophane, méthionine) et les acides nucléiques [10]. De par sa durée de vie très courte et sa forte



réactivité,  $^1\text{O}_2$  réagit sur son lieu de formation dans la cellule [10]. L'interaction du photosensibilisateur à l'état triplet avec l'oxygène à l'état fondamental triplet ( $^3\text{O}_2$ ) peut être traduite par l'équation 5.  $\text{CF}(\text{T}1) + ^3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CF}(\text{so}) + ^1\text{O}_2$  (5)

Cette réaction dépend fortement de l'énergie de l'état excité triplet le plus bas du photosensibilisateur. Cela s'explique par le fait qu'un photosensibilisateur susceptible de produire de l'oxygène singulet doit posséder un gap énergétique entre l'état singulet fondamental et l'état excité triplet le plus bas  $\Delta\text{ES-T}$  supérieure à l'énergie nécessaire au passage de l'oxygène  $^3\text{O}_2$  à son état singulet  $^1\text{O}_2$  [11]. Cette énergie est estimée expérimentalement à 0,98 eV [11]. C'est pourquoi, nous avons évalué les énergies des états triplets les plus bas des dérivés flavonoïdes. La condition de la sélection de ces énergies est les énergies des états excités triplets  $\text{T}_n$  choisis doivent être inférieures à celles de leurs états excités singulets  $\text{S}_1$  respectifs [11]. Dans le tableau III, sont regroupées les énergies correspondant au premier état singulet  $\text{S}_1$ , ainsi que celles relatives aux six premiers états triplets de chaque composé.

**Tableau III** : Energies du premier état singulet excité et énergies des états triplets correspondant à chaque dérivé flavonoïde au niveau B3LYP/6-31g(d) dans le vide et dans l'eau.

		ETATS SINGULETS ET TRIPLETS						
		ES1	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5	ET6
VIDE	Catéchin CF1	4,77	-0,20	0,22	0,56	0,65	0,81	1,39
	Epicatéchin CF2	4,72	0,32	0,59	0,70	0,87	1,03	1,53
	Epigallocatechin CF3	4,69	-0,29	0,58	0,75	0,97	1,08	1,40
	Galantin CF4	3,55	0,34	0,77	1,00	1,03	1,07	1,11
	Genistein CF5	3,71	0,52	1,04	1,25	1,57	1,58	1,84
	Lutéonin CF6	3,59	0,52	1,03	1,22	1,29	1,52	1,71
	Myncetin CF7	3,47	0,53	1,02	1,19	1,40	1,49	1,19
	Quercetin CF8	2,60	1,08	1,09	1,3392	1,35	1,55	1,81
EAU	Catéchin CF1	4,89	-0,19	0,35	0,92	1,02	1,06	1,48
	Epicatéchin CF2	4,88	-0,25	0,78	0,89	1,23	1,39	1,50
	Epigallocatechin CF3	4,89	0,45	0,77	0,88	1,22	1,46	1,52
	Galantin CF4	3,64	0,83	1,01	1,14	1,49	1,73	1,87
	Genistein CF5	3,84	0,85	1,03	1,12	1,44	1,62	1,65
	Lutéonin CF6	3,64	-0,25	0,32	0,91	1,04	1,08	1,50
	Myncetin CF7	3,33	0,86	0,99	1,08	1,31	1,51	1,72
	Quercetin CF8	3,59	0,98	1,03	1,33	1,52	1,55	1,72

Le tableau III regroupe les énergies des premiers états singulets et leurs énergies des états triplets qui leur sont inférieures. Tous les dérivés flavonoïdes possèdent des énergies  $E_{\text{T}1}$  inférieures à 0,98eV sauf la molécule Quercetin. Cette molécule possède une énergie  $E_{\text{T}1}$  égale à 1,0756 eV et 0,9819 eV respectivement dans le vide et dans l'eau. Donc cette molécule est capable de produire de l'oxygène singulet dans le vide et dans l'eau par transfert d'énergie. Quant aux autres molécules, elles peuvent générer l'oxygène singulet  $^1\text{O}_2$  à des états autres que l'état  $\text{T}1$ . Par ailleurs, les CF à l'état triplet  $\text{T}1$

peuvent réagir avec l’oxygène  $^3\text{O}_2$  par Transfert d’électrons pour produire un anion radicalaire superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  selon cette équation :  $\text{CF}(\text{T1}) + 3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CF} + \text{O}_2^{\bullet-}$  (6)

Cette réaction est possible si la somme de  $\text{VIP}_{\text{T1}}$  des CF et l’affinité électronique adiabatique AEA de l’oxygène est négatif. Par ailleurs, l’affinité électronique adiabatique de l’oxygène  $^3\text{O}_2$  est -0,59eV dans le vide et dans l’eau est de -0,31 [11]. Les résultats de l’évaluation de cette somme sont inscrits dans le Tableau IV

**Tableau IV:** Energie des états triplets, différence entre AEA(O2) et VEA et somme AEA et VIPT des dérivées flavonoïdes.

		ET	AEA(O2)-VEA	VIPT1+AEA
VIDE	Catéchin CF1	0,22	-82,65	6,64
	Epicatéchin CF2	0,32	-1,07	6,47
	Epigallocatechin CF3	-0,29	-0,90	7,14
	Galantin CF4	0,77	-0,20	6,22
	Genistein CF5	1,04	-0,60	5,79
	Lutéonin CF6	1,03	-0,34	5,81
	Myncetin CF7	0,53	-0,06	6,07
	Quercetin CF8	1,08	-0,59	-1,93
EAU	Catéchin CF1	-0,19	-3,13	2,37
	Epicatéchin CF2	-0,25	-3,22	2,28
	Epigallocatechin CF3	0,77	-2,94	1,34
	Galantin CF4	0,85	1,85	4,94
	Genistein CF5	1,03	-2,05	1,09
	Lutéonin CF6	-0,25	-1,85	2,30
	Myncetin CF7	0,86	-1,62	0,98
	Quercetin CF8	0,98	-1,83	1,03

Dans le vide, les paramètres théoriques énumérés dans le tableau IV montrent que les composés soumis à cette étude ont tous des sommes de  $\text{VIPT1}+\text{AEA}$  positives sauf le quercetin. Par conséquent, l’ion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  pourra être généré par cette voie dans le vide par ce composé. Par contre dans l’eau, cette réaction est impossible pour tous les composés flavonoïdes. Cependant, il existe une autre possibilité de production du radical anionique superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). C’est la réaction de transfert d’électrons entre le radical anionique issu de l’autoionisation et l’oxygène à l’état triplet. Cette réaction peut être représentée par l’équation (7).



Cette réaction est possible si la différence  $\text{AEA}(\text{O}_2) - \text{VEA}$  est négative. Les valeurs de cette différence sont consignées dans le tableau IV. Au regard de ces valeurs, on peut dire que cette réaction est possible dans le vide comme dans l’eau pour tous les composés à cause des différences négatives  $\text{AEA}(\text{O}_2) - \text{VEA}$ . L’anion radical superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) formé peut réagir directement avec différents substrats ou agir

comme précurseur d'autres ERO suivant la réaction de Fenton ou par la réaction de Haber-Weiss qui va efficacement amplifier l'activité photosensibilisatrice. Les différentes ERO formées au cours de ces dernières réactions photochimiques ( $H_2O_2$ ,  $O_2 \bullet-$ ,  $\bullet OH$ ) représentent de puissants oxydants pour une grande variété de biomolécules telles que le cholestérol ou les chaînes latérales de certains acides aminés (tryptophane, histidine et méthionine).

#### 4. Conclusion

Les propriétés photophysiques et photochimiques telles que les énergies des états triplets les plus bas, les affinités électroniques verticales et les potentiels verticaux d'ionisation, des dérivés flavonoïdes, dans l'eau et dans le vide ont été examinés par la méthode TDDFT au niveau B3LYP/6-31+(d). Les mécanismes de photosensibilité de ces composés dans le cadre de la thérapie photodynamique ont été élucidés par le biais de ces paramètres. Il ressort de cette étude que seul le CF8 (le Quercetin) peut véritablement réagir sur l'ADN à partir de son état cationique ou son état triplet dans le vide comme dans l'eau selon les deux mécanismes. Par ailleurs, les autres CF peuvent générer le radical superoxyde ( $O_2 \bullet-$ ). On peut affirmer que le Quercetin est le meilleur photosensibilisateur dans le cadre de la thérapie photodynamique des huit dérivés flavonoïdes étudiés dans ce travail dans le vide et dans l'eau au niveau B3LYP/6-31+G(d). Ce travail n'étant pas exhaustif, nous souhaiterions étendre cette étude à d'autres dérivés flavonoïdes, vérifier l'effet du solvant et du niveau de calcul.

#### 5. Bibliographie

- [1] OMS, «<https://gco.iarc.fr/today/data/factsheets/populations/900-world-fact-sheets.pdf>, [En ligne]. [Accès le 10 juin 2020].», Centre international de recherche sur le cancer, 11 01 2021. [En ligne].
- [2] OMS, «<https://gco.iarc.fr/today/data/factsheets/populations/900-world-fact-sheets.pdf>,» Centre international de recherche sur le cancer. [En ligne]. [Accès le 20 01 2022].
- [3] (OMS), [http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/fr/En ligne](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/fr/En%20ligne). [Accès le 20 01 2022].
- [4] K. Bouhadjera, «Diplome de Doctorat d'état,» aboubekrbelkaid, (2005).
- [5] X. Zhao, Z. Zebao, F. Shuai, S. Zhiqiang et C. Dezhan, «A TD-DFT Study on the Photo-Physicochemical Properties of Chrysophanol from Rheum,» *Int. J. Mol. Sci.*, n° 110, pp. 3186-3193, 2009.
- [6] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi et J. Tomasi, «Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. *Chem. Phys. Lett.*,» vol. 255, pp. 327-335., 1996.
- [7] J. Bruneton, «Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. ..» 3ème Edition. Tec & Doc (Ed). Paris, 1999.
- [8] I. Rodica-Mariana, «photodynamic therapy (pdt): a photochemical concept with medical applications,» *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 52, p. 1093–1102, 2007.
- [9] X. Zhao, Z. Zebao, F. Shuai, S. Zhiqiang et C. Dezhan, «A TD-DFT Study on the Photo-Physicochemical Properties of Chrysophanol from Rheum,» *Int. J. Mol. Sci.*, pp. 3186-3193, 2009.
- [10] K. Oliveira, J. Souza, N. Gobo, F. Assis et T. Brocksom, «Basic Concepts and Applications of Porphyrins, Chlorins and Phthalocyanines as Photosensitizers in Photonic Therapies,» *Rev Virtual Quim.*, vol. 7, pp. 310-335, 2015.
- [11] W. Ouattara, K. Bamba, A. Thomas, F. Diarrassouba, L. Ouattara, M. Ouattara, K. N'guessan, M. Kone, C. Kodjo et N. Ziao, «Theoretical Studies of Photodynamic Therapy Properties of Azopyridine  $\delta$ -OsCl<sub>2</sub>(Azpy)<sub>2</sub> Complex as a Photosensitizer by a TDDFT Metho.,» *Computational Chemistry*, vol. 9, pp. 64-84, 2021.

## D20

### **Influence des paramètres de production sur les caractéristiques biochimiques de la pâte fermentée de l'attiéké**

**Dougba Weiléko Hélène\*, Akmel Djedjro Clément, Assidjo Nogbou Emmanuel**

*Laboratoire de Procédés Industriels et de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles*

*Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

#### **Résumé**

L'attiéké, semoule ivoirienne, est obtenu par fermentation, pressage de la pâte de manioc et cuisson à la vapeur. Cependant des différences perçues au niveau des facteurs mesurables et des qualités d'attiéké nécessitent d'étudier au préalable, l'influence de ceux-ci sur les caractéristiques de la pâte pressée. Cette étude vise l'amélioration de la qualité de la pâte fermentée pressée destinée à la production d'attiéké. Les paramètres de production à deux niveaux ont été le type de ferment bouilli ou braisé, le taux d'incorporation du ferment 8 à 10%, l'ajout d'huile 0,1 à 1% et le temps de fermentation 12 à 15 heures. A l'exception de l'acidité titrable, les caractéristiques biochimiques des pâtes de variété IAC sont significativement influencées par l'ensemble des paramètres de production et leur interaction. Le temps de fermentation influence significativement 70% des caractéristiques de la pâte fermentée. Le type de ferment et le taux d'huile agissent significativement sur 50% pendant que le taux d'incorporation de ferment, sur 40% de ces caractéristiques. Ainsi ces paramètres de production constituent une exigence pour l'amélioration de la qualité de la pâte fermentée et de l'attiéké avec de bonnes pratiques de préparation.

**Mots clés :** Influence, production, attiéké, pâte fermentée

### **Influence of production parameters on the biochemical characteristics of fermented paste for attieke**

**Dougba Weiléko Hélène\*, Akmel Djedjro Clément, Assidjo Nogbou Emmanuel**

*Laboratory of Industrial Processes and Synthesis of the Environment and New Energies*

*National Polytechnic Institute Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

#### **Abstract**

Attieke, an Ivorian semolina, is obtained by fermentation, pressing of cassava paste and steaming. However, perceived differences in measurable factors and attieke qualities require prior study of their influence on the characteristics of the pressed paste. The aim of this study is to improve the quality of fermented pressed paste for attieke production. The production parameters at two levels were the type of ferment boiled or braised, the incorporation rate of the ferment 8 to 10%, the addition of oil 0.1 to 1% and the fermentation time 12 to 15 hours. Exception for titratable acidity, the biochemical characteristics of IAC pulps are significantly influenced by all production parameters and their interaction. Fermentation time significantly influences 70% of the characteristics of the fermented

dough. The type of ferment and the oil content significantly influence 50%, while the ferment incorporation rate influences 40% of these characteristics. Thus, these production parameters are a requirement for improving the quality of the fermented dough and attieke with good preparation practices.

**Key words:** Influence, production, attieke, fermented paste

## **1. Introduction**

La pâte fermentée de manioc est un produit intermédiaire de lutte contre la périssabilité rapide et la toxicité du manioc en dehors du séchage des cossettes en Afrique. Elle est associée à plusieurs méthodes de confection dont le gari, l'attiéké, les bâtons de manioc. L'importance de l'attiéké semoule de manioc d'aspect granuleux, légèrement acidulé, de couleur blanche à jaunâtre, pouvant se prendre en bloc. Sa fabrication remonte à l'avant indépendance ivoirienne chez les peuples du littoral et s'est naturellement étendu au pays et au-delà des frontières. La transformation du manioc en pâte et en attiéké estimé à environ 5 jours par de nombreuses unités et coopératives permet d'alimenter les marchés régulièrement et les pays frontaliers faiblement dépourvus. La quasi-totalité de l'attiéké consommé et vendu sur le marché ivoirien est produit de façon artisanale avec une grande variabilité de sa qualité. Cette variabilité est due en partie à la faible maîtrise de certains paramètres importants intervenant dans le processus de production. En effet, la production de la pâte fermentée constitue l'étape fondamentale pour l'obtention d'un attiéké de qualité. Le problème qui entrave cette production artisanale est le manque d'optimisation des paramètres de production pour concevoir un attiéké de qualité unique. Le choix des racines saines, d'un ferment de qualité et conduite de la fermentation de la pâte sont quelques exigences importantes à considérer dans la production d'une bonne pâte pour produire un meilleur attiéké. Cette étude voudrait mieux contribuer à la maîtrise du procédé de production de la pâte fermentée de manioc afin d'obtenir un attiéké de qualité plus stable.

## **2. Matériel et méthodes**

Les échantillons de pâte ont été réalisés avec des moyens et des processus artisanaux selon un plan factoriel complet comprenant 4 paramètres de production à savoir le type de ferment bouilli ou braisé (P1), le taux d'incorporation du ferment (P2) 8 à 10%, l'ajout d'huile (P3) 0,1 à 1% et le temps de fermentation (P4) 12 à 15 heures. Ces pâtes ont été analysées au niveau du pH, l'acidité, les taux de matières sèches, de matière grasse, les teneurs en sucres totaux, en glucides totaux, en amidon et en protéines. Les pâtes obtenues ont été analysées selon des essais triples et les valeurs obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel Statistica 7.0. Ce logiciel a permis d'analyser les données à travers les coefficients des paramètres de production et des graphiques.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Caractérisation des pâtes fermentées pressées**

Les 16 pâtes fermentées pressées ont présenté des caractéristiques physico chimiques de différences non significatives entre les échantillons et des dispersions moins importantes au niveau des matières sèches, du pH, des glucides totaux et de l'amidon. Cela pourrait s'expliquer par le pressage maximal subi par toutes les pâtes qui conduit à de caractéristiques uniformes.

**Tableau 1** : Récapitulatif de la caractérisation de l'ensemble des échantillons

	MS (%)	Ph	A.T. (mEq)	MG (%)	S.T (%)	Protéine (%)	G.T. (%)	Amidon (%)
Moyenne± erreur standard	52,666 ±2,965	4,273 ±0,059	2,812 ±0,834	0,549 ±0,309	0,93 ±0,821	0,0004 ±0,0001	51,136 ±2,994	45,186 ±2,628
CV %	5,629	1,372	29,658	56,284	88,321	14,675	5,855	5,816

MS : Matière Sèche ; pH : potentiel d'Hydrogène ; A T. : Acidité totale ; MG: Matières Grasses ; S.T :Sucres Totaux ; G.T. : Glucides Totaux.

### 3.2 Influences des paramètres et leurs interactions

Le calcul des coefficients du modèle mathématique a requis l'utilisation de la méthode de la régression linéaire multiple. Les différents coefficients ont été obtenus au risque de 5% et ont permis de déterminer les paramètres significatifs de chacune des caractéristiques physico-chimiques de la pâte fermentée.

Les facteurs, taux de ferment, ajout d'huile et temps de fermentation agissent négativement sur le pH. Cette influence indique le caractère acide faible de la pâte si les facteurs de production tendent à s'élever. Ainsi l'impact réel de ces facteurs de production est amoindri par le pressage de la pâte. Les teneurs en sucres totaux et en amidon sont toutes influencés significativement par tous les quatre facteurs de production. Le type de ferment, le taux et le temps de fermentation influencent chacun les teneurs en glucide totaux.

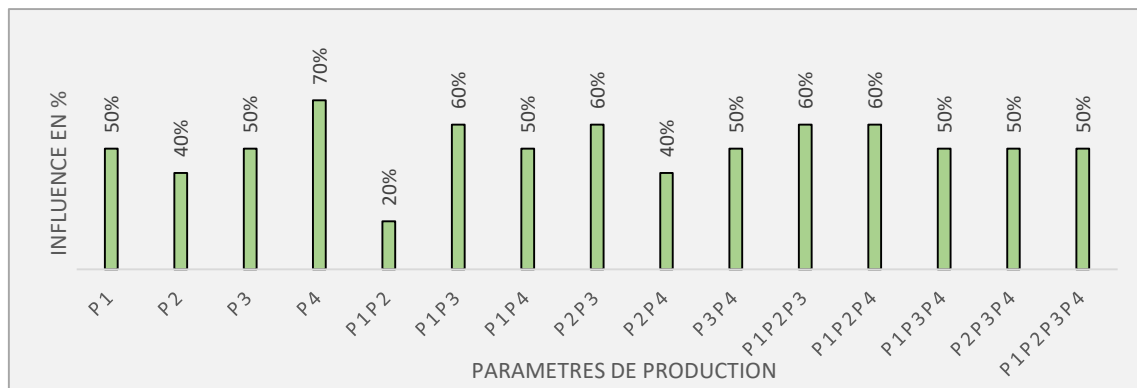
**Tableau 2** : Matrice des coefficients des paramètres de production

Coefficients	pH	A.T	S.T	MS	MG	Protéines	G. T.	Amidon
Constante	4,275	0,562	0,934	52,668	0,68	0,0004	51,159	45,203
Type de ferment (P1)	-0,006	0,037	<b>-0,114</b>	<b>0,442</b>	<b>-0,02</b>	-2,19E-05	<b>0,52</b>	<b>0,57</b>
Ajout d'huile (X3)	<b>-0,014</b>	0,062	<b>0,088</b>	-0,143	<b>-0,02</b>	8,90E-06	-0,216	<b>-0,274</b>
Taux de ferment (P2)	<b>-0,031</b>	0,013	<b>-0,069</b>	-0,031	<b>0,32</b>	2,19E-05	<b>-0,371</b>	<b>-0,272</b>
Temps de fermentation (P4)	<b>-0,031</b>	0,063	<b>-0,117</b>	<b>0,343</b>	<b>0,02</b>	<b>-3,97E-05</b>	<b>0,316</b>	<b>0,39</b>
P1P2	-0,007	-0,013	-0,002	0,042	<b>-0,02</b>	<b>-7,33E-05</b>	0,057	0,053
P1P3	<b>-0,018</b>	-0,012	0,029	<b>1,543</b>	<b>0,02</b>	<b>4,25E-05</b>	<b>1,491</b>	<b>1,316</b>
P1P4	-0,01	-0,012	<b>-0,203</b>	<b>0,986</b>	<b>0,02</b>	1,37E-06	<b>0,97</b>	<b>1,056</b>
P2P3	-0,01	0,063	<b>-0,131</b>	<b>-0,578</b>	<b>0,02</b>	<b>-5,00E-05</b>	<b>-0,581</b>	<b>-0,404</b>
P2P4	<b>-0,013</b>	-0,037	<b>-0,156</b>	0,142	<b>0,02</b>	-8,90E-06	0,127	<b>0,255</b>
P3P4	0,003	0,012	<b>0,176</b>	<b>0,408</b>	-0,02	-1,37E-06	<b>0,46</b>	<b>0,256</b>
P1P2P3	<b>-0,019</b>	-0,012	<b>0,53</b>	<b>0,91</b>	<b>0,02</b>	-8,90E-06	<b>0,845</b>	<b>0,283</b>
P1P2P4	-0,004	-0,062	<b>0,221</b>	<b>0,698</b>	<b>0,02</b>	<b>5,27E-05</b>	<b>0,695</b>	<b>0,427</b>
P1P3P4	-0,006	0,037	<b>-0,203</b>	<b>-0,362</b>	<b>-0,02</b>	<b>-4,25E-05</b>	<b>-0,297</b>	-0,084
P2P3P4	-0,009	0,062	<b>-0,253</b>	<b>-0,801</b>	<b>-0,02</b>	2,95E-05	<b>-0,836</b>	<b>-0,525</b>
P1P2P3P4	-0,01	0,036	<b>-0,197</b>	<b>1,39</b>	<b>-0,02</b>	8,90E-06	<b>1,417</b>	<b>1,453</b>
2Se	0,011547	0,08666	0,03656	0,19184	7,85E-17	3,00E-05	0,23038	0,0868

Valeurs en gras=coefficients significatifs dont la valeur absolue est supérieure à 2Se

Cette situation explique l'importance de ces facteurs de production dans la fermentation du manioc qui est essentiellement composé de glucides. Cette fermentation serait due à l'activité des bactéries lactiques, des Bacillus et des levures[1]. Pendant la fermentation des enzymes tels que l' $\alpha$ -amylase,  $\beta$ -glucosidase, la pectine-lyase et la linamarase produit en majorité par les *Lactobacillus plantarum* interviennent dans la bioconversion du manioc [2] . Les substrats sont décomposés lors de la fermentation donnant des résidus glucidiques après épuisement des ressources. Le type de ferment et le temps de fermentation agissant de façon significative sur les matières sèches montre bien ce principe de fermentation. Les interactions de ces facteurs de production influencent significativement les matières sèches, les sucres totaux, les protéines, les glucides totaux et les amidons des pâtes fermentées.

Ces coefficients de la combinaison linéaire significatifs sont en nombre élevé ou faible pour certains paramètres. Le nombre de coefficient que présente un paramètre de production par rapport à l'ensemble des caractéristiques biochimiques analysées correspond à un pourcentage indiqué par la figure 1.



**Figure 1** : Influence des paramètres de production sur l'ensemble de caractéristiques biochimiques

Ces paramètres de production ont un effet continu après la fermentation et le pressage de la pâte. La fermentation constitue le processus métabolique propice à la production d'acides caractérisant la pâte et l'attiéké [3]. L'effet du temps de fermentation sur la pâte est similaire à l'un présenté par [4] où la pâte de manioc variété fermentée au cours de sa conservation a fait l'objet d'étude.

#### 4. Conclusion

Cette étude a mis en confrontation différents échantillons de pâte fermentée qui ont été réalisées avec quatre paramètres de production. Ces pâtes ont subi une fermentation selon deux durées et un pressage pour obtenir un bloc de pâte déshydratées réparti en plusieurs échantillons ayant des caractéristiques biochimiques statistiquement non différentes mais influencées par ces paramètres de production. Le plus influent de ces paramètres est le temps de fermentation qui agit sur la plupart des caractéristiques des pâtes fermentées. Ces résultats sont spécifiques au seul cas de la pâte et non de l'attiéké pour lequel d'autres études sensoriel et physique peuvent

qualifier l'attiéké selon sa pâte et améliorer le procédé de transformation.

#### 5. Références bibliographiques

- [1] Assanvo J. B., Agbo G. N., Coulin P., Heuberger C., and Farah Z., "Étude comparée de 3 attiéké traditionnels et d'un attiéké commercial ( Garba ): Enquêtes sur les méthodes de production et caractéristiques physicochimiques du ferment de manioc et des différents produits finis," *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 26, no. 4, pp. 1108–1133, 2019.
- [2] Kouamé A. K., Bouatenin K. M. J, Boli Z. A., Djeni N. et Koffi D. M., "Technical Sheet of Process of Attieke Production in Cote Divoire Department of Food Sciences and Technology , Laboratory of Biotechnology and food Microbiology ," *J. Food Dairy Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 1–6, 2017.



- [3] Nimaga, D., Tetchi A.F., Kakou A. C., Nindjin C., Amani G. N. Influence of traditional inoculum and fermentation time on the organoleptic quality of "attiéké". *Food and Nutrition Sciences*, 03 (10), 1335-1339, 2012.
- [4] Amani G., Nindjin C., N'Zué B., Tschannen A. et Aka D., "Potentialités à la transformation du manioc (*Manihot esculenta* Crantz ) en Afrique de l'Ouest.," in *Actes du 1er Atelier International*, 2007, p. 358.

## D21

### **Reconnaissance des paramètres de production importants selon l'évaluation sensorielle de l'attiéké**

**Dougba Weiléko Hélène\*, Akmel Djedjro Clément, Assidjo Nogbou Emmanuel**

*Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, et de l'Environnement des Energies Nouvelles*

*Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

#### **Résumé**

La semoule d'attiéké faite de façon artisanale avec des proportions empiriques se distingue par des variantes de qualité classées selon la granulométrie, la texture, l'aigreur et la couleur. Trouver le lien entre le type de pâte fermentée pressée et l'attiéké constitue un objectif à l'appréciation de l'attiéké produit. L'expérimentation s'est intéressée à 4 paramètres de production à savoir le type de ferment bouilli ou braisé, le taux d'incorporation du ferment entre 8 et 10%, l'ajout d'huile de 0,1 à 1 % et le temps de fermentation 12 à 15 heures appliqués sur la variété IAC. Elle a permis de réaliser un plan factoriel complet de 16 échantillons soumis aux mêmes conditions. Aucune différence n'a été décelée entre les pâtes au niveau biochimique avec une p-value inférieure à 0,05. Après analyse sensorielle, la couleur, le goût aigre et la liaison entre les grains ont déterminé les échantillons d'attiéké appréciés avec une variance expliquée de 34,60%. Les paramètres communs de production ont été le ferment braisé, le taux de ferment à 8% et l'huile à 0,1 %. Les pâtes fermentées, connaissant leurs paramètres de production pourraient contribuer à l'amélioration du procédé de l'attiéké en envisageant une étude du comportement hydrothermique des granulés.

**Mots clés :** Production, pâte fermentée, évaluation sensorielle, attiéké

### **Recognition of important production parameters according to the sensory evaluation of attiéké**

#### **Abstract**

The attiéké semolina made in an artisanal way with empirical proportions is distinguished by quality variants classified according to grain size, texture, sourness and color. Finding the link between the type of pressed fermented dough and the attieke constitutes an objective for the appreciation of the attieke produced. The experiment focused on 4 production parameters, namely the type of ferment, boiled or braised, the rate of incorporation of the ferment between 8 and 10%, the addition of oil from 0.1 to 1% and the fermentation time 12 to 15 hours applied to the IAC variety. It allowed a complete factorial design of 16 samples subjected to the same conditions. No differences were detected between the pastes at the biochemical level with a p-value of less than 0.05. After sensory analysis, color, sour taste and grain bonding determined the preferred samples of attieke with an explained variance of 34.60%. The

common production parameters were braised ferment, 8% ferment content and 0.1% oil. The fermented pastes, knowing their production parameters, could contribute to the improvement of the attiéke process by considering a study of the hydrothermal behavior of the granules.

**Key words:** production, fermented paste, sensory evaluation, attiéke

## 1. Introduction

La place qu'occupe l'attiéké dans l'alimentation ivoirienne et par extension de son appréciation en Afrique est persistante surtout pour les ménages démunis. Cet aliment énergétique riche à environ 50% de glucide met en valeur la culture du manioc dont il est issu. L'attiéké qui auparavant était la base alimentaire des revenus faibles et indigènes a réussi à conquérir des marchés de haut niveau. Il est un met de premier choix exposé au niveau touristique. Actuellement la demande en attiéké est plus imposante soutenue davantage par la famine, la pauvreté, la faiblesse des revenus. L'attiéké se démarque par différente qualité selon la granulométrie, la couleur, le goût acide, l'aspect collant, l'accumulation de débris, etc. Les premiers indices de qualité visibles étant la granulométrie et la couleur, l'aspect collant sont des fondements d'un labour objectif de soin. La plupart des études menées sur l'attiéké sont passées du processus de transformation du manioc à l'attiéké sans connaître l'effet des facteurs de production sur l'aptitude de la pâte et l'attiéké. Ce savoir du littoral ivoirien, du fait des variabilité des grains, de couleur, de goût acide et d'aspect compactable au niveau local et urbain pose la nécessaire question de déterminer les paramètres de production à identifier pour des catégories d'attiéké surtout l'attiéké de qualité.

## 2. Matériel et méthodes

Le matériel végétal retenu pour l'étude est la variété IAC (Improved African Cassava) récolté après un an de culture. Les étapes de production de la pâte fermentée pressée et de l'attiéké commencent par le lavage des tubercules, puis l'épluchage le broyage des tubercules, le broyage des ferments à base de manioc maintenus en anaérobie. Pour produire la pâte, il a fallu mélangé le broyat de pulpe de manioc et de ferment et ajouter de l'huile.

Des échantillons de pâte fermentée de manioc au nombre de 16 produit suivant un plan factoriel complet de 4 facteurs qui sont le type de ferment bouilli ou braisé (P1), le taux d'incorporation du ferment (P2) 8 à 10%, l'ajout d'huile (P3) 0,1 à 1% et le temps de fermentation (P4) 12 à 15 heures. Les étapes de production de la pâte fermentée pressée et de l'attiéké commencent par le lavage des tubercules, puis l'épluchage le broyage des tubercules, le broyage des ferments à base de manioc maintenus en anaérobie pendant 52 heures. Pour produire la pâte, il a fallu mélangé le broyat de pulpe de manioc et de ferment et ajouter de l'huile selon la matrice expérimentale (Tableau 1). Une partie de ces types de pâte est transformé en attiéké par cuisson à la vapeur des grains sur lequel des prélèvements en vue des évaluations sensorielles sont faits.

L'analyse sensorielle a consisté à décrire et évaluer les paramètres sensoriels des échantillons d'attiéké à partir des critères sensoriels que sont : l'acidité, la couleur, l'arôme, le goût, la liaison entre les grains, la consistance des grains, la présence de fibre et la taille des grains de l'attiéké. Ce test descriptif a été effectué selon une fiche sensorielle avec une échelle allant de 0 à 5. En guise d'entraînement, le jury a suivi une formation sur le principe du test et sur l'évaluation des différents descripteurs sensoriels. Au cours de l'analyse, chaque paneliste a évalué selon sa perception, les critères sensoriels des échantillons pris dans un ordre aléatoire. Cette analyse s'est effectuée sur un panel de 25 personnes.

Les données recueillies suite à l'évaluation sensorielle ont été traitées sur le logiciel Statistica 7.0. Ce logiciel a été utilisé pour effectuer des diagrammes en radar, une analyse en composante principale avec les critères évalués.

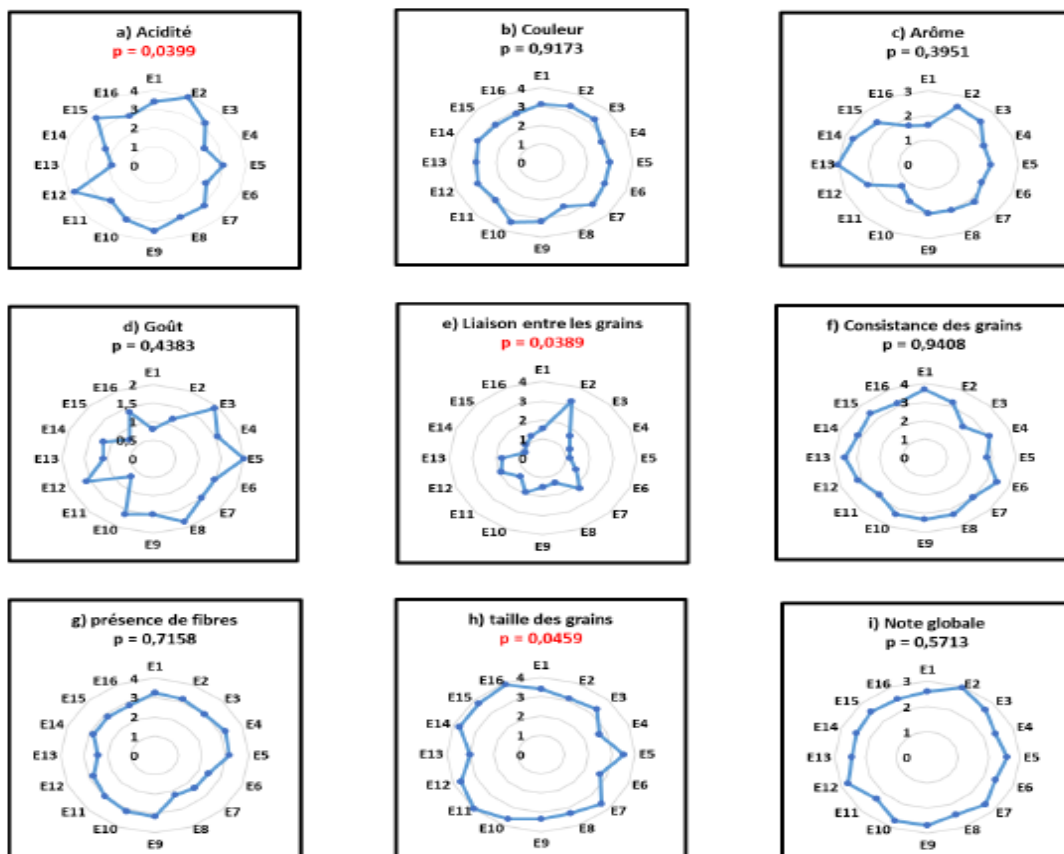
**Tableau 1** : Matrice expérimentale de production de pâte et d'attiéké

Echantillons (E)	Ferment (P1)	Taux de ferment (P2)	Ajout d'huile (P3)	Temps de fermentation (P4)	Codes essai
1	Bouilli	8%	0,10%	12h	boT8H0,1F12
2	Braisé	8%	0,10%	12h	brT8H0,1F12
3	Bouilli	10%	0,10%	12h	boT10H0,1F12
4	Braisé	10%	0,10%	12h	brT10H0,1F12
5	Bouilli	8%	1%	12h	boT8H1F12
6	Braisé	8%	1%	12h	brT8H1F12
7	Bouilli	10%	1%	12h	boT10H1F12
8	Braisé	10%	1%	12h	brT10H1F12
9	Bouilli	8%	0,10%	15h	boT8H0,1F15
10	Braisé	8%	0,10%	15h	brT8H0,1F15
11	Bouilli	10%	0,10%	15h	boT10H0,1F15
12	Braisé	10%	0,10%	15h	brT10H0,1F15
13	Bouilli	8%	1%	15h	boT8H1F15
14	Braisé	8%	1%	15h	brT8H1F15
15	Bouilli	10%	1%	15h	boT10H1F15
16	Braisé	10%	1%	15h	brT10H1F15

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Description sensorielle

Les échantillons n’ont toujours pas présenté les mêmes notes. Ainsi, Le test ANOVA Kruskal Wallis relatif à la comparaison des moyennes des notes des échantillons pour les descripteurs sensoriels montre que les notes attribuées par le panel diffèrent significativement au niveau de l’acidité ( $p = 0,0399$ ), la liaison entre les grains ( $p = 0,0389$ ) et la taille des grains ( $0,0459$ ) à travers la figure suivante. En effet, au niveau de ces descripteurs, les échantillons présentent une différence significative entre eux chaque fois que p-value est inférieure à 0,05.



**Figure 1 :** Diagrammes en radar et p-value du test de Kruskal Wallis des échantillons d’attiéké au niveau des descripteurs sensoriels.

L’analyse de ces diagrammes semble que la taille des grains, la liaison des grains et le goût acide sont les critères qui retiennent l’attention des descripteurs. Ils constituent une exigence d’appréciation de l’attiéké produit. Ainsi entre autres, plus les grains sont moyennement grossiers, plus l’attiéké intéresse la clientèle. Ces critères sont aussi des indices objectifs de l’attiéké fait des productrices du terroir lagunaire [1], [2].

### 3.2 Classification des échantillons

Les échantillons d’attiéké soumis à la dégustation ont été classés en 4 composants à l’aide de l’analyse en composante principale (ACP) dont le bilan est indiqué par le tableau 2. Ces composantes permettent de connaître l’ordre d’importance des échantillons d’attiéké. La composante 1 présente la plus grande

variance expliquée (34,60%). Elle est corrélée par ordre d'importance aux descripteurs note globale, couleur et liaison des grains. Cette composante est également corrélée aux échantillons E2, E10, E8, E6, E12, et E9 par ordre d'importance de leur coefficient.

**Tableau 2** : Bilan de l'ACP des différentes caractéristiques sensorielles de l'attiéké

Descripteurs	Coefficients	Variances expliquées (%)	Composantes et Échantillons
Note globale	0,94	34,60%	Composante 1 : E2, E10, E8, E6, E12, E9
Couleur	0,822		
Acidité	0,813		
Liaison entre les grains	0,713		
Arôme	0,736	18,5%	Composante 2 : E11, E13, E16, E14
Taille des grains	0,720		
Consistance des grains	0,875	15,84%	Composante 3 : E3, E5, E1, E15
Goût	0,873		
Présence de débris	0,623	10,73%	Composante 4 : E7, E4
Total		79,97%	

La composante 2 est corrélée aux descripteurs arôme et taille des grains. Ceux-ci sont associés aux échantillons E11, E13, E16, et E14. La composante 3 est également corrélée à deux (2) descripteurs notamment consistance des grains et goût. Ces descripteurs sont associés aux échantillons E3, E5, E1, et E15. La composante 4 est représentée par le seul descripteur présence de fibre. Elle est une caractéristique des échantillons E7 et E4.

La combinaison des paramètres de production mène à des échantillons de différentes appréciations. La composante 1 est constituée de 6 échantillons plus appréciés par les critères de couleur, d'acidité et de liaison entre les grains. Ces critères sont ont été relevées constants par [3] après une collecte d'échantillons dans une localité. La liaison entre les grains pourrait être due de l'amélioration de la texture suite à la fermentation qui dépend de ses facteurs mis en jeu et de l'ajout d'huile. Les 6 échantillons de cette première composante ont pour paramètre majoritaire de production : le ferment braisé (5/6), 8% de ferment (4/6), ajout d'huile à 0,1% (4/6). Les temps de fermentation sont présents en part égale mais les échantillons E9 et E6 de 15 h de fermentation ne respecte pas la majorité des trois autres paramètres de production. Selon les productrices enquêtées par [1] moins il y a de ferment utilisé plus l'attiéké est collant. Ce qui explique le fait que les productrices Adjoukrou et Alladjan (7 à 8% de ferment) mettent moins de ferment que les productrices Ebrilé. De plus l'huile ajoutée chez ces communautés est selon son estimation d'environ 0,1%. Les échantillons produits avec le ferment braisé retenant plus de satisfaction montrent l'effet de ce ferment sur les qualités organoleptiques de l'attiéké.

Avec le manioc braisé, une odeur agréable est constatée. Ce ferment braisé anciennement pratiqué a la particularité de concentrer son humidité, les sucres et les minéraux. Les valeurs nutritives du manioc sont maintenues à l'intérieur des tubercules sans apport d'eau exogène. Les caractéristiques organoleptiques de l'attiéké obtenu à partir du ferment traditionnel braisé semblent meilleures que celles obtenues avec les ferments traditionnels bouilli [2].

#### 4. Conclusion

L'évaluation sensorielle d'un produit artisanal tel que l'attiéké et la reconnaissance des paramètres de production est une expérience bénéfique à la maîtrise du procédé de production de la pâte et de l'attiéké. Cette étude a révélé que les paramètres de production qui participent à la fermentation de la pâte jouent un rôle non négligeable sur les qualités organoleptiques de l'attiéké. Ces pâtes destinées à la production de l'attiéké de qualité doivent faire l'objet d'études minutieuses pour relever les défis industriels de nos aliments traditionnels.

#### 5. Références bibliographiques

- [1] J. B. Assanvo, G. N. Agbo, P. Coulin, C. Heuberger, and Z. Farah, "Étude comparée de 3 attiéké traditionnels et d'un attiéké commercial ( Garba ): Enquêtes sur les méthodes de production et caractéristiques physicochimiques du ferment de manioc et des différents produits finis," *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 26, no. 4, pp. 1108–1133, 2019.
- [2] G. Amani, C. Nindjin, B. N'Zué, A. Tschannen, and D. Aka, "Potentialités à la transformation du manioc (*Manihot esculenta* Crantz ) en Afrique de l'Ouest.," in *Actes du 1er Atelier International*, 2007, p. 358.
- [3] K. H. Yéboué, K. E. Amoikon, K. G. Kouamé, and S. Kati-Coulibaly, "Valeur nutritive et propriétés organoleptiques de l'attiéké, de l'attoukpou et du placali, trois mets à base de manioc, couramment consommés en Côte d'Ivoire," *J. Appl. Biosci.*, vol. 113, no. 1, pp. 11184–11191, 2017.

## **Caractérisation de la lipophilie moléculaire des mycolactones A/B et C, facteurs infectieux de *Mycobacterium ulcerans* agent de l'ulcère de Buruli**

KASSI Kadjou François<sup>1</sup>, Sopi Thomas Affi<sup>1</sup>, Mamadou Guy-Richard KONE<sup>1</sup>, Nahossé Ziao<sup>1\*</sup>

Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM) / Université NANGUI ABROGOUA  
[nahosse\\_ziao@yahoo.fr](mailto:nahosse_ziao@yahoo.fr)

### **Résumé**

Le travail entrepris, s'inscrit dans le programme de lutte contre l'ulcère de Buruli. Il s'intéresse particulièrement à la détermination de la lipophilie des mycolactones A/B et C, facteurs infectieux de *Mycobacterium ulcerans*, agent de l'ulcère de Buruli. La méthode de REKKER et quelques logiciels libres tels que MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch et EPIWED ont été utilisés pour la détermination de la lipophilie des mycolactones A/B et C. Les valeurs de logP très élevées, varient de (12,11 à 11,41) et de (11,69 à 11,58) respectivement pour la mycolactone A/B et la mycolactone C. Ces valeurs obtenues de ce coefficient, montrent que les mycolactones A/B et C sont naturellement lipophiles, traduisant ainsi, leur présence effective dans les graisses sous-cutanées de la partie infectée. Ces résultats sont très encourageants. Ils permettent de mieux comprendre les activités biologiques des deux mycolactones et ouvrent la voie à la proposition d'un mécanisme d'annihilation de leurs effets destructeurs.

**Mots clés :** *Mycobacterium ulcerans*, Mycolactone, Lipophilie moléculaire, Coefficient de partage.

### **Characterization of the molecular lipophilicity of mycolactones A/B and C, infectious factors of *Mycobacterium ulcerans* agent of Buruli ulcer**

#### **Abstract**

The work was undertaken as part of the Buruli ulcer control program. It is particularly about the determination of the lipophilicity of mycolactones A/B and C, infectious factors of *Mycobacterium ulcerans*, the agent of Buruli ulcer. The REKKER method and some free software such as MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch and EPIWED were used for the determination of the lipophilicity of mycolactones A/B and C. Very high logP values were found and respectively ranged from 12.11 to 11.41-for mycolactone and 11.69 to 11.58 A/B for mycolactone C. These values obtained from this coefficient, show that mycolactones A/B and C are naturally lipophilic and that actually reflects their effective presence in the subcutaneous fat of the infected area. These results are very encouraging and promising. They are keys factors for a better understanding of the biological activities of the two mycolactones and pave the way for the proposal of a mechanism to annihilate their destructive effects.

**Keywords :** *Mycobacterium ulcerans*; mycolactone; Molecular lipophilia; Partition coefficient

#### **1. Introduction**

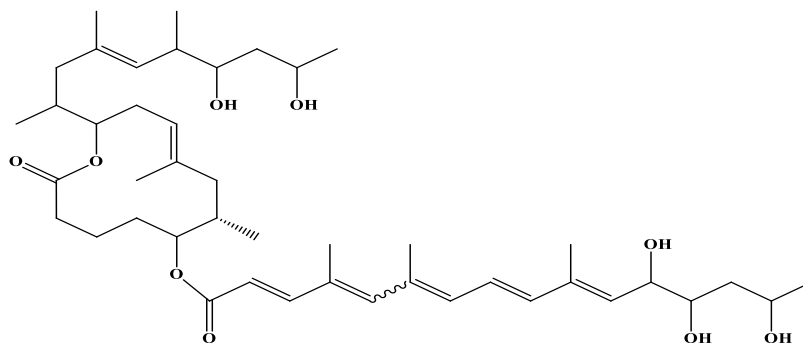


L'ulcère de Buruli est une maladie causée par le *Mycobacterium ulcerans*, un micro-organisme appartenant à la famille des bactéries responsables de la tuberculose et de la lèpre [1]. Longtemps négligée, cette maladie qui sévit dans les pays tropicaux et subtropicaux humides, connaît une recrudescence en Afrique de l'ouest depuis 1980 [2]. Cette situation a amené l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à la classer comme maladie émergente et à la reconnaître comme un problème de santé publique et de développement [3]. Le *Mycobacterium ulcerans* sécrète dans les tissus cutanés, une toxine appelée mycolactone, responsable des lésions tissulaires extrêmement profondes, à cause de ses propriétés cytotoxiques et immunosuppressives. Jusqu'à ce jour, six (06) différentes structures moléculaires d'origine naturelle de mycolactones ont été isolées [4]. Parmi lesquelles, les formes A/B et C les plus virulentes, rencontrées en Afrique, font l'objet de notre étude. L'arsenal thérapeutique contre l'ulcère de Buruli reste limité, malgré les progrès observés dans la prise en charge médicale [5]. L'antibiothérapie et la chirurgie réparatrice, avec son coût élevé et ses nombreuses rechutes (16 à 28%), en cas d'infection grave demeurent les traitements de référence [6]. Le mode d'action de la toxine reste malheureusement jusqu'à présent peu ou mal connu du monde médical. Le corps humain est soumis à de multiples polluants exogènes et endogènes, qui contribuent à sa destruction. Il travaille en permanence à l'élimination de ces polluants. Pour se libérer de tous ses déchets, l'organisme doit faire face à un processus de désintoxication, qui consiste entre autre à transformer les substances lipophiles en hydrophiles. La lipophilie est un paramètre moléculaire important. Elle est intimement liée à la notion de partage d'une molécule entre une phase aqueuse et une phase lipidique. On sait aujourd'hui que la capacité de partage d'une molécule entre deux phases conditionne en partie ses propriétés biologiques telles que le transport, le passage à travers les membranes, la biodisponibilité (distribution et accumulation), l'affinité pour un récepteur, la fixation par une protéine, l'activité pharmacologique, la toxicité, et l'accumulation dans les organismes aquatiques. Ce travail qui s'inscrit dans le programme de lutte contre l'ulcère de Buruli s'intéresse aux mycolactones A/B et C. Il vise à déterminer par la méthode de REKKER et de quelques logiciels libres tels que MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch et EPIWED, la lipophilie de ces deux toxines, afin de prédire et de mieux comprendre leurs activités biologiques. Une telle étude permettra de proposer un mécanisme d'annihilation des effets destructeurs des mycolactones A/B et C.

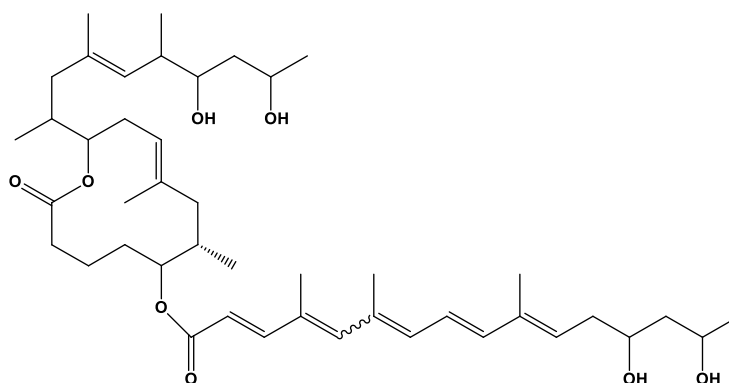
## 2. Matériel et méthodes

Dans le cadre cette étude, deux mycolactones sont utilisées. Il s'agit des mycolactones A/B et C. Ces mycolactones sont constituées d'un noyau lactone de douze (12) éléments rattachés à deux chaînes latérales (**Figure 1**).

**Mycolactone A/B**



**Mycolactone C**



**Figure 1** : Structure des mycolactones A/B et C.

La mycolactone A/B a été isolée pour la première fois en 1999 en Malaisie [7], à partir des souches naturelles de *Mycobacterium ulcerans*. Les mycolactones A et B sont des isomères en position cis et trans. Elles sont fortement représentées dans les *Mycobacteriums ulcerans* découvertes en Afrique particulièrement en Afrique de l'Ouest. Leur formule brute, qui est le  $C_{44}H_{70}O_9$ , a été élucidée par Gunawardana et al. [8] en 1999 à partir des méthodes spectroscopiques UV et de la RMN. Quant à la mycolactone C a été isolée à partir des souches naturelles de *Mycobacterium ulcerans* provenant d'Afrique, d'Asie, (Malaisie, Japon), d'Australie et du Mexique [9]. Elle présente une structure moléculaire bien définie comme les mycolactones A et B mais différente de celles-ci par le nombre et la disposition des groupes hydroxyles et de méthyles tout au long de sa chaîne latérale hautement insaturée. Pour lutter contre les substances plus ou moins intoxicantes pour notre organisme, les études menées depuis quelques années ont permis de déterminer un paramètre important (le logarithme du coefficient de partage P). Sa connaissance permet d'apprécier avec efficacité les propriétés moléculaires de diverses substances organiques. Le logarithme du coefficient de partage P d'un composé entre l'eau et l'octanol. Hansch et Fujita [10] en 1964, se fondant sur les travaux de Richet [11], de Meyer [12] et Overton [13], ont proposé d'utiliser le logarithme du coefficient de partage  $\log(P)$ , (en remplacement au

système huile d'olive-eau [14]) pour appréhender les interactions de cette molécule avec les membranes biologiques.

$$\log P = \log \left( \frac{C_{\text{Octanol}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

Plus ce coefficient est élevé ( $p > 1$ ,  $\log(P) > 0$ ), plus la substance est considérée comme lipophile. En revanche, plus ce coefficient est faible ( $p < 1$ ,  $\log(P) < 0$ ), la substance est considérée comme hydrophile. Diverses études statistiques ont mis en évidence les valeurs optimales de  $\log P$  illustrées par une échelle de  $\log(P)$  (Figure 2) [15].



Figure 2 : Echelle de  $\log(P)$

Deux approches ont été utilisées pour calculer le coefficient de partage ( $\log P$ ) des mycolactones A/B et C dans ce travail. La méthode de REKKER est utilisée non seulement pour sa simplicité d'application, mais également pour son efficacité à déterminer la lipophilie des diverses molécules.

Selon REKKER, une molécule peut être divisée (théoriquement) en fragments élémentaires possédant chacun une constante partielle de pouvoir hydrophobe  $f_n$  et du nombre de fragments identiques dans la molécule noté  $a_n$ . Le logarithme du coefficient de partage  $P$  s'obtient en additionnant le produit des constantes  $a_n$  et  $f_n$  de tous les fragments de la molécule [16]. Il prend aussi en compte quelques effets intermoléculaires (proximité des groupements polaires, atome d'hydrogène lié à un site négatif, conjugaison...). Ceux-ci conduisent à ajouter pour chacun d'entre eux, une contribution supplémentaire à la somme des  $f_n$ . Cette contribution est le produit d'une constante dite « constante magique » notée  $C_M$  ( $C_M = 0,219$ ), par un facteur variable  $k_j$  appelé « nombre clé ». Ainsi, l'expression de  $\log P$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$\log P = \sum_n a_n \cdot f_n + C_M \sum_j k_j \quad (2)$$

La valeur de  $k_j$  est fixée par des règles empiriques. Par contre, les valeurs de  $f_n$  ont été tabulées pour différents systèmes solvant organique-eau mais sont largement plus nombreuses pour le système octanol/eau. Ce solvant organique présente, en effet, de nombreuses analogies entre ses propriétés physico-chimiques et celles des membranes biologiques. Le Tableau 1 donne les valeurs des constantes hydrophobes pour les principaux fragments. La constante est notée  $f_{al}$  lorsque le fragment est lié à une chaîne aliphatique et  $f_{ar}$  lorsqu'il est lié à un cycle aromatique.

Tableau 2 : Valeurs des constantes de fragments de la lipophilie selon REKKER.

Fragment	$f_{aliphatique}$	$f_{aromatique}$
----------	-------------------	------------------

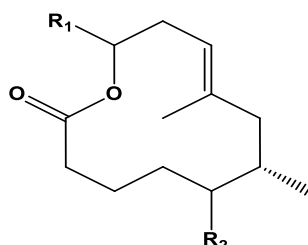
H	0,204	
C	0,110	
CH	0,315	
CH <sub>2</sub>	0,519	
CH <sub>3</sub>	0,724	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	1,902
N	-2,074	-0,979
O	-1,545	-0,450
F	-0,213	0,444
Cl	0,057	0,933
Br	0,258	1,134
NO <sub>2</sub>	-0,915	-0,039
OH	-1,448	-0,353
CO	-1,633	-0,976
OCH <sub>3</sub>	-0,821	0,274
Cycles aromatiques accolés	+1C <sub>m</sub>	Par paire de sommets communs, ainsi que pour chaque liaison unissant deux cycles
Liaisons conjuguées	+1C <sub>m</sub>	Par paire de liaison double ou triple

La méthode de REKKER est certes efficace dans la détermination rapide et simple de la lipophilie moléculaire, mais elle présente aussi un certain nombre d'insuffisances. Ces insuffisances résident notamment, dans la description incorrecte de la lipophilie des molécules complexes et dans l'attribution de la même contribution à des fragments identiques appartenant à des molécules différentes. Aussi, ces insuffisances indiquent-elles les limites d'application de celle-ci et l'exploration d'autres méthodes nouvelles de calcul. Le développement des outils informatiques contribue fortement à la mise à disposition de nombreux moyens et de méthodes automatisées de traitements des données. Ainsi, il devient possible avec l'informatique de trouver des logiciels libres tels que MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch et EPIWED adaptés au calcul du coefficient de partage [8-10]. Ces méthodes seront utilisées pour évaluer la lipophilie moléculaire des mycolactones A/B et C. En effet, KOWWIN/logP, Mi/logP et ACD/logP sont des méthodes de substructures. KOWWIN/logP est une méthode qui prend en compte les interactions stériques entre les atomes, la liaison H et les effets de substructures polaires. Alors que l'approche Mi/logP se base sur les groupements fonctionnels prenant en compte les liaisons H intramoléculaires et les interactions de charges. Quant à l'ACD/logP, elle est basée sur les contributions des atomes et des fragments structuraux pris séparément et sur les interactions intramoléculaires entre les différents fragments. Durant le calcul ACD/logP, lorsque des contributions fragmentaires et d'interaction sont absentes de la base de données interne, un algorithme secondaire spécial permet de les calculer. En tout état de cause, les valeurs calculées sont fournies avec une incertitude plus ou moins égale à 0,6, valeur indiquée par le logiciel libre ACD/ChemSketch [17]. Au-delà de cette incertitude, on peut conclure que les composés explorés sont nouveaux pour la base de données du programme ACD/logP.

### 3. Résultats et discussion

### 3.1. Calcul de la lipophilie moléculaire par la méthode de REKKER

Le calcul du coefficient de partage logP a été effectué premièrement sur le noyau lactone des mycolactones A/B et C, pris comme fragment de référence. Pour le calcul des coefficients des autres composés substitués, la règle d'additivité de logP a été appliquée sur les deux chaînes latérales notées respectivement  $R_1$  et  $R_2$  que contiennent ces molécules [7].



**Figure 2 :** Structure du noyau lactone des mycolactones A/B et C.

La structure du noyau lactone est constituée de :

- (02) groupements  $CH_3$
- (05) groupements  $CH_2$
- (03) groupement  $CH$
- (01) groupement  $O-C=O$

En tenant compte du **Tableau 1**, le coefficient de partage du noyau lactone des deux mycolactones est :

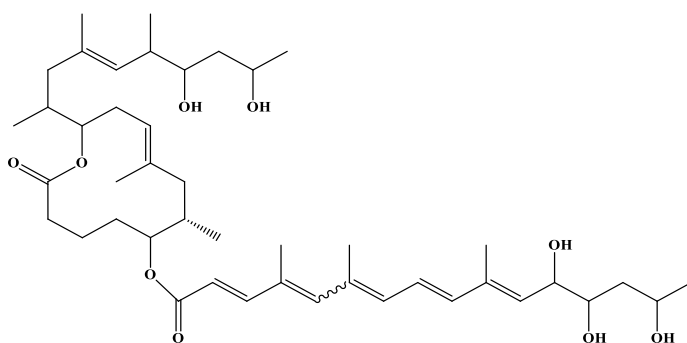
$$\log P(\text{lactone}) = 2 \cdot f_{al}(CH_3) + 5 \cdot f_{al}(CH_2) + 3 \cdot f_{al}(CH) + 1 \cdot f_{al}(O - CO) + C_M$$

$$\log P(\text{lactone}) = 2 \times 0,724 + 5 \times 0,519 + 3 \times 0,315 + 1 \times 0 + 0,219$$

$$\log P(\text{lactone}) = 5,207$$

Pour le calcul des coefficients de partage des mycolactones A/B et C, on considérera le noyau lactone comme un fragment. Ainsi l'additivité du logarithme des coefficients de partage du noyau lactone et des deux chaînes latérales, a permis de déterminer le logarithme des coefficients de partage des deux mycolactones A/B et C.

- **Mycolactone A/B** Formule brute :  $C_{44}H_{70}O_9$ ;  $M_{A/B} = 742$  g/mol



➤ **Chaîne latérale R<sub>1</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>1</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (05) groupements CH
- (02) groupements OH

$$\log P(R_1) = 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 5 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH)$$

$$\log P(R_1) = 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 5 \times 0,315 + 2 \times (-1,448)$$

$$\log P(R_1) = 2,613$$

➤ **Chaîne latérale R<sub>2</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>2</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (01) groupements CH<sub>2</sub>
- (10) groupements CH
- (03) groupements OH
- (01) groupement O-C=O

$$\log P(R_2) = 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 1 \cdot f_{al}(CH_2) + 10 \cdot f_{al}(CH) + 3 \cdot f_{al}(OH) + 1 \cdot f_{al}(O - CO)$$

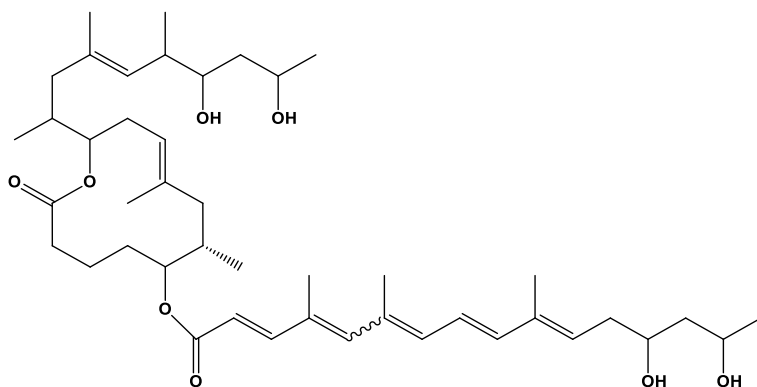
$$\log P(R_2) = 4 \times 0,724 + 5 \times 0,519 + 10 \times 0,315 + 3 \times (-1,448)$$

$$\log P(R_2) = 4,297$$

$$\log P(\text{Mycolactone A/B}) = \log P(\text{lactone}) + \log P(R_1) + \log P(R_2)$$

$$\log P(\text{Mycolactone A/B}) = 12,117$$

- **Mycolactone C** Formule brute : C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>8</sub> ; M<sub>C</sub> = 726 g/mol



➤ **Chaîne latérale R<sub>1</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>1</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (05) groupements CH
- (02) groupements OH

$$\log P(R_1) = 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 5 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH)$$

$$\log P(R_1) = 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 5 \times 0,315 + 2 \times (-1,448)$$

$$\log P(R_1) = 2,613$$

➤ **Chaîne latérale R<sub>2</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>2</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (09) groupements CH
- (02) groupements OH
- (01) groupement O-C=O

$$\log P(R_2) = 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 9 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH) + 1 \cdot f_{al}(O - CO)$$

$$\log P(R_2) = 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 9 \times 0,315 + 2 \times (-1,448)$$

$$\log P(R_2) = 3,873$$

$$\log P(\text{Mycolactone C}) = \log P(\text{lactone}) + \log P(R_1) + \log P(R_2)$$

$$\log P(\text{Mycolactone C}) = 11,693$$

Toutes les valeurs de lipophilie des deux molécules sont positives, nous pouvons donc dire qu'elles sont lipophiles :  $\log P(\text{Mycolactone A/B}) > \log P(\text{Mycolactone C})$  : Cette augmentation de la lipophilie est due à la substitution d'un hydrogène par un fragment hydrophobe OH.

### 3.2. Calcul du logP selon les logiciels libres

Les valeurs obtenues du logP à partir des logiciels libres sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2:** Valeurs de logP des mycolactones A/B et C selon les logiciels libres.

Logiciels (libres)	ACD/logP	KOWWIN/logP	Mi/logP	logP(moy)
<b>Mycolactone A/B</b>	11,45	11,35	11,43	<b>11,41</b>
<b>Mycolactone C</b>	10,57	10,60	10,58	<b>10,58</b>

Les valeurs de lipophilie des deux molécules sont toutes positives. Ainsi, selon les logiciels libres, nous avons des molécules lipophiles. Les arguments développés dans le cas de REKKER sont valables ici car les lipophilies des molécules observent la même évolution.

### **logP(Mycolactone A/B) > logP(Mycolactone C)**

Les valeurs prédites par les logiciels libres sont élevées ( $\log P > 11$ ) et sont presque les mêmes pour chaque mycolactone. Ces valeurs traduisent que les différentes molécules sont dans la base de données ACD/Labs et sont très lipophiles. Les membranes biologiques étant lipophiles, plus le degré de lipophilie de la toxine est grand, mieux elle traverse les membranes et évolue vers les lipoprotéines du sang, qui ont pour rôle d'approvisionner les cellules en substances lipidiques. L'analyse des valeurs du coefficient de partage logP obtenues à partir de la méthode de REKKER et des logiciels libres (**Tableau 2**), montre que les valeurs sont presque les mêmes pour chaque molécule quel que soit la méthode de calcul. Cela

montre que les mycolactones A/B et C appartiennent à une même famille de toxines. Les valeurs très élevées du logP des molécules (12,11 à 11,41 pour la mycolactone A/B et 11,69 à 11,58 pour la mycolactone C), indiquent que ces molécules étudiées sont des substances naturellement lipophiles. Toute chose qui traduit leur particularité à pénétrer plus facilement dans les membranes biologiques et favorise leur bonne affinité avec les corps gras situés dans la partie nécrosée. L'étude menée par. Abgueguen et al du Service des maladies infectieuses et tropicales du Centre Universitaire Hospitalier (CHU) d'Angers (France) autour du thème « L'ulcère de Buruli ou infection à *Mycobacterium ulcerans* », a montré le caractère lipophile des mycolactones [2]. Les mycolactones, molécules apolaires, constituées d'un noyau lactone et d'une chaîne latérale hautement insaturée d'acide gras, présentent une affinité pour les solvants apolaires tels que les lipides (corps gras); donc solubles dans les graisses cutanées et sous-cutanées. Les valeurs du coefficient de partage très élevées ( $\text{LogP} > 7$ ) obtenues pour les mycolactones A/B et C dans le cadre de notre travail, montrent que ces deux molécules sont lipophiles. Ces résultats sont en harmonie avec ceux d'Abgueguen et al. La présence de la mycolactone dans les tissus nécrosés est perçue dans le centre nécrotique jaunâtre observé à la périphérie des plaies.

## 1. INTRODUCTION

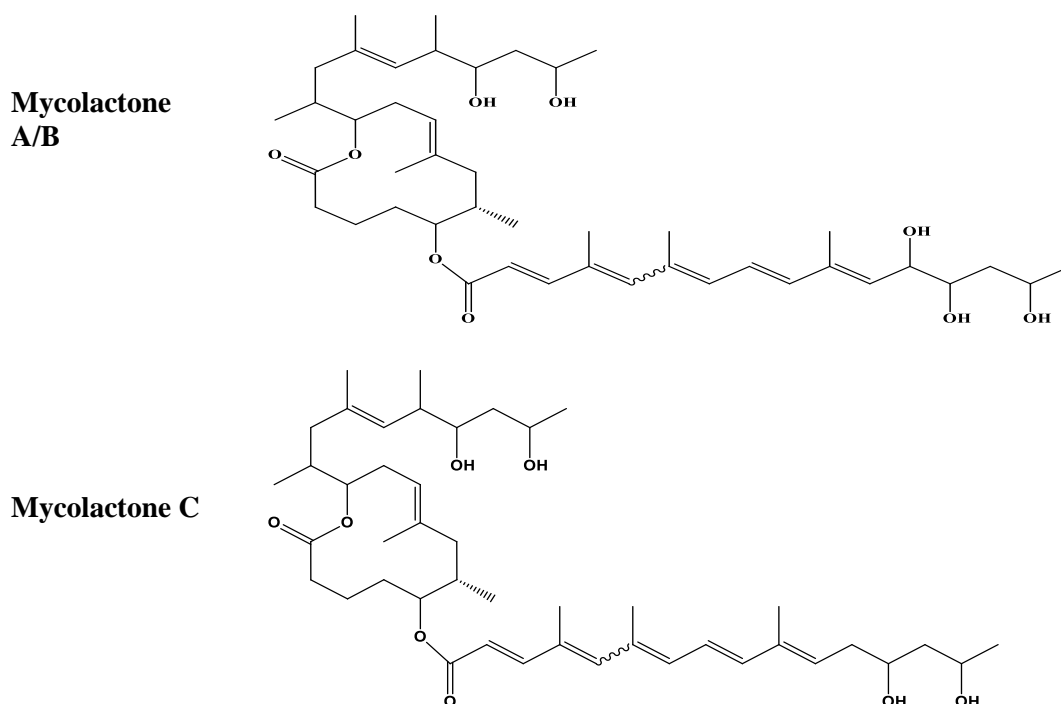
L'ulcère de Buruli est une maladie causée par le *Mycobacterium ulcerans*, un micro-organisme appartenant à la famille des bactéries responsables de la tuberculose et de la lèpre [1]. Longtemps négligée, cette maladie qui sévit dans les pays tropicaux et subtropicaux humides, connaît une recrudescence en Afrique de l'ouest depuis 1980 [2]. Cette situation a amené l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à la classer comme maladie émergente et à la reconnaître comme un problème de santé publique et de développement [3]. Le *Mycobacterium ulcerans* sécrète dans les tissus cutanés, une toxine appelée mycolactone, responsable des lésions tissulaires extrêmement profondes, à cause de ses propriétés cytotoxiques et immunosuppressives. Jusqu'à ce jour, six (06) différentes structures moléculaires d'origine naturelle de mycolactones ont été isolées [4]. Parmi lesquelles, les formes A/B et C les plus virulentes, rencontrées en Afrique, font l'objet de notre étude. L'arsenal thérapeutique contre l'ulcère de Buruli reste limité, malgré les progrès observés dans la prise en charge médicale [5]. L'antibiothérapie et la chirurgie réparatrice, avec son coût élevé et ses nombreuses rechutes (16 à 28%), en cas d'infection grave demeurent les traitements de référence [6]. Le mode d'action de la toxine reste malheureusement jusqu'à présent peu ou mal connu du monde médical. Le corps humain est soumis à de multiples polluants exogènes et endogènes, qui contribuent à sa destruction. Il travaille en permanence à l'élimination de ces polluants. Pour se libérer de tous ses déchets, l'organisme doit faire face à un processus de désintoxication, qui consiste entre autre à transformer les substances lipophiles en hydrophiles. La lipophilie est un paramètre moléculaire important. Elle est intimement liée à la notion de partage d'une molécule entre une phase aqueuse et une phase lipidique. On sait aujourd'hui que la capacité de partage d'une molécule entre deux phases conditionne en partie ses propriétés biologiques



telles que le transport, le passage à travers les membranes, la biodisponibilité (distribution et accumulation), l'affinité pour un récepteur, la fixation par une protéine, l'activité pharmacologique, la toxicité, et l'accumulation dans les organismes aquatiques. Ce travail qui s'inscrit dans le programme de lutte contre l'ulcère de Buruli s'intéresse aux mycolactones A/B et C. Il vise à déterminer par la méthode de REKKER et de quelques logiciels libres tels que MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch et EPIWED, la lipophilie de ces deux toxines, afin de prédire et de mieux comprendre leurs activités biologiques. Une telle étude permettra de proposer un mécanisme d'annihilation des effets destructeurs des mycolactones A/B et C.

## 2. MATERIEL ET METHODES

Dans le cadre cette étude, deux mycolactones sont utilisées. Il s'agit des mycolactones A/B et C. Ces mycolactones sont constituées d'un noyau lactone de douze (12) éléments rattachés à deux chaînes latérales (**Figure 1**).



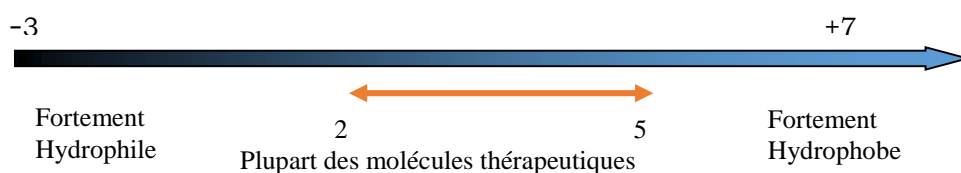
**Figure 1** : Structure des mycolactones A/B et C.

La mycolactone A/B a été isolée pour la première fois en 1999 en Malaisie [7], à partir des souches naturelles de *Mycobacterium ulcerans*. Les mycolactones A et B sont des isomères en position cis et trans. Elles sont fortement représentées dans les *Mycobacteriums ulcerans* découvertes en Afrique particulièrement en Afrique de l'Ouest. Leur formule brute, qui est le  $C_{44}H_{70}O_9$ , a été élucidée par Gunawardana et al. [8] en 1999 à partir des méthodes spectroscopiques UV et de la RMN. Quant à la mycolactone C a été isolée à partir des souches naturelles de *Mycobacterium ulcerans* provenant d'Afrique, d'Asie, (Malaisie, Japon), d'Australie et du Mexique [9]. Elle présente une structure moléculaire bien définie comme les mycolactones A et B mais différente de celles-ci par le nombre et

la disposition des groupes hydroxyles et de méthyles tout au long de sa chaîne latérale hautement insaturée. Pour lutter contre les substances plus ou moins toxiques pour notre organisme, les études menées depuis quelques années ont permis de déterminer un paramètre important (le logarithme du coefficient de partage P). Sa connaissance permet d'apprécier avec efficacité les propriétés moléculaires de diverses substances organiques. Le logarithme du coefficient de partage P d'un composé entre l'eau et l'octanol. Hansch et Fujita [10] en 1964, se fondant sur les travaux de Richet [11], de Meyer [12] et Overton [13], ont proposé d'utiliser le logarithme du coefficient de partage log(P), (en remplacement au système huile d'olive-eau [14]) pour appréhender les interactions de cette molécule avec les membranes biologiques.

$$\log P = \log \left( \frac{C_{\text{Octanol}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1)$$

Plus ce coefficient est élevé ( $p > 1$ ,  $\log(P) > 0$ ), plus la substance est considérée comme lipophile. En revanche, plus ce coefficient est faible ( $p < 1$ ,  $\log(P) < 0$ ), la substance est considérée comme hydrophile. Diverses études statistiques ont mis en évidence les valeurs optimales de logP illustrées par une échelle de log (P) (Figure 2) [15].



**Figure 2 :** Echelle de  $\log(P)$

Deux approches ont été utilisées pour calculer le coefficient de partage ( $\log P$ ) des mycolactones A/B et C dans ce travail. La méthode de REKKER est utilisée non seulement pour sa simplicité d'application, mais également pour son efficacité à déterminer la lipophilie des diverses molécules.

Selon REKKER, une molécule peut être divisée (théoriquement) en fragments élémentaires possédant chacun une constante partielle de pouvoir hydrophobe  $f_n$  et du nombre de fragments identiques dans la molécule noté  $a_n$ . Le logarithme du coefficient de partage P s'obtient en additionnant le produit des constantes  $a_n$  et  $f_n$  de tous les fragments de la molécule [16]. Il prend aussi en compte quelques effets intermoléculaires (proximité des groupements polaires, atome d'hydrogène lié à un site négatif, conjugaison...). Ceux-ci conduisent à ajouter pour chacun d'entre eux, une contribution supplémentaire à la somme des  $f_n$ . Cette contribution est le produit d'une constante dite « constante magique » notée  $C_M$  ( $C_M = 0,219$ ), par un facteur variable  $k_j$  appelé « nombre clé ». Ainsi, l'expression de logP peut s'écrire de la façon suivante :

$$\log P = \sum_n a_n \cdot f_n + C_M \sum_j k_j \quad (2)$$

La valeur de  $k_j$  est fixée par des règles empiriques. Par contre, les valeurs de  $f_n$  ont été tabulées pour différents systèmes solvant organique-eau mais sont largement plus nombreuses pour le système octanol/eau. Ce solvant organique présente, en effet, de nombreuses analogies entre ses propriétés physico-chimiques et celles des membranes biologiques. Le Tableau 1 donne les valeurs des constantes hydrophobes pour les principaux fragments. La constante est notée  $f_{al}$  lorsque le fragment est lié à une chaîne aliphatique et  $f_{ar}$  lorsqu'il est lié à un cycle aromatique. Tableau 3: Valeurs des constantes de fragments de la lipophilie selon REKKER.

Fragment	$f_{aliphatique}$	$f_{aromatique}$
H		0,204
C		0,110
CH		0,315
CH <sub>2</sub>		0,519
CH <sub>3</sub>		0,724
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	1,902
N	-2,074	-0,979
O	-1,545	-0,450
F	-0,213	0,444
Cl	0,057	0,933
Br	0,258	1,134
NO <sub>2</sub>	-0,915	-0,039
OH	-1,448	-0,353
CO	-1,633	-0,976
OCH <sub>3</sub>	-0,821	0,274
Cycles aromatiques accolés	+1C <sub>m</sub>	Par paire de sommets communs, ainsi que pour chaque liaison unissant deux cycles
Liaisons conjuguées	+1C <sub>m</sub>	Par paire de liaison double ou triple

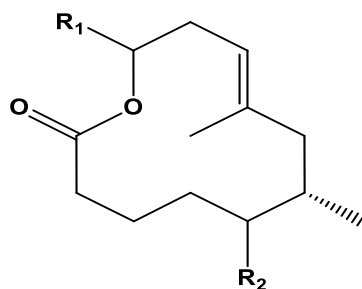
La méthode de REKKER est certes efficace dans la détermination rapide et simple de la lipophilie moléculaire, mais elle présente aussi un certain nombre d'insuffisances. Ces insuffisances résident notamment, dans la description incorrecte de la lipophilie des molécules complexes et dans l'attribution de la même contribution à des fragments identiques appartenant à des molécules différentes. Aussi, ces insuffisances indiquent-elles les limites d'application de celle-ci et l'exploration d'autres méthodes nouvelles de calcul. Le développement des outils informatiques contribue fortement à la mise à disposition de nombreux moyens et de méthodes automatisées de traitements des données. Ainsi, il devient possible avec l'informatique de trouver des logiciels libres tels que MOLINSPIRATION, ACD/ChemSketch et EPIWED adaptés au calcul du coefficient de partage [8-10]. Ces méthodes seront utilisées pour évaluer la lipophilie moléculaire des mycolactones A/B et C. En effet, KOWWIN/logP, Mi/logP et ACD/logP sont des méthodes de substructures. KOWWIN/logP est une méthode qui prend en compte les interactions stériques entre les atomes, la liaison H et les effets de substructures polaires. Alors que l'approche Mi/logP se base sur les groupements fonctionnels prenant en compte les liaisons H intramoléculaires et les interactions de charges. Quant à l'ACD/logP, elle est basée sur les contributions des atomes et des fragments structuraux pris séparément et sur les interactions

intramoléculaires entre les différents fragments. Durant le calcul ACD/logP, lorsque des contributions fragmentaires et d'interaction sont absentes de la base de données interne, un algorithme secondaire spécial permet de les calculer. En tout état de cause, les valeurs calculées sont fournies avec une incertitude plus ou moins égale à 0,6, valeur indiquée par le logiciel libre ACD/ChemSketch [17]. Au-delà de cette incertitude, on peut conclure que les composés explorés sont nouveaux pour la base de données du programme ACD/logP.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Calcul de la lipophilie moléculaire par la méthode de REKKER

Le calcul du coefficient de partage logP a été effectué premièrement sur le noyau lactone des mycolactones A/B et C, pris comme fragment de référence. Pour le calcul des coefficients des autres composés substitués, la règle d'additivité de logP a été appliquée sur les deux chaînes latérales notées respectivement **R<sub>1</sub>** et **R<sub>2</sub>** que contiennent ces molécules [7].



**Figure 2** : Structure du noyau lactone des mycolactones A/B et C.

La structure du noyau lactone est constituée de :

- (02) groupements CH<sub>3</sub>
- (05) groupements CH<sub>2</sub>
- (03) groupement CH
- (01) groupement O-C=O

En tenant compte du **Tableau 1**, le coefficient de partage du noyau lactone des deux mycolactones est :

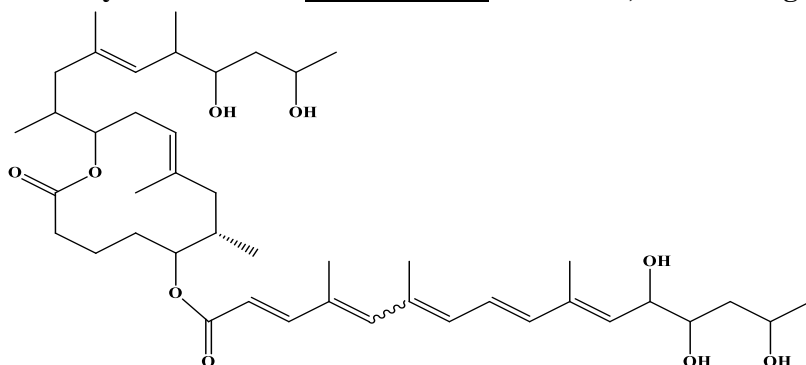
$$\log P(\text{lactone}) = 2 \cdot f_{al}(\text{CH}_3) + 5 \cdot f_{al}(\text{CH}_2) + 3 \cdot f_{al}(\text{CH}) + 1 \cdot f_{al}(\text{O} - \text{CO}) + C_M$$

$$\log P(\text{lactone}) = 2 \times 0,724 + 5 \times 0,519 + 3 \times 0,315 + 1 \times 0 + 0,219$$

$$\log P(\text{lactone}) = 5,207$$

Pour le calcul des coefficients de partage des mycolactones A/B et C, on considérera le noyau lactone comme un fragment. Ainsi l'additivité du logarithme des coefficients de partage du noyau lactone et des deux chaînes latérales, a permis de déterminer le logarithme des coefficients de partage des deux mycolactones A/B et C.

- **Mycolactone A/B** **Formule brute** : C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>9</sub>; M<sub>A/B</sub> = 742 g/mol



➤ **Chaîne latérale R<sub>1</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>1</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (05) groupements CH
- (02) groupements OH

$$\begin{aligned} \log P(R_1) &= 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 5 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH) \\ \log P(R_1) &= 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 5 \times 0,315 + 2 \times (-1,448) \\ \log P(R_1) &= 2,613 \end{aligned}$$

➤ **Chaîne latérale R<sub>2</sub>**

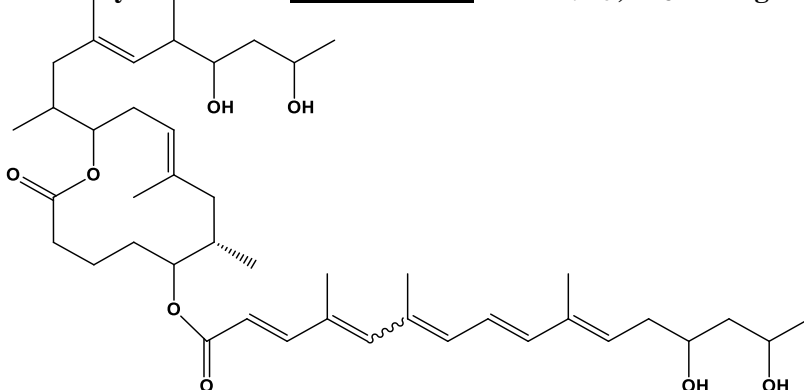
La structure de la chaîne latérale R<sub>2</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (01) groupements CH<sub>2</sub>
- (10) groupements CH
- (03) groupements OH
- (01) groupement O-C=O

$$\begin{aligned} \log P(R_2) &= 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 1 \cdot f_{al}(CH_2) + 10 \cdot f_{al}(CH) + 3 \cdot f_{al}(OH) + 1 \cdot f_{al}(O - CO) \\ \log P(R_2) &= 4 \times 0,724 + 5 \times 0,519 + 10 \times 0,315 + 3 \times (-1,448) \\ \log P(R_2) &= 4,297 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log P(\text{Mycolactone A/B}) &= \log P(\text{lactone}) + \log P(R_1) + \log P(R_2) \\ \log P(\text{Mycolactone A/B}) &= 12,117 \end{aligned}$$

• **Mycolactone C** Formule brute : C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>8</sub> ; M<sub>C</sub> = 726 g/mol



➤ **Chaîne latérale R<sub>1</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>1</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (05) groupements CH
- (02) groupements OH

$$\begin{aligned} \log P(R_1) &= 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 5 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH) \\ \log P(R_1) &= 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 5 \times 0,315 + 2 \times (-1,448) \\ \log P(R_1) &= 2,613 \end{aligned}$$

➤ **Chaîne latérale R<sub>2</sub>**

La structure de la chaîne latérale R<sub>2</sub> est constituée de :

- (04) groupements CH<sub>3</sub>
- (02) groupements CH<sub>2</sub>
- (09) groupements CH

- (02) groupements OH

- (01) groupement O-C=O

$$\log P(R_2) = 4 \cdot f_{al}(CH_3) + 2 \cdot f_{al}(CH_2) + 9 \cdot f_{al}(CH) + 2 \cdot f_{al}(OH) + 1 \cdot f_{al}(O - CO)$$

$$\log P(R_2) = 4 \times 0,724 + 2 \times 0,519 + 9 \times 0,315 + 2 \times (-1,448)$$

$$\log P(R_2) = 3,873$$

$$\log P(\text{Mycolactone C}) = \log P(\text{lactone}) + \log P(R_1) + \log P(R_2)$$

$$\log P(\text{Mycolactone C}) = 11,693$$

Toutes les valeurs de lipophilie des deux molécules sont positives, nous pouvons donc dire qu'elles sont lipophiles :  $\log P(\text{Mycolactone A/B}) > \log P(\text{Mycolactone C})$  : Cette augmentation de la lipophilie est due à la substitution d'un hydrogène par un fragment hydrophobe OH.

### 3.2 Calcul du logP selon les logiciels libres

Les valeurs obtenues du logP à partir des logiciels libres sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2:** Valeurs de logP des mycolactones A/B et C selon les logiciels libres.

Logiciels (libres)	ACD/logP	KOWWIN/logP	Mi/logP	logP(moy)
Mycolactone A/B	11,45	11,35	11,43	<b>11,41</b>
Mycolactone C	10,57	10,60	10,58	<b>10,58</b>

Les valeurs de lipophilie des deux molécules sont toutes positives. Ainsi, selon les logiciels libres, nous avons des molécules lipophiles. Les arguments développés dans le cas de REKKER sont valables ici car les lipophilies des molécules observent la même évolution.

### $\log P(\text{Mycolactone A/B}) > \log P(\text{Mycolactone C})$

Les valeurs prédites par les logiciels libres sont élevées ( $\log P > 11$ ) et sont presque les mêmes pour chaque mycolactone. Ces valeurs traduisent que les différentes molécules sont dans la base de données ACD/Labs et sont très lipophiles. Les membranes biologiques étant lipophiles, plus le degré de lipophilie de la toxine est grand, mieux elle traverse les membranes et évolue vers les lipoprotéines du sang, qui ont pour rôle d'approvisionner les cellules en substances lipidiques. L'analyse des valeurs du coefficient de partage logP obtenues à partir de la méthode de REKKER et des logiciels libres (**Tableau 2**), montre que les valeurs sont presque les mêmes pour chaque molécule quel que soit la méthode de calcul. Cela montre que les mycolactones A/B et C appartiennent à une même famille de toxines. Les valeurs très élevées du logP des molécules (**12,11 à 11,41** pour la mycolactone A/B et **11,69 à 11,58** pour la mycolactone C), indiquent que ces molécules étudiées sont des substances naturellement lipophiles. Toute chose qui traduit leur particularité à pénétrer plus facilement dans les membranes biologiques et favorise leur bonne affinité avec les corps gras situés dans la partie nécrosée. L'étude menée par. Abgueguen et al du Service des maladies infectieuses et tropicales du Centre Universitaire Hospitalier (CHU) d'Angers (France) autour du thème « L'ulcère de Buruli ou infection à *Mycobacterium ulcerans* », a montré le caractère lipophile des mycolactones [2]. Les mycolactones, molécules apolaires, constituées d'un noyau lactone et d'une chaîne latérale hautement insaturée d'acide gras, présentent une

affinité pour les solvants apolaires tels que les lipides (corps gras); donc solubles dans les graisses cutanées et sous-cutanées. Les valeurs du coefficient de partage très élevées ( $\text{LogP} > 7$ ) obtenues pour les mycolactones A/B et C dans le cadre de notre travail, montrent que ces deux molécules sont lipophiles. Ces résultats sont en harmonie avec ceux d'Abgueguen et *al.* La présence de la mycolactone dans les tissus nécrosés est perçue dans le centre nécrotique jaunâtre observé à la périphérie des plaies.

## 5. Conclusion

L'utilisation de la méthode de REKKER et des logiciels libres ont permis de déterminer la lipophilie moléculaire des mycolactones A/B et C. La connaissance de la lipophilie de ces deux toxines repose essentiellement sur l'interprétation du coefficient de partage ( $\text{logP}$ ). Les valeurs obtenues de ce coefficient ont révélé que les mycolactones A/B et C sont naturellement lipophiles. Les substances lipophiles ont la particularité de pénétrer plus facilement les membranes biologiques. Cela traduit ainsi la présence effective des mycolactones A/B et C dans les graisses sous-cutanées de la partie infectée. Ces résultats obtenus sont très encourageants, car ils nous permettent d'envisager la modification de la partie infectée, riches en graisse, en un milieu dominé de solvants polaires. Ce milieu contribuera à la transformation des mycolactones A/B et C, molécules lipophiles en des substances hydrophiles. La connaissance des propriétés biologiques de ces toxines et la transformation de la partie infectée du patient en un milieu riche en solvants polaires, constitueront une avancée notable dans la compréhension du mode d'action des mycolactones, ainsi que de l'annihilation de leurs effets destructeurs.

## 5. Références bibliographiques

- [1] Kobina, A.A., Asare, P., De-Graft Binnah, D., Maccaulley, S., Opare, W., Röltgen, K., Pluschke, G., Yeboah-Manu, D. «Burden and Historical Trend of Buruli Ulcer Prevalence in Selected Communities along the Offin River of Ghana,» *PLoS Negl Trop Dis*, vol. 10 (14), pp. **1371 - 1382, 2016.**
- [2] Abgueguen, P., Pichard, E., Audry, J. «Buruli ulcer or Mycobacterium ulcerans infection,» *Medecine et Maladies Infectieuses*, vol. 40 (12), pp. **60 - 69, 2010.**
- [3] Beissner, M., Huber, K.L., Badziklou, K., Halatoko, W.A., Maman, I., Vogel, F., Piten, E., Helfrich, K., Mengele, C., Nitschke, J., Amekuse, K., Wiedemann, F.X., Dietfenhardt, A., Kobara, B., Herbinger, K.H., Kere, A.B., Prince-David, M., Bretzel, G. «Loop-Mediated Isothermal Amplification for Laboratory Confirmation of Buruli Ulcer Disease-Towards a Point-of-Care Test,» *PLoS Negl Trop Dis*, vol. 9 (111), pp. **4219 - 4230, 2015.**
- [4] Beissner, M., Huber, K.L., Badziklou, K., Halatoko, W.A., Maman, I., Vogel, F., Piten, E., Helfrich, K., Mengele, C., Nitschke, J., Amekuse, K., Wiedemann, F.X., Dietfenhardt, A., Kobara, B., Herbinger, K.H., Kere, A.B., Prince-David, M., Bretzel, G. «Implementation of a national reference laboratory for Buruli ulcer disease in Togo,» *PLoS Negl Trop Dis*, vol. 7 (11), pp. **1371 - 1380, 2013.**
- [5] Kabiru, M.A., Tjip, S., van der Werf, R.O., Phillips, F.S., Sarfo, J., Abotsi, S.O., Mireku, W.N., Asiedu, K., Stienstra, Y., Sandor-Adrian, K. «Short Report: Buruli Ulcer Control in a Highly Endemic District in Ghana: Role of Community-Based Surveillance Volunteers,» *Am. J. Trop. Med. Hyg*, vol. 92 (11), pp. **115 - 117, 2015.**
- [6] Torrado, E., Fraga, A.G., Stragier, P., Meyers, W.M., Portaels, P., Silva, M.T., Pedrosa, J. «Evidence for an intramacrophage growth phase of Mycobacterium ulcerans,» *Infect Immun*, vol. 75 (12), pp. **977 - 987, 2007.**
- [7] George, K., Chatterjee, M., Gunawardana, D., Welty, G., Hayman, D., Lee, Small, J.P. «Mycolactone : A Polyketide toxin from Mycobacterium ulcerans Required for virulence,» *Science AAAS*, vol. 283, pp. **854 - 857, 1999.** of Buruli ulcer in Benin,» *Journal de Réadaptation Médicale*, vol. 34 (14), pp. **185 - 190, 2014.**

- [8] Gunawardana, C., Mehrabian, M., Wang, X., Mueller, I., Lubambo, I., Jonkman, J., H. Wang, H., Schmitt-Ulms, G. «The Human Tau Interactome: Binding to the Ribonucleoproteome, and Impaired Binding of the Proline-to-Leucine Mutant at Position 301 (P301L) to Chaperones and the Proteasome.» *Mol Cell Proteomics*, vol. 14 (111), pp. **3000 - 3014, 1999.**
- [9] Kibadi, A. «Les rechutes après traitement de l'ulcère de Buruli par la chirurgie en Afrique.» *Bull Soc Pathol Exot*, vol. 99 (14), pp. **230 - 235, 2006.**
- [10] Fujita, T; Iwana, J; Hansch, C.J. « A New Substituent Constant,  $\pi$ , Derived from Partition Coefficients », *J. Am. Chem. Soc.*, vol 86, pp. **5175-5180, 1964.**
- [11] Richet, M. C. « Note sur le rapport entre la toxicité et les propriétés physiques des corps », *Compt. Rend. Soc. Biol.*, vol 45, pp. **775-776, 1893.**
- [12] Meyer, H. « Zur Theorie der Alkoholnarkose » *Arch. Exp. Path. Pharm.*, vol 42, pp.**109-118, 1899.**
- [13] Overton, E. « Studien uber die Narkose zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie », G. Fischer Verlag, Jena, p. **195, 1901.**
- [14] Kubinyi, H. «from narcosis to hyperspace: the history of QSAR», *Quant. Struct-Act.Relat.*, vol 21, pp. **348-356, 2002.**
- [15] . Lipinski, C. A. *Adv. Drug. Del. Rev.*, vol, 23, pp. **3-25, 1997**
- [16] Rekker, R.F., Ter Laak, AM., Mannhold, R. «One the Reliability of Calculated LogP-values : Rekker, Hansch/Leo and Suzuki Approach,» *Molecular Informatics*, Vol. 12(2), pp. **152-157, 1993.**
- [17] Petrauskas, V.,Maximowitsch, E.,Matulis, D. «Thermodynamics of Ion Pair Formations Between Charged Poly (Amino Acid),» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 119 (137), pp. **164 - 171, 2015.**



## **Conception de monomères dérivés du thiénothiophène à fonction de surface parahydrophobe**

Omar THIAM<sup>1</sup>, Alioune DIOUF<sup>1</sup>, Samba Yandé DIENG<sup>1</sup>, Frédéric GUITTARD<sup>2,3</sup>, Thierry DARMANIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie, Université Cheikh Anta Diop, 5005 Dakar-Fann Sénégal,*

<sup>2</sup>*NICE Lab, IMREDD, Université Côte d'Azur, 61-63 Av. Simon Veil, 06200 Nice, France*

### **Résumé :**

L'objectif de ce travail est de synthétiser des monomères dérivés du thiénothiophène renfermant des groupements alkyles et aromatiques. L'électropolymérisation de ces monomères réalisées par la méthode de voltamétrie cyclique permet d'étudier la mouillabilité et la morphologie de surface [1].

Les monomères à base de thiénothiophène avec diverses chaînes alkyles ramifiées présentent des changements de structure lorsque la longueur de la chaîne alkyle ramifiée augmente. Par contre, les monomères comportant des substituants aromatiques se sont avérés avoir un effet bénéfique sur la formation de structures nanotubulaires [2]. Le substituant pyrène par exemple, présente des structures de type corail qui se forment avec de longues structures nanotubulaires et d'énormes cratères dus à la présence d'air emprisonné à l'intérieur de ces structures. Des propriétés parahydrophobes avec une forte adhérence à l'eau ont été obtenues avec ces monomères polymérisés [3]. Ces propriétés de surface pourraient être appliquées à l'avenir pour des systèmes de récupération d'eau, les biocapteurs ou l'adhérence de surface [4].

Les domaines d'applications des polymères pourraient être élargir pour élaborer de nouveaux matériaux comme les membranes de séparation de liquide.

**Mots clés :** parahydrophobe ; mouillabilité ; morphologie ; nanotubulaires

### **Design of thienothiophene-derived monomers with parahydrophobic surface function**

#### **Abstract**

The objective of this work is to synthesize monomers derived from thienothiophene containing alkyl and aromatic groups. The electropolymerization of these monomers carried out by the cyclic voltammetry method makes it possible to study the wettability and the surface morphology [1].

Thienothiophene-based monomers with various branched alkyl chains exhibit structural changes as the branched alkyl chain length increases. On the other hand, monomers containing aromatic substituents have been shown to have a beneficial effect on the formation of nanotubular structures [2]. The pyrene substituent, for example, exhibits coral-like structures that form with long nanotubular structures and huge craters due to the presence of air trapped inside these structures. Parahydrophobic properties with strong adhesion to water have been obtained with these polymerized monomers [3]. These surface

properties could be applied in the future for water harvesting systems, biosensors or surface adhesion [4].

The fields of application of polymers could be expanded to develop new materials such as liquid separation membranes.

**Keywords :** parahydrophobic; wettability; morphology; nanotubulars

## 1. Introduction

S'inspirant de la nature, il a été démontré que l'un des moyens d'améliorer les propriétés de surface est de créer des surfaces rugueuses et texturées. Cela est particulièrement vrai dans les propriétés de surface de mouillage [5–7]. Alors que les surfaces lisses les plus hydrophobes comme le polytétrafluoroéthylène présentent un angle de contact apparent à l'eau ( $\theta_w$ ) égale à  $120^\circ$  environ, de nombreuses surfaces texturées dans la Nature ont un angle de contact  $\theta_w > 150^\circ$  avec une faible adhérence.

Il est également important de créer des structures de surface bien contrôlées pour comprendre les propriétés de surface ainsi que le potentiel applications, par exemple dans l'administration de médicaments, la croissance cellulaire, les capteurs, les dispositifs optiques et l'adhérence de surface [8]. Plus précisément, l'obtention de nanostructures poreuses telles que alignées verticalement. Les nanotubes ont été largement explorés dans la littérature. Cependant, leur préparation souvent nécessitait des processus longs et difficiles tels que l'utilisation de gabarits durs, d'aluminium anodisé membranes d'oxyde (AAO) (par exemple [7]). Le dépôt sans matrice de métaux ou encore de polymères conducteurs est une excellente alternative pour obtenir facilement et plus rapidement des nanostructures poreuses contrôlables [8]. Des résultats exceptionnels tels que des nanotubes alignés verticalement ont été obtenus avec des monomères très rigides comme le 3,4-phénylènedioxythiophène (PheDOT), le 3,4-naphthylènedioxythiophène (NaphDOT), dérivés de thiénothiophène et autres monomères à base de thiophène [9]. Par exemple, parmi les éléments constitutifs du thiophène, le thiéno[3,4-b]thiophène s'est avéré être un monomère unique avec un effet de résonance et, par conséquent, une excellente molécule pour les propriétés optoélectroniques [10]. Afin d'augmenter la rigidité du polymère, nous étudions ici à base de thiéno[3,4-b]thiophène des monomères à fonction amide mais directement placés en position 2, afin d'avoir un système conjugué. Les monomères d'origine sont représentés dans le schéma 1. Afin de mieux caractériser l'influence de l'eau dans le processus d'électropolymérisation sans modèle, nous comparons les résultats obtenus dans le dichlorométhane et le dichlorométhane saturé d'eau ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). En particulier, nous démontrons clairement l'énorme influence de la teneur en eau.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Monomères synthétisés

Comme le montre le schéma 2, l'acide thiéno[3,4-b]thiophène-2-carboxylique a été synthétisé en trois étapes à partir de 3,4-dibromothiophène selon une procédure rapportée dans la littérature [11].

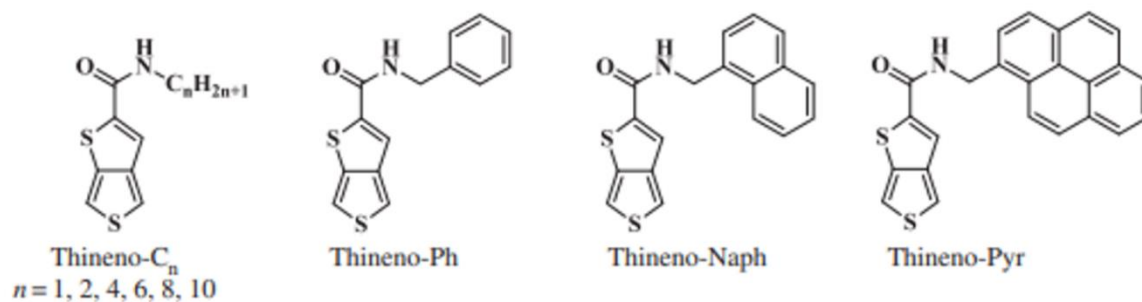


Schéma 1: monomères étudiés dans ce travail

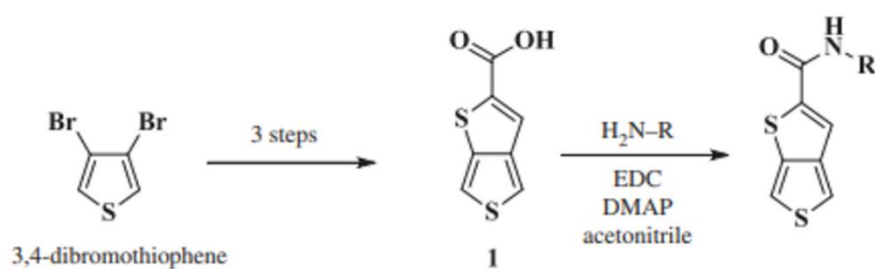
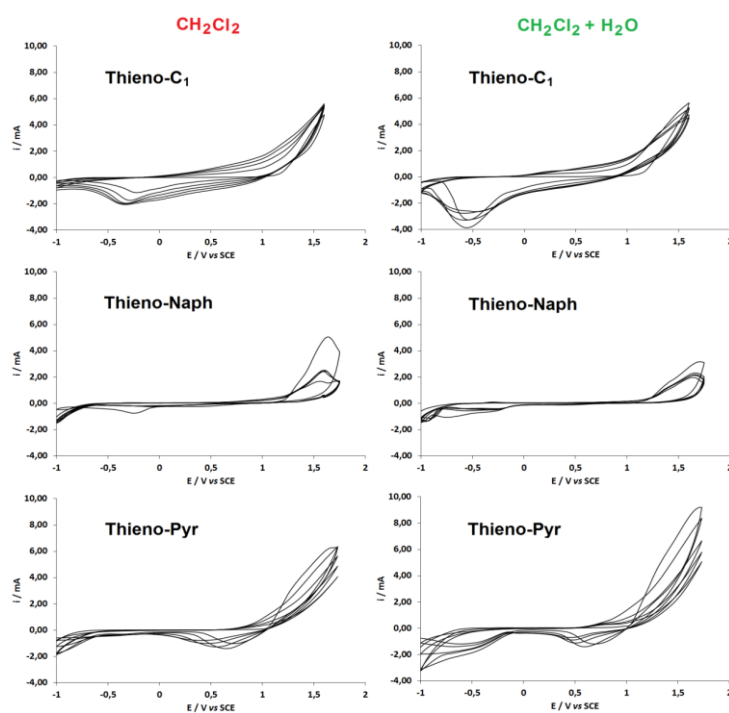
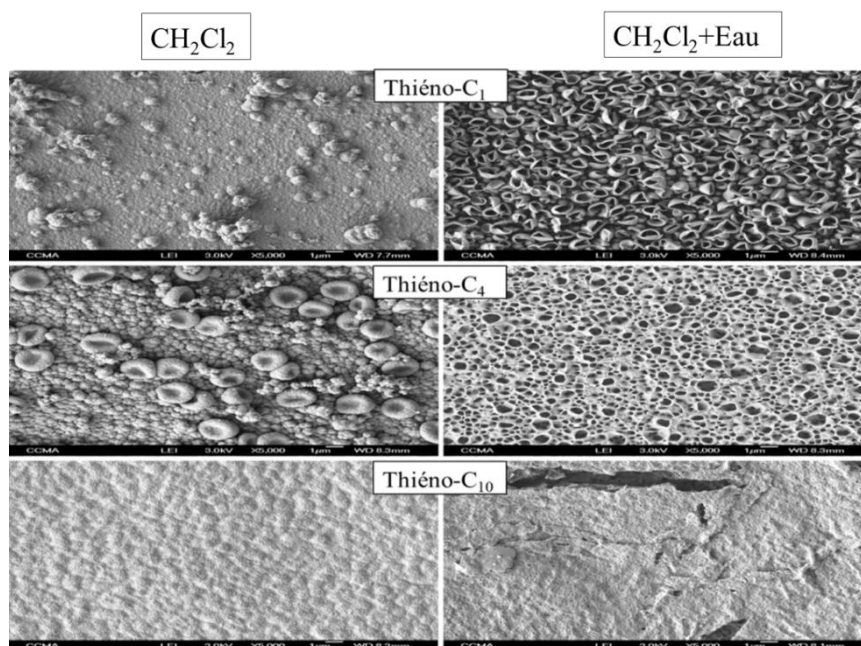


Schéma 2: stratégie de synthèse des monomères



**Figure 1** : Voltamogrammes cycliques (cinq balayages) de différents monomères et différents solvants avec  $Bu_4NClO_4$ . Vitesse de balayage :  $20 \text{ Mv} \cdot \text{s}^{-1}$

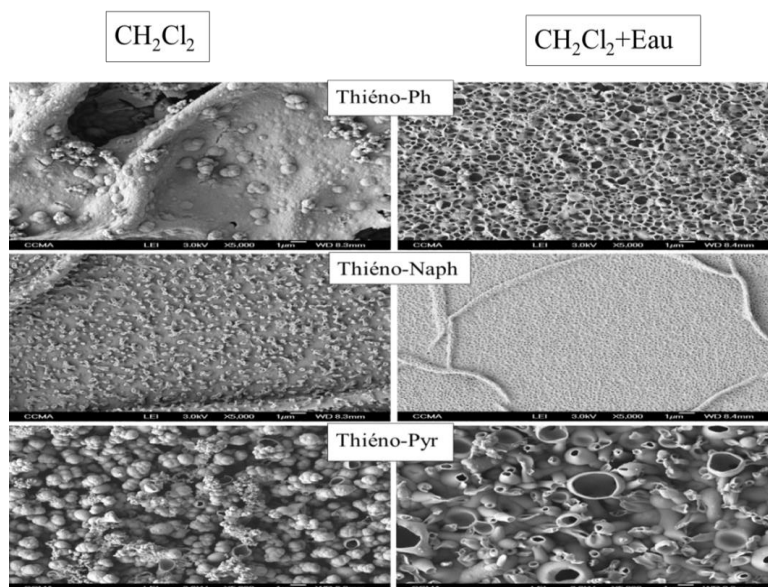


**Figure 2 :** Images MEB de surfaces polymères obtenues à partir de Thiéo-Cn en utilisant différents solvants et par voltamétrie cyclique

## 2.2. Paramètres d'électropolymérisation

Les dépôts électrochimiques ont été réalisés avec un potentiostat (Autolab de Metrohm).

Des substrats de silicium recouverts d'or (2 cm<sup>2</sup>) ont été utilisés comme électrode de travail, une tige de carbone comme la contre-électrode et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. Deux différents solvants ont été utilisés : soit du dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) soit du dichlorométhane saturé dans l'eau (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Pour la préparation de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O déionisé a été ajouté à CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et le mélange a été vigoureusement agité. Ensuite, le H<sub>2</sub>O restant a été éliminé par extraction. Pour chaque solution, 0,1 M de tétrabutylammonium a été ajouté comme électrolyte de support ainsi que 0,01 M de monomère. Ensuite, les électrodépositions sans gabarit ont été réalisées par voltamétrie cyclique de -1 V à E<sub>ox</sub> à une vitesse de balayage de 20 mV s<sup>-1</sup> et en utilisant un nombre de balayages (1, 3 et 5). Après chaque dépôt, les substrats ont été lavés trois fois dans dichlorométhane. Des surfaces lisses avec chaque polymère ont également été préparées dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mais à un potentiel constant (E = E<sub>ox</sub>) afin de mieux contrôler la croissance du polymère, avec une concentration en monomère de 0,001 M et une charge de dépôt ultra-faible (1 mC cm<sup>-2</sup>). Afin d'avoir le même état d'oxydation du polymères obtenus par voltampérométrie cyclique, les polymères ont été réduits par un simple back scan à partir de 1,2 V à -0,7 V par rapport à SCE (vitesse de balayage = 20 mV s<sup>-1</sup>).



**Figure 3** : Images MEB de surfaces polymères obtenues à partir de Thieno-Arôme en utilisant différents solvants et par voltamétrie cyclique.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Électropolymérisation sans modèle

Selon des travaux antérieurs, la voltamétrie cyclique a été choisie comme électropolymérisation car l'eau ( $H_2O$ ) présente dans la solution peut conduire à deux gaz différents ( $H_2$  et  $O_2$ ) si la plage de potentiel est suffisamment grande.  $O_2$  peut se former pendant les balayages vers l'avant (scans anodique) et  $H_2$  lors des backscans (scans cathodiques). Par conséquent, les structures polymères poreuses peuvent être formées si le polymère peut se développer autour des bulles libérées pendant l'électropolymérisation. Afin de mieux visualiser l'importance de l'eau, deux solvants différents ont été utilisés : dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) et dichlorométhane saturé d'eau ( $CH_2Cl_2 + H_2O$ ). D'abord, le potentiel d'oxydation des monomères ( $E_{ox}$ ) a été déterminé comme étant d'environ 1,60 à 1,75 V par rapport à SCE, selon le substituant. Ensuite, des électropolymérisations sans matrice ont été réalisées à partir de  $-1$  V à  $E_{ox}$  à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Des exemples de voltammogrammes cycliques sont donnés à la figure 1. Le voltammogramme cyclique de Thieno-C1 dans  $CH_2Cl_2$  montre que la polymérisation fonctionne très bien, conduisant à des chaînes polymères extrêmement longues. En effet, par exemple, le potentiel de réduction du polymère est extrêmement faible à environ  $-0,2$  V pendant les balayages cathodiques. En présence de  $H_2O$ , un énorme pic supplémentaire est observé à environ  $-0,5$  V confirmant la formation de  $H_2$  ( $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 \text{ (bulles)} + 2 OH^-$ ). De plus, la possibilité de formation de bulles d' $O_2$  pendant les scans anodiques ( $2 H_2O \rightarrow O_2 \text{ (bulles)} + 4 H^+ + 4 e^-$ ) ont également été rapportés. Ici, c'est plus difficile pour le confirmer car la formation d' $O_2$  se situe dans la même plage de potentiel que celle du monomère.

En utilisant des monomères avec des systèmes hautement aromatiques tels que le pyrène, sa polymérisation a également été observées, rendant le système encore plus complexe. En effet, un pic à environ 0,75 V dans le voltammogramme cyclique de Thieno-Pyr est dû aux oligomères de pyrène, comme déjà rapporté dans la littérature [10].

### 3.2. Mouillabilité et morphologie de surface

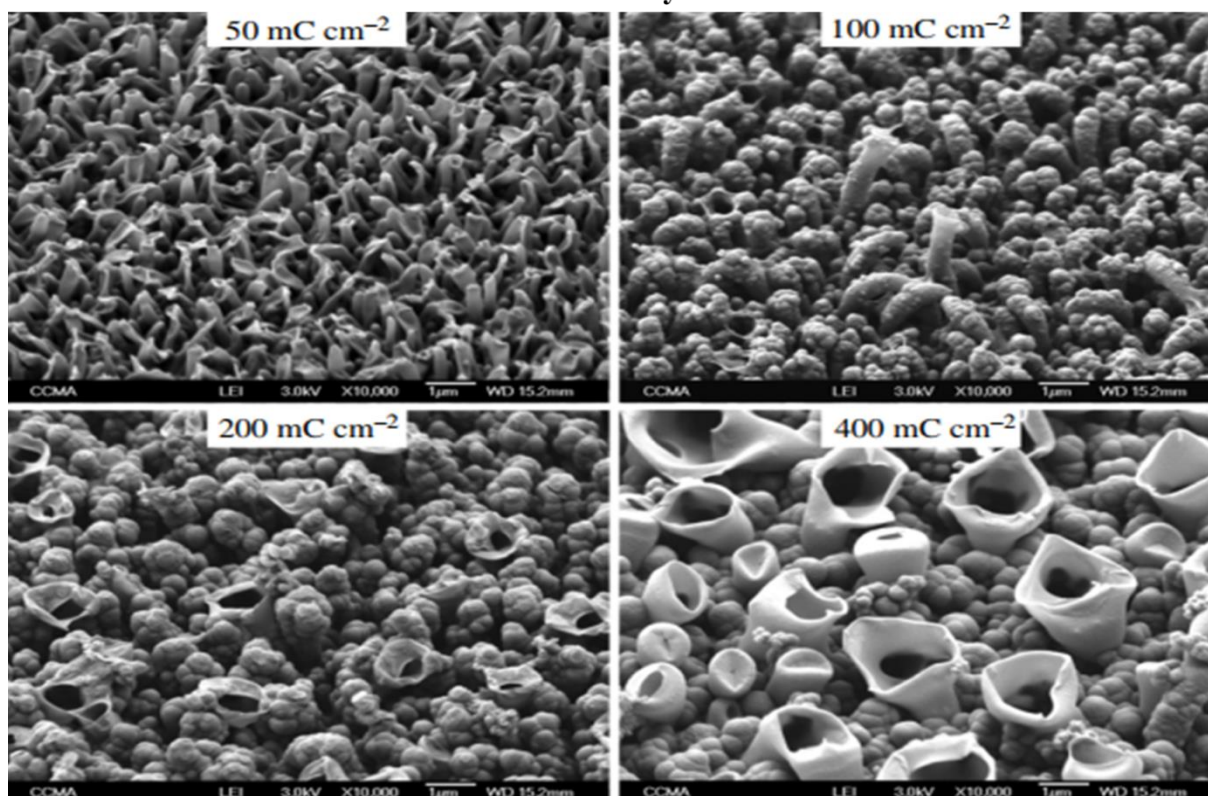
**Tableau 1 :** Angles de contact apparent pour les polymères Thiéno-acide déposés aux balayages 1, 3 et 5 dans dichlorométhane

Scans Polymères	1	3	5
PThiéno-C <sub>1</sub>	54,9°	55°	66,5°
PThiéno-C <sub>2</sub>	62,9°	99,6°	89,8°
PThiéno-C <sub>4</sub>	90,5°	122,7°	119,3°
PThiéno-C <sub>6</sub>	78,3°	110,4°	80,6°
PThiéno-C <sub>8</sub>	92,6°	111,1°	108,6°
PThiéno-C <sub>10</sub>	76,2°	89,7°	74,9°
PThiéno-Ph	66,7°	97,6°	96,8°
PThiéno-naph	91,6°	103,9°	103,2°
PThiéno-Pyr	80,7°	94,5°	107,2°

**Tableau 2 :** Mouillabilité pour les films polymères du PThiéno-acide obtenus par voltamétrie cyclique dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O déposés aux balayages 1, 3 et 5

Scans Polymères	1	3	5
PThiéno-C <sub>1</sub>	64,2°	68,4°	43,8°
PThiéno-C <sub>2</sub>	98,2°	93,4°	82,6°
PThiéno-C <sub>4</sub>	44,9°	58,4°	117°
PThiéno-C <sub>6</sub>	58,2°	100,8°	56,1°
PThiéno-C <sub>8</sub>	76,7°	74,5°	72,7°
PThiéno-10	78,9°	72,8°	71,5°
PThiéno-Ph	52,9°	58,1°	56,4°
PThiéno-Naph	97,4°	86,9°	103,9°
PThiéno-Pyr	70,2°	54°	66,5°

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O**  
**Thiéno-Pyr**



**Figure 4 :** Images MEB de surfaces polymérisées obtenues à partir du Thiéno-Pyr dans un solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O et à potentiel constant aux différentes charges de dépôts.

En utilisant Thiéno-Pyr et le solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, de longues structures tubulaires se forment après un balayage. En raison de leur poids, ces structures tubulaires ne sont pas alignées verticalement mais commencent à s'affaisser. Ensuite, parce que le gaz libéré est piégé par l'affaissement des structures tubulaires, c'est la première fois que l'on observe un affaissement de structures tubulaires et par conséquent la formation de structures en forme de coraux. En utilisant, par exemple, des dérivés PheDOT et NaphDOT, des nanotubes alignés verticalement ont été obtenus, qui étaient plus rigides [4]. Avec le solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, on obtient pour la première fois une nette influence de la porosité sur la mouillabilité de surface. C'est parce que la porosité de surface peut induire une augmentation ou une diminution d'hydrophobie de surface.

#### 4. Conclusion

Nous avons développé avec succès des réseaux de nanostructures poreuses de forme ajustable grâce à l'électropolymérisation sans gabarit en solvant organique (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) grâce au thiéno[3,4-b] monomères à base de thiophène. Nous avons clairement démontré l'énorme influence de la teneur en eau sur la formation de structures poreuses en raison d'une quantité beaucoup plus élevée de gaz libéré (O<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>). Les substituants rigides tels que les groupes aromatiques se sont avérés avoir un effet bénéfique sur la formation de structures nanotubulaires contrairement aux chaînes alkyles souples. Avec le

monomère avec un substituant pyrène, des structures semblables à du corail ont pu être obtenues. Il a été démontré que ces structures se forment en plusieurs étapes : la formation de longues structures nanotubulaires, leur affaissement dû à leur poids, formation d'énormes cratères dus à la présence d'air emprisonné à l'intérieur de ces structures. Ces résultats pourraient être utilisés à l'avenir dans diverses applications comme dans les biocapteurs, les catalyseurs ou l'adhérence de surface.

## 5. Bibliographie :

- [1]. A. Marmur, « Hydro- Hygro- Oleo- Omni-Phobic-Terminology of Wettability Classification, *Soft Matter* », no 8, p. 6867-6870, 2012.
- [2]. O. Thiam, A. Diouf, D. Diouf, F. Guittard and T. Darmanin, « Designing bioinspired coral-like structures using a templateless electropolymerization approach with a high water content, *royalsocietypublishing* », p. 377, 2019.
- [3]. T. Darmanin, F. Guittard, « A one-step electrodeposition of homogeneous and vertically aligned nanotubes with parahydrophobic properties (high water adhesion). », *J Mater Chem*, p. 3197–3203., 2016.
- [4]. T. Darmanin, F. Guittard, « A template-free approach to nanotube-decorated polymer surfaces using 3,4-phenylenedioxythiophene (PhEDOT) monomers. », *J Mater Chem*, p. 17 308–17 323, 2016.
- [5] Barthlott W, Mail M, Bhushan B, Koch K. 2017 Plant surfaces: structures and functions for biomimetic innovations. *Nano-Micro Lett.* 9, 23. (doi:10.1007/s40820-016-0125-1)
- [6] Nosonovsky M, Bhushan B. 2016 Why re-entrant surface topography is needed for robust oleophobicity. *Phil. Trans. R. Soc. A* 374, 20160185. (doi:10.1098/rsta.2016.0185)
- [7] Lin HA, Luo SC, Zhu B, Chen C, Yamashita Y, Hh Y. 2013 Molecular or nanoscale structures? The deciding factor of surface properties on functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorod arrays. *Adv. Funct. Mater.* 23, 3212–3219. (doi:10.1002/adfm.201203006)
- [8] Zhong JH, Li GR, Wang ZL, Ou YN, Tong YX. 2011 Facile electrochemical synthesis of hexagonal Cu<sub>2</sub>O nanotube arrays and their application. *Inorg. Chem.* 50, 757–763. (doi:10.1021/ic1017664)
- [9] Yuan J, Qu L, Zhang D, Shi G. 2004 Linear arrangements of polypyrrole microcontainers. *Chem. Commun.* 994–995. (doi:10.1039/B400614C)
- [10] Zhang C, Zhu X. 2017 Thieno[3,4-b]thiophene-based novel small-molecule optoelectronic materials. *Acc. Chem. Res.* 50, 1342–1350. (doi:10.1021/acs.accounts.7b00050)
- [11] Zhang C, Zhu X. 2017 Thieno[3,4-b]thiophene-based novel small-molecule optoelectronic materials. *Acc. Chem. Res.* 50, 1342–1350. (doi:10.1021/acs.accounts.7b00050)



## ***In-vitro* study of antiradical activity, phospholipase A<sub>2</sub> and 15-lipoxygenase inhibitory activity of eight Malian medicinal plants used by traditional healers to treat inflammatory diseases**

**BALLO Mahamadou**<sup>1,2,3</sup> YOUL Estelle N. H.<sup>2</sup>, TRAORE Karim<sup>1,4</sup>, DIAKITE A.S. Seydina<sup>1,4</sup>, DIAKITE Mamadou<sup>1</sup>, OUEDRAOGO Moussa<sup>2</sup>, SANOGO Rokia<sup>1,3</sup> et BAH Sékou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculté de Pharmacie, Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako Mali

<sup>2</sup>Laboratoire du Développement du Médicament, Université Joseph Ki-Zerbo, Burkina Faso

<sup>3</sup>Département médecine traditionnelle, INSP

<sup>4</sup>Laboratoire Immunogénétique du Centre de Recherche et de Formation sur le Paludisme Mali, Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako Mali.

Corresponding author : Mahamadou BALLO

Email : [mballo@gmail.com](mailto:mballo@gmail.com)

Phone : 00223 75 37 08 15

### **Abstract**

Pro-inflammatory enzymes play a key role in inflammatory processes and are potential targets of anti-inflammatory drugs. In this study, the objective was to evaluate the antiradical activity of the extracts and their ability to inhibit phospholipase A<sub>2</sub> and 15-lipoxygenase activity. The hydroethanol extract of *T. macroptera* revealed the strongest reducing power with an IC<sub>50</sub> of 7.29 ± 0.61 µg/mL. The three most active extracts on PLA<sub>2</sub> were hydroethanolic extracts of *C. tinctorium* (IC<sub>50</sub> of 21.43 ± 0.66 µg/mL), *T. macroptera* (IC<sub>50</sub> of 23.72 ± 0.71 µg/mL), *X. americana* (IC<sub>50</sub> of 24.49 ± 0.39 µg/mL). The best inhibitory activity on 15-lipoxygenase was obtained with aqueous and hydroethanolic extracts of *X. americana* with IC<sub>50</sub> of 18.35 ± 1.26; 18.47 ± 1.12 µg/mL respectively. The present study showed that extracts of leaves of *T. macroptera* and roots of *X. americana* have antioxidant activity and effectively inhibit sPLA<sub>2</sub>, and 15-LOX pro-inflammatory enzymes *in vitro*.

**Key words :** *Ximenia americana* ; *Terminalia macroptera* ; *Cochlospermum tinctorium* ; Phospholipase A<sub>2</sub> ; 15-lipoxygenase ; ABTS ; Mali.

### **1. Introduction**

Inflammation is a non-specific adaptive response triggered by harmful stimuli, due to endogenous or exogenous tissue attack, the purpose of which is the recovery of tissue damage.<sup>1,2</sup> It contributes to all pathological processes including infectious and non-infectious diseases.<sup>3</sup> The mechanism of injury due to inflammation is partly attributed to the release of reactive oxygen species by activated neutrophils and macrophages.<sup>4,5</sup> Inflammation is mainly mediated by secretory phospholipase A<sub>2</sub> (sPLA<sub>2</sub>), which plays a key role in releasing free arachidonic acid, which is the precursor of pro-inflammatory lipid mediator and ROS production. Cyclooxygenase-1/2 and lipoxygenase catalyze the synthesis of pro-inflammatory mediators such as prostaglandins, thromboxanes and leukotrienes. Moreover, the arachidonic acid cascade is considered as an important source of ROS such as O<sup>2</sup><sup>-</sup> and OH<sup>·</sup>. The

generation of free radicals, if it persists, leads to a more deleterious complication. ROS play an essential role in inflammation, which itself is a component and or manifestation of infectious and chronic diseases.<sup>6,7</sup> In Mali, ethnopharmacological surveys have identified that the species of *Ximenia americana* L., *Strychnos spinosa* Lam, *Cola cordifolia* (Cav.) R.Br., *Vitellaria paradoxa* C.F.Gaertn. *Saba senegalensis* (A. DG.) Pichon, *Cochlospermum tinctorium* Perrier ex A. Rich, *Terminalia macroptera* (Guill. & Perr.) and *Leptadenia hastata* Vatke are indicated in the traditional treatment of diseases with inflammatory component such as, infections, arthritis, pain, tuberculosis, hepatitis, leprosy.<sup>8-10</sup> The mentioned plants have high levels of total polyphenols, flavonoids, and hydrolyzable and condensed tannins.<sup>11</sup> They have already been the subject of several pharmacological studies, including antimycobacterial, hepatocurative, immunomodulatory, anti-inflammatory and antiradical properties.<sup>9,12,13</sup> Therefore, the evaluation of the pharmacological properties of these plants commonly used in Malian traditional medicine has attracted considerable interest due to their therapeutic effects. The study of the mechanisms by which plant extracts demonstrate their anti-inflammatory and antioxidant activities in biological systems is complex.<sup>14</sup> Models for the preliminary evaluation of anti-inflammatory and antioxidant activities use *in vitro* screening assays, inhibitors of secretory phospholipase A<sub>2</sub>, 15-lipoxygenase for inhibitory activity of pro-inflammatory enzymes, and the free radical scavenging test for scavenging activity. Chemical constituents that can inhibit inflammation may also serve as appropriate agents to inhibit lipid oxidation.<sup>15,16</sup> In this study, the objective was to evaluate the antiradical activity of the extracts and their ability to inhibit phospholipase A<sub>2</sub> and 15-lipoxygenase.

## 2. Material and methods

### 2.1. Plant collection and authentication

The leaves of *Leptadenia hastata* Vatke and the roots of *Cochlospermum tinctorium* Perrier ex A.Rich., *Ximenia americana* L. and *Strychnos spinosa* Lam. were harvested in Kati. The leaves of *Cola cordifolia* (Cav.) R.Br., of *Saba senegalensis* (A.DG.) Pichon, of *Terminalia macroptera* Guill.& Perr. and *Vitellaria paradoxa* C.F.Gaertn. were harvested in Samé. The samples were authenticated at the Department of Traditional Medicine (DMT) of the National Institute for Public Health Research in Mali and a herbarium of each plant was deposited with reference numbers 1481; 0048; 0027; 0150; 3024; 3005; 2468; 2792 respectively.

### 2.2. Chemicals

All solvents and reagents used were of analytical grade. sPLA<sub>2</sub> (Type V) Inhibitor Screening Assay Kit Item No. 10004883 and Lipoxygenase Inhibitor Screening Assay Kit Item No. 760700 from Cayman Chemical Co. (MI, USA).

### 2.3. Preparation of aqueous and hydroethanolic extracts

After drying, the plant parts were pulverized. On each powder, aqueous decoction and 70% hydroethanolic maceration methods were used as previously described.<sup>11</sup>

#### 2.4. **ABTS (2, 2'-azinobis- [3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid]) Radical Scavenging**

The capacity of extracts to scavenge the ABTS radical cation was determined according to the procedure described by Boualam K. et al.<sup>17</sup> A stock solution of ABTS (7 mM) was mixed with 2.45 mM of potassium persulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). The mixture was incubated for 12-16 hours in the dark. The ABTS<sup>•+</sup> solution (7 mM) was diluted with distilled water to achieve an absorbance of 0.7 ± 0.02 at 734 nm. 950 µL of this solution was added to 300 µL of extract solution at different concentrations (0.1-100 µg/mL). After incubation for 7 min at room temperature, the absorbance was measured at 734 nm. The blank was prepared by replacing the extract solution with methanol. The test was performed in triplicate and the percentage inhibition was determined by the following equation:

$$\% \text{ Inhibition} = (A_b - A_s) / A_b \times 100$$

A<sub>b</sub>: Absorbance of blank; A<sub>s</sub>: Absorbance of sample/reference compound.

IC<sub>50</sub> was estimated using graph of free radical scavenging against the extract and standard concentrations.

#### 2.5. **Enzyme inhibitory activity**

##### 2.5.1. **Phospholipase A<sub>2</sub> inhibition assay**

Type V sPLA<sub>2</sub> (phospholipase A<sub>2</sub>) has been shown to be involved in eicosanoids formation in inflammatory cells, such as macrophages and mast cells.<sup>18</sup> Cayman's sPLA<sub>2</sub> Inhibitor Assay allows the Screening Type V sPLA<sub>2</sub> inhibitors. Thus, the assay of this enzyme was performed using the method described by Cayman Chemical Co. (MI, USA) in catalog No. 10004883. For this purpose, the extracts dissolved in ethanol were used so that their final concentrations in the wells ranged from 3.03 to 151.52 µg/mL. The assay utilizes the 1,2-dithio analog of diheptanoyl phosphatidylcholine as a substrate. Upon hydrolysis by sPLA<sub>2</sub>, free thiols are detected using DTNB (5,5 dithio bis-(2-nitrobenzoic acid). Briefly, add 10 µL of sPLA<sub>2</sub> to all wells except the background wells and 10 µL of ethanol or Thioetheramide-PC or extracts to the 100% initial activity wells, positive control inhibitor wells and inhibitor wells respectively. Then dispense 200 µL of Diheptanoyl Thio-PC solution followed by 10 µL of DTNB into all wells. The plate was carefully shaken for 10 seconds and then incubated for 15 minutes at 25°C. The test was performed in duplicate and 96-well microplates were used. The absorbance was read at the wavelength of 405 nm. The percentage inhibition of sPLA<sub>2</sub> was calculated by the formula :

$$\% \text{ Inhibition} = [(AEA - AIA) / AEA] \times 100$$

AEA : Activity enzyme test absorbance - background wells absorbance

AIA : Activity inhibition test Absorbance - background wells absorbance

### **2.5.2.15-Lipoxygenase inhibition assay**

The lipoxygenase inhibition test was performed using the Lipoxygenase Inhibitor Screening Assay (LISA) kit, Cayman Chemical Co. (MI, USA) in catalog No.760700 according to a previously reported method.<sup>14</sup> A solution of 15-lipoxygenase (90 µL), extract (10 µL) and assay buffer (100 µL) were placed in the test wells and incubated for five minutes at 25°C. The reaction was initiated by adding arachidonic acid solution (10 µL) as substrate to each test well. All test wells were covered and placed on a shaker for 10 minutes. Chromogen (100 µL) was added to each well to stop enzymatic catalysis and prevent further development of the reaction and placed the plate on a shaker for five minutes. The levels of hydroperoxides (HP) produced were measured at 490 nm absorbance. Concentrations ranging from 4.76 to 238.09 µg/mL of each extract as well as nordihydroguaiaretic acid (NDGA), a lipoxygenase inhibitor standard, were tested for lipoxygenase inhibitory activity. The whole test was performed in duplicate. The inhibitory capacity was determined according to the following formula :

$$\% \text{ Inhibition} = [(AEA - AIA) / AEA] \times 100$$

AEA : Activity enzyme test absorbance - background wells absorbance

AIA : Activity inhibition test Absorbance - background wells absorbance

IC<sub>50</sub> value (concentration at which there was 50% inhibition) was deduced from graph representing the percentage inhibition of the enzyme activity.

### **2.6. Statistical analysis and expression of results**

The results were expressed as mean ± SD. The statistical analysis was carried out using One-way ANOVA followed by the Tukey test about GraphPad Prism® version 5.03. Differences were considered statistically significant, very significant and highly significant when p <0.05 (\*), <0.001 (\*\*), <0.0001 (\*\*\*) respectively.

## **3. Results and discussion**

A total of 16 extracts of 8 plants, 8 obtained by hydroethanolic maceration and 8 by aqueous decoction were screened for ABTS antiradical activity, type V sPLA<sub>2</sub> inhibition and 15-lipoxygenase inhibition.

### **3.1.ABTS Radical Scavenging activity**

On each sample of the 8 plants in the study, two different extraction methods were performed. Eight (8) extract were obtained by hydroethanolic maceration and eight (8) by aqueous decoction. One of the most commonly used antioxidant methods is ABTS<sup>+</sup>. It is characterized by excellent reproducibility under certain assay conditions. The ABTS<sup>+</sup> radical must be generated by enzymes or chemical reactions. ABTS<sup>+</sup> can be dissolved in aqueous and organic media, in which the antioxidant activity can be measured, due to the hydrophilic and lipophilic nature of the compounds in the samples.<sup>19</sup> Other authors also report that antioxidant substances can prevent and delay lipid oxidation by acting on the reduction

of ROS and the production of other free radicals.<sup>20</sup> The antiradical activity of the extracts varied between  $7.29 \pm 0.61$  and  $43.31 \pm 0.25$   $\mu\text{g/mL}$  and  $2.69 \pm 0.25$   $\mu\text{g/mL}$  for gallic acid. Recurrently, the hydroethanolic extracts gave the best antiradical activities. The hydroethanol extract of *T. macroptera* revealed the strongest reducing power with an  $\text{IC}_{50} = 7.29 \pm 0.61$   $\mu\text{g/mL}$ . Compared to the other extracts, no significant difference was observed with the hydroethanolic extract of *C. tinctorium* ( $\text{IC}_{50} = 7.93 \pm 0.48$   $\mu\text{g/mL}$ ), *X. americana* ( $\text{IC}_{50} = 8.14 \pm 0.39$   $\mu\text{g/mL}$ ) and with the aqueous extract of *T. macroptera* ( $\text{IC}_{50} = 9.23 \pm 0.77$   $\mu\text{g/mL}$ ). A significant difference ( $p < 0.0001$ ) was noted with both extracts of *L. hastata*, *C. cordifolia*, *S. spinosa* and *S. senegalensis* (**Table 1**). Previously, similar results showed, strong antiradical activity with *T. macroptera*, *X. americana*, *C. tinctorium* and *S. senegalensis* were reported.<sup>21–24</sup>

### 3.2. Phospholipase A<sub>2</sub> inhibition

This study demonstrated an inhibitory effect of these Malian plants on sPLA<sub>2</sub>, 15-LOX. The inhibitors of these enzymes could become key compounds in the development of new anti-inflammatory drugs. Table 2 shows the inhibitory effect of hydroethanolic and aqueous extracts on phospholipase A<sub>2</sub>. The effect on phospholipase A<sub>2</sub> enzymatic activity of the hydroethanolic extracts was greater than that of the aqueous extracts. Molander et al.<sup>16</sup> and Ouedraogo et al.<sup>25</sup> found similar results with higher percent inhibition for hydroethanolic extracts. Hydroethanolic extracts of *C. tinctorium*, *T. macroptera*, *X. americana* and Thioetheramide-PC (reference compound) inhibited with inhibitory concentration 50 ( $\text{IC}_{50}$ ) of  $21.43 \pm 0.66$ ;  $23.72 \pm 0.71$ ;  $24.49 \pm 0.39$  and  $15.23 \pm 0.4$   $\mu\text{g/mL}$  respectively. These results confirm the inhibitory capacity of these plants on sPLA<sub>2</sub> demonstrated by Molander et al.<sup>16</sup> and Bernard et al.<sup>26</sup> Previous studies have reported high levels of polyphenols and flavonoids in these plants. These phytoconstituents are known for their anti-inflammatory properties.<sup>11,27,28</sup> The hydroethanolic extracts of *C. tinctorium* showed significant inhibitory activity ( $p < 0.0001$ ) compared to the aqueous extract of *X. americana* and both extracts of *V. paradoxa* and *S. senegalensis* (**Table 2**). The non-activity of the extracts of *L. hastata* and *S. spinosa* was observed.

### 3.3. 15-lipoxygenase inhibition

The best inhibitory activity on 15-lipoxygenase was obtained with aqueous and hydroethanolic extracts of *X. americana* with  $\text{IC}_{50}$  of  $18.35 \pm 1.26$ ;  $18.47 \pm 1.12$   $\mu\text{g/mL}$  respectively. Nordihydroguaiaretic acid (reference compound) had an  $\text{IC}_{50}$  of  $1.86$   $\mu\text{g/mL}$ . No significant difference was observed with the aqueous and hydroethanolic extracts of *T. macroptera* with  $\text{IC}_{50}$  of  $19.45 \pm 0.25$ ;  $19.3 \pm 0.50$   $\mu\text{g/mL}$  respectively. Previous studies demonstrated strong inhibition of 15-LOX ( $\text{IC}_{50} = 23.2 \pm 0.5$   $\mu\text{g/mL}$ ) by leaves of *T. macroptera*.<sup>29</sup> A significant difference ( $p < 0.0001$ ) was observed when compared the extracts of *X. americana* to with the both extracts of *V. paradoxa* and *S. senegalensis* and hydroethanolic extracts of *S. spinosa* and *C. tinctorium*. However, the two extracts of *L. hastata* and the aqueous extracts of *C. cordifolia*, *S. spinosa* and *C. tinctorium* were not active on 15-lipoxygenase (**Table 3**).

Isa et al.<sup>30</sup> showed the inhibitory activity of *Leptadenia hastata* extracts different from our extracts on 5-lipoxygenase. This proves that the activity depends on the compounds dissolved in the extract. Previous studies have reported anti-inflammatory activity of these plants *in vivo* and/or *in vitro*.<sup>23,30–33</sup> The non-inhibitory activity of plants on sPLA<sub>2</sub> and 15-LOX may be explained by traditional uses that may include some inappropriate applications or, the presence of several biological targets could also be responsible for the anti-inflammatory properties of these plants.<sup>26</sup>

#### 4. Conclusion

The present study showed that extracts of leaves of *T. macroptera* and roots of *X. americana* have antioxidant activity and effectively inhibit sPLA<sub>2</sub>, and 15-LOX pro-inflammatory enzymes *in vitro*. While *in vivo* studies are required, *T. macroptera* and *X. americana* may be a potential resource of sPLA<sub>2</sub> and 15-LO that may be useful for the prevention or treatment of inflammation, and our results may therefore justify its use against diseases with an inflammatory component by traditional healers in Mali.

#### 5. Source of Funding

None.

#### 6. Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

#### 7. Statement of ethical approval

Our study protocol was approved by the Ethical Committee at the University of Sciences, Techniques and Technologie of Bamako with a protocol approval # Reg. No.2021/234/USTTB.

#### 8. Acknowledgment

The authors acknowledge the teams of the Laboratory of Drug Development, Joseph Ki-Zerbo University, Burkina Faso and immunogenetic laboratory of Malaria Research and Training Center, University of Sciences, Techniques and Technologies of Bamako, Mali and the department of traditional medicine, Bamako, Mali for supporting this study.

#### References

1. Dziejczak T. Systemic inflammation as a therapeutic target in acute ischemic stroke. *Expert review of neurotherapeutics*. 2015;15(5):523-531. <https://doi.org/10.1586/14737175.2015.1035712>
2. Arnold E, Benz T, Zapp C, Wink M. Inhibition of Cytosolic Phospholipase A<sub>2</sub> (cPLA<sub>2</sub>) by Medicinal Plants in Relation to Their Phenolic Content. *Molecules*. 2015;20(8):15033-15048. doi:10.3390/molecules200815033 <https://doi.org/10.3390/molecules200815033>
3. Kay AB. Inflammatory cells in allergic disease. In: *Mast Cells, Mediators and Disease*. Springer, Dordrecht. 1988; 227-239. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1287-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1287-8_8)
4. Gutteridge JM. Lipid peroxidation and antioxidants as biomarkers of tissue damage. *Clin Chem*. 1995;41(12):1819-1828.
5. Winrow VR, Winyard PG, Morris CJ, Blake DR. Free radicals in inflammation: second messengers and mediators of tissue destruction. *Br Med Bull*. 1993;49(3):506-522. DOI: 10.1093/oxfordjournals.bmb.a072627

6. Sakuma S, Kitamura T, Kuroda C, et al. All-trans Arachidonic acid generates reactive oxygen species via xanthine dehydrogenase/xanthine oxidase interconversion in the rat liver cytosol in vitro. *J Clin Biochem Nutr.* doi: 10.3164/jcbrn.11-97
7. Giresha AS, Pramod SN, Sathisha AD, Dharmappa KK. Neutralization of Inflammation by Inhibiting In vitro and In vivo Secretory Phospholipase A2 by Ethanol Extract of Boerhaavia diffusa L. *Pharmacognosy Res.* 2017;9(2): 174-181. doi: 10.4103/0974-8490.204650
8. Togola A, Diallo D, Dembélé S, Barsett H, Paulsen BS. Ethnopharmacological survey of different uses of seven medicinal plants from Mali,(West Africa) in the regions Doila, Kolokani and Siby. *J Ethnobiology Ethnomedicine.* 2005;1(1):1-9. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-1-7>
9. Ballo M, Somboro AM, Maiga M, et al. Evaluation of antimycobacterial activity of medicinal plants used by Malian traditional medicine practitioners to treat tuberculosis. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 2020;14(9):3145-3155. DOI: 10.4314/ijbcs.v14i9.14
10. Inngjerdengen K, Nergård CS, Diallo D, Mounkoro PP, Paulsen BS. An ethnopharmacological survey of plants used for wound healing in Dogonland, Mali, West Africa. *J ethnopharmacol.* 2004;92(2-3):233-244. DOI: 10.1016/j.jep.2004.02.021
11. Ballo M, Youl EN, Haidara M, et al. Etude des constituants chimiques et activités antiradicalaires des extraits de huit plantes médicinales récoltées au Mali. *Pharm. Méd. Trad. Arf.* 2021;20(2):72-79.
12. Youl ENH, Ballo M, Nadembega P, et al. Acute toxicity, hepato-curative activity of extracts of a combination of plants on CCL4-induced hepatotoxicity in rats and antiradical activity. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences.* 2022;18(2):234-243. <https://doi.org/10.30574/gscbps.2022.18.2.0077>
13. Pham AT, Malterud KE, Paulsen BS, Diallo D, Wangenstein H. DPPH radical scavenging and xanthine oxidase inhibitory activity of Terminalia macroptera leaves. *Nat Prod Commun.* 2011;6(8): 1125 - 1128 <https://doi.org/10.1177/1934578X1100600819>
14. Wei A, Shibamoto T. Antioxidant/lipoxygenase inhibitory activities and chemical compositions of selected essential oils. *J Agric Food Chem.* 2010;58(12):7218-7225. <https://doi.org/10.1021/jf101077s>
15. Zou YF, Ho GTT, Malterud KE, et al. Enzyme inhibition, antioxidant and immunomodulatory activities, and brine shrimp toxicity of extracts from the root bark, stem bark and leaves of Terminalia macroptera. *J ethnopharmacol.* 2014;155(2):1219-1226. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.07.004>
16. Molander M, Nielsen L, Søgaaard S, et al. Hyaluronidase, phospholipase A2 and protease inhibitory activity of plants used in traditional treatment of snakebite-induced tissue necrosis in Mali, DR Congo and South Africa. *J of Ethnopharmacol.* 2014;157:171-180. doi:10.1016/j.jep.2014.09.027
17. Boualam K, Ndiaye B, Harhar H, Tabyaoui M, Ayessou N, Taghzouti K. Study of the Phytochemical Composition, the Antioxidant and the Anti-Inflammatory Effects of Two Sub-Saharan Plants: Piliostigma reticulatum and Piliostigma thonningii. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences.* 2021; Article ID 5549478, 8 pages <https://doi.org/10.1155/2021/5549478>
18. Belem-Kabré WLME, Ouédraogo N, Compaoré-Coulibaly A, et al. Phytochemical, Antioxidant and Anti-Inflammatory Effects of Extracts from Ampelocissus africana (Lour) Merr (Vitaceae) Rhizomes. *Journal of Pharmaceutical Research International.* , 2020. 32(31): 8-18. DOI: 10.9734/JPRI/2020/v32i3130913
19. Arnao MB. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. *Trends in Food Science & Technology.* 2000;11(11):419-421. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00027-9)
20. Noufou O, Anne-Emmanuelle H, Claude W OJ, et al. BIOLOGICAL AND PHYTOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF EXTRACTS FROM PTEROCARPUS ERINACEUS POIR (FABACEAE) ROOT BARKS. *Afr J Tradit Complement Altern Med.* 2016;14(1):187-195. doi:10.21010/ajtcam.v14i1.21
21. Belemlilga MB, Traoré TK, Boly GA, et al. Evaluation of Antioxidant, Anti-inflammatory and Analgesic Activities of Leaves of Saba senegalensis (A. DC) Pichon (Apocynaceae). *European J Med Plants ;* 2019; 27(3): 1-12. <http://imsear.searo.who.int/handle/123456789/189463>
22. Sarmiento JDA, Morais P de, Souza F de, Miranda M de. Physical-chemical characteristics and antioxidant potential of seed and pulp of Ximenia americana L. from the semiarid region of Brazil. *Afr. J. Biotechnol.* 2015;14(20):1743-1752. DOI: 10.5897/AJB2015.14452
23. Tagne RS, Telefo BP, Nyemb JN, et al. Anticancer and antioxidant activities of methanol extracts and fractions of some Cameroonian medicinal plants. *Asian Pac J Trop Med.* 2014;7S1:S442-S447. doi:10.1016/S1995-7645(14)60272-8
24. Ahmad MH, Jatau AI, Khalid GM, Alshargi OY. Traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities of Cochlospermum tinctorium A. Rich (Cochlospermaceae): a review. *Futur J Pharm Sci.* 2021;7(20):1-13. doi:10.1186/s43094-020-00168-1
25. Anti-Inflammatory Activity of Extracts from Parkia biglobosa (Jacq.) R.Br. Ex G.Don. (Fabaceae-Mimosoideae) Trunk Bark. *J. of Pharmacol. Toxicol.* 2021;16(1):1-8. doi:10.3923/jpt.2021.1.8

26. Bernard P, Scior T, Didier B, Hibert M, Berthon JY. Ethnopharmacology and bioinformatic combination for leads discovery: application to phospholipase A2 inhibitors. *Phytochemistry*. 2001;58(6):865-874. doi:10.1016/S0031-9422(01)00312-0
27. Serafini M, Peluso I, Raguzzini A. Flavonoids as anti-inflammatory agents. *Proc Nutr Soc*. 2010;69(3):273-278. doi: 10.1017/S002966511000162X.
28. Mamani-Matsuda M, Kauss T, Al-Kharrat A, et al. Therapeutic and preventive properties of quercetin in experimental arthritis correlate with decreased macrophage inflammatory mediators. *Biochem Pharmacol*. 2006;72(10):1304-1310. doi:10.1016/j.bcp.2006.08.001
29. Pham AT, Malterud KE, Paulsen BS, Diallo D, Wangensteen H.  $\alpha$ -Glucosidase inhibition, 15-lipoxygenase inhibition, and brine shrimp toxicity of extracts and isolated compounds from Terminalia macroptera leaves. *Pharm Biol*. 2014;52(9):1166-1169. DOI: 10.3109/13880209.2014.880486
30. Isa AI, Eloff JN. In-vitro lipoxygenase inhibitory activity and total flavonoid of Strychnos spinosa leaf extracts and fractions. *Nig. Journ. Pharm. Sci*. 2014;13(1): 35-42
31. Ahmed TS, Magaji MG, Yaro AH, Musa AM, Adamu AK. Aqueous Methanol Extracts of Cochlospermum tinctorium (A. Rich) Possess Analgesic and Anti-inflammatory Activities. *J Young Pharm*. 2011;3(3):237-242. doi:10.4103/0975-1483.83774
32. Shettar AK, Kotresha K, Kaliwal BB, Vedamurthy AB. Evaluation of in vitro antioxidant and anti-inflammatory activities of Ximenia americana extracts. *Asian Pac J Trop Dis*. 2015;5(11):918-923. doi:10.1016/S2222-1808(15)60957-4
33. Yougbaré-Ziébrou MN, Ouédraogo N, Lompo M, et al. Activités anti-inflammatoire, analgésique et antioxydante de l'extrait aqueux des tiges feuillées de Saba senegalensis Pichon (Apocynaceae). *Phytothérapie*. 2016;14(4):213-219. <https://doi.org/10.1007/s10298-015-0992-5>



**Annexes**

**Table 1** : Effects ( $IC_{50} \pm S.D.$   $\mu g/mL$ ) of the aqueous and hydroethanolic extracts on scavenging of ABTS radical.

Plantes	<i>L. hastata</i>	<i>C. cordifolia</i>	<i>S. spinosa</i>	<i>C. tinctorium</i>	<i>X. americana</i>	<i>V. paradoxa</i>	<i>T. macroptera</i>	<i>S. senegalensis</i>	Gallic acid
ABTS <sub>Aq</sub>	43.31 $\pm$ 0.25***	15.03 $\pm$ 0.91***	22.24 $\pm$ 0.66***	18.87 $\pm$ 0.56***	9.38 $\pm$ 0.17*	18.55 $\pm$ 0.82***	9.23 $\pm$ 0.77	11.70 $\pm$ 0.68***	2.69 $\pm$ 0.25
ABTS <sub>He</sub>	39.61 $\pm$ 0.58***	33.79 $\pm$ 0.65***	21.80 $\pm$ 0.56***	7.93 $\pm$ 0.48	8.14 $\pm$ 0.39	11.03 $\pm$ 0.41***	7.29 $\pm$ 0.61	18.16 $\pm$ 1.12***	

ABTS : 2, 2'-azinobis- 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ; Aq : aqueous ; He : hydroethanolic

**Table 2** : Inhibitory effects ( $IC_{50} \pm S.D.$   $\mu g/mL$ ) of aqueous and hydroethanolic extracts on sPLA<sub>2</sub>

Plantes	<i>L. hastata</i>	<i>C. cordifolia</i>	<i>S. spinosa</i>	<i>C. tinctorium</i>	<i>X. americana</i>	<i>V. paradoxa</i>	<i>T. macroptera</i>	<i>S. senegalensis</i>	TPC
sPLA <sub>2</sub> (Aq)	NA	NA	NA	NA	39.9 $\pm$ 0.57***	41.94 $\pm$ 0.37***	25.73 $\pm$ 0.40**	38.97 $\pm$ 0.82***	15.23 $\pm$ 0.4
sPLA <sub>2</sub> (He)	NA	25.84 $\pm$ 0.82**	NA	21.43 $\pm$ 0.66	24.49 $\pm$ 0.39	31.66 $\pm$ 0.55***	23.72 $\pm$ 0.71	30.45 $\pm$ 2.02***	

sPLA<sub>2</sub> : Secretory phospholipase A<sub>2</sub> ; TPC : Thioetheramide-PC ; Aq : aqueous ; He : hydroethanolic ; NA : Not active

**Table 3** : Inhibitory effects ( $IC_{50} \pm S.D.$   $\mu g/mL$ ) of aqueous and hydroethanolic extracts on 15-LOX

Plantes	<i>L. hastata</i>	<i>C. cordifolia</i>	<i>S. spinosa</i>	<i>C. tinctorium</i>	<i>X. americana</i>	<i>V. paradoxa</i>	<i>T. macroptera</i>	<i>S. senegalensis</i>	NDGA
15-LOX (Aq)	NA	NA	NA	NA	18.35 $\pm$ 1.26	34.75 $\pm$ 0.65***	19.45 $\pm$ 0.25	32.88 $\pm$ 1.14***	1.86 $\pm$ 0.36
15-LOX (He)	NA	22.87 $\pm$ 1.2**	39.87 $\pm$ 0.67***	92.58 $\pm$ 0.95***	18.47 $\pm$ 1.12	74.49 $\pm$ 0.55***	19.3 $\pm$ 0.50	37.42 $\pm$ 0.63***	

15-LOX : 15-lipoxygenase ; NDGA : nordihydroguaiaretic acid ; Aq : aqueous ; He : hydroethanolic ; NA : Not active

## Valorization des coques de graines de neem, *Azadirachta indica* A. Juss, comme bioadsorbant : Application à l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène)

Adama DIOP<sup>1\*</sup>, Mamadou FAYE<sup>1,2</sup>, Djibril DIEDHIOU<sup>1,2,3</sup>, Codou Mar DIOP<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Université Cheikh Anta Diop (UCAD), Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), B.P. 5085 Dakar-Fann, Sénégal

<sup>2</sup>Institut National Polytechnique (INP), Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET), UMR 1010 Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, BP 44362 - 31030 Toulouse Cedex 4, France

<sup>3</sup>Université du Sine Saloum El Hadji Ibrahima Niass (USSEIN), UFR, Sciences Fondamentales et de l'Ingénieur (UF-SFI), BP 55 Kaolack, Sénégal

<sup>4</sup>Université Amadou Makhtar MBOW, B.P. 45 927 Dakar-Nafa-VDN, Villa N°4334, Amitié 3, Dakar, Sénégal

Correspondance, courriel : [diopbabol92@gmail.com](mailto:diopbabol92@gmail.com)

### Résumé

L'objectif de la présente étude est de tester l'efficacité d'un sous-produit de la transformation des graines de neem, comme bioadsorbant pour le traitement des eaux usées. La première partie a consisté à la caractérisation de ces coques de neem. Ainsi, les paramètres tels que les taux d'humidité, de cendres, de carbone fixe, la masse volumique apparente, les indices de bleu de méthylène et d'iode, les fonctions de surface, le pH au point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) ont été déterminés. Les résultats de la caractérisation physico-chimique ont montré que la surface des poudres de coques de graines de neem a un caractère acide. Les résultats obtenus ont également montré que ces coques ont une bonne capacité à fixer les molécules de grande taille (indice de bleu de méthylène égale à 256,43  $mg.g^{-1}$ ) et de petite taille (indice d'iode égal 534,80  $mg.g^{-1}$ ). Après la caractérisation, la capacité d'élimination du bleu de méthylène a été évaluée. De ce fait, les effets de la masse d'adsorbant, du temps de contact, de la concentration initiale en bleu de méthylène de la solution et de la température sur l'élimination du bleu de méthylène ont été évalués. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption. La capacité maximale d'adsorption est de 9,50  $mg.g^{-1}$ . Les résultats de cette étude confirment que les coques de neem peuvent être utilisées comme bioadsorbant pour l'élimination des colorants en solution aqueuse dans le traitement des eaux usées.

**Mots clés :** Adsorption, bleu de méthylène, cinétique, isotherme, coque de neem, valorisation.

**Keywords :** Adsorption, methylen blue, kinetic, isotherm, neem seed hulls, valorization

### 1. Introduction

Depuis quelques années, avec la forte croissance démographique, la demande en eau potable ne cesse d'augmenter. Aujourd'hui, se pose un problème d'accès à l'eau potable pour plus d'un milliard de personnes. Le tiers de la population mondiale manquera d'eau durant les prochaines années s'il n'y a pas de gestion rationnelle de l'eau. C'est d'ailleurs une des raisons pour lesquelles le problème d'accès à l'eau figure parmi les « Objectifs de Développement Durable » [1]. De plus, les rejets industriels et

urbains contribuent largement à la pollution des eaux de surfaces et souterraines [2]. Ainsi, la purification et la dépollution des eaux usées s'avèrent nécessaires pour minimiser leurs impacts négatifs sur les milieux récepteurs. Pour se faire, plusieurs techniques ont été développées pour la dépollution des eaux. Parmi ces procédés, nous pouvons citer la floculation, la décantation [3, 4], la précipitation, la filtration [5, 6], l'osmose inverse [7], l'oxydation [8], la dégradation photocatalytique [9], l'échange d'ions [10] etc. Ces méthodes classiques de traitement des eaux sont très efficaces pour l'élimination de la matière biodégradable. Cependant, elles ont une efficacité limitée pour les colorants à cause de leur forte solubilité dans l'eau et de leur non biodégradabilité [2]. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées et le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment employé du fait de son efficacité, même si son coût est relativement élevé. En effet, la préparation du charbon actif nécessite une pyrolyse et une activation. Ce qui fait que son coût est souvent élevé et les procédés d'adsorption sont donc peu rentables. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux adsorbants disponibles, renouvelables et à faible coût devient une priorité. C'est pourquoi, les recherches se sont orientées vers des solutions alternatives à faible coût comme l'utilisation de bioadsorbants. De nombreux travaux ont ainsi porté sur l'utilisation de bioadsorbants naturels à base de matériaux lignocellulosiques comme les résidus agricoles et les déchets des agroressources tels que les coques d'arachide [11], les balle de riz [12], les pelures d'orange [13], les pelures de banane [14], les pelures de pomme de terre [15], les coques de dattier du désert [16, 17], les coques de jatropha [18], les coques de noix de coco [19] etc. du fait de leur efficacité, de leur disponibilité, de leur biodégradabilité et de leur coût relativement bas. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la valorisation des coques de graines de neem, *Azadirachta Indica*, comme bioadsorbant pour le traitement de colorants et de molécules récalcitrantes des eaux usées.

Parallèlement, le neem est présent aussi bien en ville qu'en campagne. Le nombre de plantes de neem est estimé entre 18 et 30 millions au Sénégal selon la direction forestière [20]. Sa grande capacité de production, 50 kg de fruit par an, soit 30 kg de graines par an, soit environ 15 kg de coques par an, fait du neem un potentiel pour la production de coques [20], les amandes étant exploitées pour la production d'huile et de biopesticide. L'utilisation de ses feuilles, de son bois et de ses écorces comme matériau précurseur pour la production d'adsorbants a fait l'objet de plusieurs études [21-23]. Par contre, l'utilisation de ses coques pour la production d'adsorbants n'est pas encore très connue. L'objectif de cette étude est donc de tester l'efficacité des coques de neem pour le traitement des eaux usées chargées en colorants afin de valoriser ces coques souvent considérées comme un déchet. Ainsi, il s'agira de caractériser les coques de neem à l'état naturel, sans traitement chimique et de tester leur efficacité pour l'élimination d'un colorant, le bleu de méthylène, en solution aqueuse.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2-1. Préparation du bioadsorbant**

La matière première utilisée, dans le cadre de cette étude, est constituée de graines de neem collectées à Babol, village situé dans la région de Kaolack (Sénégal). Après collecte, les graines sont séchées puis

triées. Un décorticage manuel est effectué pour séparer la coque de l'amande. Les coques ainsi obtenues sont lavées abondamment à l'eau pour éliminer la poussière et les autres composés hydrosolubles. Après lavage, les coques sont séchées à l'étuve à 105 °C pendant 24h puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique à couteau (Saachi NB-0002) et tamisées afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 800 µm utilisées comme bioadsorbant.

## **2-2. Détermination des paramètres physico-chimiques du bioadsorbant**

### **2-2-1. Détermination de l'humidité**

L'humidité est déterminée selon la norme (NF V 03- 603) par la perte de masse d'un échantillon d'environ 1 g ayant subi un séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

### **2-2-2. Détermination de la teneur en matières minérales (cendres)**

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par la perte de masse à partir de la matière sèche par incinération de cette dernière dans un four à moufle, à chauffage électrique, à 550°C environ pendant trois heures (NF V 03-922). L'échantillon calciné est ensuite refroidi jusqu'à la température du laboratoire dans un dessiccateur et pesé.

### **2-2-3. Détermination de la teneur en matières volatiles**

La teneur en matières volatiles est déterminée par la perte de masse d'un échantillon sec ayant subi une incinération au four à 1000°C pendant 3h.

### **2-2-4. Détermination de la masse volumique apparente**

Pour la détermination de la masse volumique apparente, une fiole de 50 mL est remplie jusqu'au trait de jauge avec une masse connue de coques broyées. La densité est calculée à partir de la masse de l'échantillon et du volume apparent de l'échantillon.

### **2-2-5. Détermination de la surface spécifique**

La surface spécifique des poudres de coques de neem est déterminée selon la formule suivante [25] :

$$S = Q_{\max} \cdot N_A \cdot A_{BM} \quad (1)$$

S étant la surface spécifique en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $Q_{\max}$  la capacité d'adsorption maximale obtenue à partir du modèle de Langmuir en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $A_{BM}$  la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ( $175 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

### **2.2.6. Détermination de l'indice d'iode**

L'indice d'iode est déterminé selon la norme AWWA B 600 – 78 [26]. Une masse connue de coques préalablement séchée à 105°C pendant 24h est mise en contact avec un volume connu de solution d'iode. Le mélange est agité pendant 30 minutes avant d'être filtré sur papier filtre. Un volume connu du filtrat

est dosé par une solution de thiosulfate de sodium. L'emploi d'amidon est utilisé comme indicateur coloré.

### 2-2-7. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène est déterminé selon la méthode tirée des travaux de DAS [27]. Une masse d'environ 1 g de poudre de coque préalablement séchée est mise en contact avec 50 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 200 mg.L<sup>-1</sup> pendant 30 minutes sous agitation continue. La suspension est ensuite filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) à une longueur d'onde  $\lambda = 654$  nm. L'inde de bleu de méthylène est déterminé par la formule (2) suivante :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (2)$$

$I_{BM}$  étant l'indice de bleu de méthylène en mg.g<sup>-1</sup>,  $C_i$  la concentration massique initiale en bleu de méthylène en mg.L<sup>-1</sup>,  $C_f$  la concentration massique finale en bleu de méthylène en mg.L<sup>-1</sup>,  $V$  le volume de la solution de bleu de méthylène adsorbée en L,  $m_{CA}$  la masse d'adsorbant en g.

### 2-3. Adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur batch, agités dans des erlenmeyers de 250 mL, à la température ambiante (environ 25°C) et à la vitesse d'agitation de 400 rpm. Les effets du temps de contact, de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale en bleu de méthylène, de la température et du pH ont été étudiés. Après chaque essai d'adsorption, les solutions sont filtrées sur papier filtre et le filtrat est analysé pour déterminer la concentration résiduelle en bleu de méthylène grâce à un spectrophotomètre (UV-Vis 60 Cary 60 Agilent Technologies). La capacité d'adsorption et le taux d'élimination sont calculés respectivement, selon les équations (3) et (4) suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (3)$$

$$T = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (4)$$

$Q_e$  étant la capacité d'adsorption en mg.g<sup>-1</sup>,  $C_i$  la concentration massique initiale en BM en mg.L<sup>-1</sup>,  $C_f$  la concentration massique de la solution après adsorption en mg.L<sup>-1</sup>,  $V$  le volume de la solution en L,  $T$  le taux d'élimination du BM en %.

#### 2-3-1. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié en la faisant varier de 0,1 à 0,6 g. Les masses d'adsorbant sont mises en contact avec 100 mL de solution de BM de concentration initiale 50 mg.L<sup>-1</sup> sans ajustement du pH de la solution de départ dans des erlenmeyers de

250 mL. L'ensemble est agité pendant 120 min à une température de 25°C. Les suspensions sont ensuite filtrées et les filtrats analysés.

### 2-3-2. Effet du temps de contact sur l'élimination du bleu de méthylène

Pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption, il est indispensable d'étudier la cinétique d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la capacité d'adsorption du bleu de méthylène en faisant varier le temps de contact jusqu'à l'équilibre. La variation du temps de contact a été réalisée dans les conditions suivantes : la concentration initiale en BM est fixée à 50 mg.L<sup>-1</sup>, le volume de la solution à 100 mL, la masse d'adsorbant à 0,3 g, la température à 25°C et sans ajustement du pH de la solution initiale de BM préparée.

### 2-3-3. Effet de la concentration initiale en BM sur l'adsorption

Pour déterminer la capacité d'adsorption maximale de bleu de méthylène, la quantité de bleu de méthylène adsorbée a été suivie en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène entre 10 et 100 mg.L<sup>-1</sup>. La masse d'adsorbant est fixée à 0,3 g, le temps de contact à 120 min, la température à 25°C et sans ajustement de pH de la solution de BM.

### 2-3-4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que le mécanisme de ce phénomène, la cinétique d'adsorption a été modélisée. Les quatre modèles suivants ont été testés : le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

#### 2-3-4-1. Modèle du pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (5)$$

$K_1$  étant la constante de vitesse du pseudo premier ordre en min<sup>-1</sup> ;  $t$  le temps de contact en min,  $Q_e$  la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g<sup>-1</sup>,  $Q_t$  la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  en mg.g<sup>-1</sup>.

La courbe  $\frac{1}{Q_t}$  en fonction de  $\frac{1}{t}$  donne une droite de pente égale  $\frac{K_1}{Q_e}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{Q_e}$ .

#### 2-3-4-2. Modèle du pseudo second ordre : Modèle de HO et Mckay

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (6)$$

$K_2$  étant la constante de vitesse apparente du pseudo second ordre en g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>,  $Q_e$  la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g<sup>-1</sup>,  $Q_t$  la quantité de soluté adsorbée par le matériau à l'instant  $t$  en mg.g<sup>-1</sup>.

La courbe  $\frac{t}{Q_t}$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $\frac{1}{Q_e}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$ .

### 2-3-4-3. Modèle de la diffusion intraparticulaire : Modèle de Webber et Morris

$$Q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$$

$Q_t$  étant la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  en  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $K_{int}$  la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en  $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ ,  $C$  la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en  $mg \cdot g^{-1}$ .

La courbe  $Q_t$  en fonction du temps  $t^{1/2}$  donne une droite de pente égale à  $K_{int}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $C$ .

### 2-3-4-4. Modèle d'Elovich : Chien et al. [29]

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (8)$$

$Q_t$  étant la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  en  $g \cdot mg^{-1}$ ,  $\alpha$  la vitesse initiale d'adsorption en  $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ ,  $\beta$  la constante de désorption en  $g \cdot mg^{-1}$ .

La courbe  $Q_t$  en fonction de  $\ln t$  donne une pente égale à  $\frac{1}{\beta}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$ .

### 2-3-5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Elovich, sous leur forme linéaire, ont été utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem.

#### 2-3-5-1. Modèle de Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{bQ_m} \quad (9)$$

$Q_e$  étant la quantité adsorbée à l'équilibre en  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $Q_m$  la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption en  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $C_e$  la concentration massique à l'équilibre en  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $b$  constante de Langmuir.

#### 2-3-5-2. Modèle de Freundlich

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (10)$$

$Q_e$  étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre en  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $K_F$  et  $n$  des constantes empiriques à déterminer (sans dimension).

#### 2-3-5-3. Modèle de Temkin

$$Q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln A_T \quad (11)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (12)$$

$Q_e$  étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $C_e$  la concentration de la solution à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $T$  la température absolue en  $\text{K}$ ;  $B_T$  la constante liée à la chaleur d'adsorption,  $A_T$  la constante liée à l'équilibre en  $\text{L.mg}^{-1}$ ,  $b$  la constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption.

### 3. Résultats et discussion

#### 3-1. Caractérisation des coques de graines de neem

##### 3-1-1. Détermination des paramètres physico-chimiques des coques de neem

Les paramètres principaux physico-chimiques des coques de neem sont rassemblés dans le **tableau 1**. Les taux d'humidité (3,34 %) et de cendres (4,42 %) des coques sont inférieures aux valeurs maximales tolérables pour un charbon actif qui est de 6 % [30]. Cette faible valeur du taux de cendres indique que les coques de neem peuvent avoir un excellent pouvoir adsorbant car la cendre est une charge inactive qui réduit les performances d'un adsorbant par obstruction des pores et par encombrement de la surface d'échange. Ce qui montre que les coques de neem présentent beaucoup d'intérêt pour la production de charbons actifs. La faible masse volumique apparente ( $0,582 \text{ g.cm}^{-3}$ ) des coques de neem, est un avantage pour son utilisation industrielle (sous forme de lit filtrant). L'indice d'iode donne une indication sur la microporosité tandis que l'indice de bleu de méthylène renseigne sur la macroporosité d'un adsorbant. Les valeurs obtenues pour les indices de bleu de méthylène ( $256,43 \text{ mg.g}^{-1}$ ) et d'iode ( $534,8 \text{ mg.g}^{-1}$ ) montrent que les coques de neem ont la capacité à adsorber des molécules de grandes tailles comme les molécules organiques mais aussi des molécules de petites tailles comme les métaux lourds.

**Tableau 1** : Paramètres physico-chimiques des coques de neem

Paramètres	Unités	Résultats
Humidité	%	3,34
Taux de cendres	%	4,42
Masse volumique	$\text{g.cm}^{-3}$	0,582
Indice de bleu méthylène	$\text{mg.g}^{-1}$	256,43
Indice d'iode	$\text{mg.g}^{-1}$	534,80

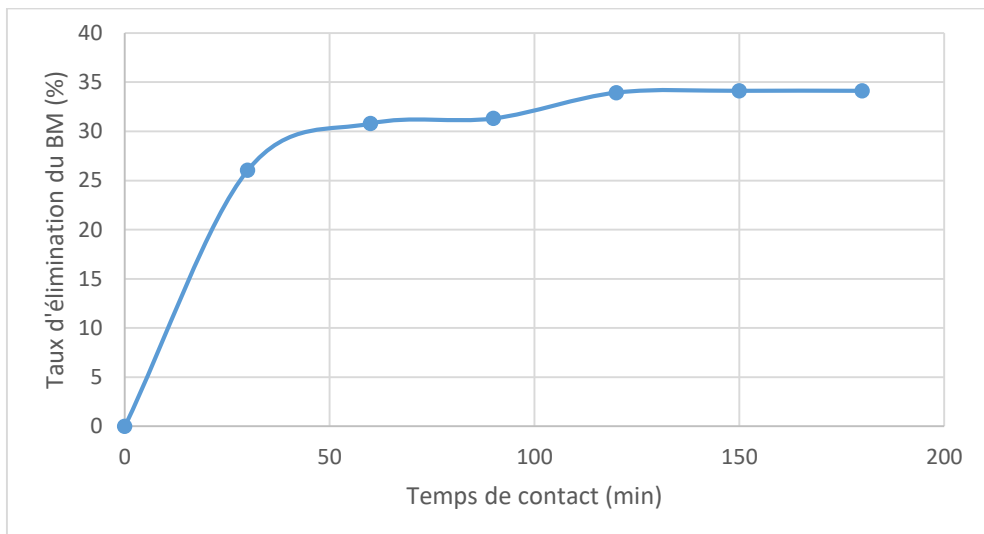
#### 3-2. Adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem

##### 3-2-1. Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de graines de neem

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem, il est important de suivre la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. La **Figure 1** ci-après présente l'évolution du taux d'adsorption de BM en fonction du temps.



La courbe montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem se fait principalement en deux phases. Une première phase rapide entre 0 et 30 minutes, pendant laquelle, le taux d'élimination augmente rapidement et atteint 30 %. Une deuxième phase, plus lente au-delà de 30 minutes, marquée par une faible variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée jusqu'à l'équilibre. L'adsorption rapide pendant les premières minutes du processus est due au fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est élevé. Ce nombre de sites diminue avec le temps entraînant un ralentissement de l'adsorption.



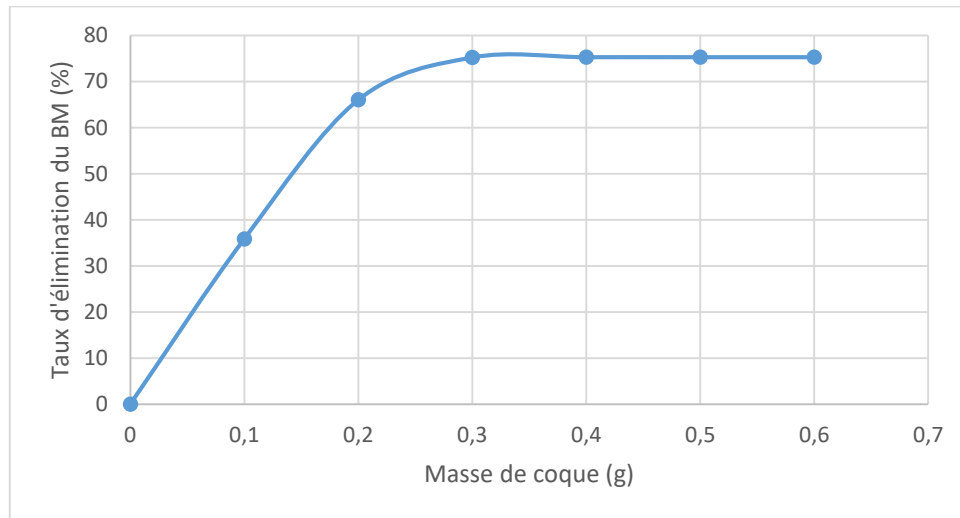
**Figure 1** : Variation du taux d'élimination de BM en fonction du temps

(CBM = 50 mg.L<sup>-1</sup>; pH=6,21; T=25 °C; m=0,1 g)

### 3-2-2. Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié en suivant la variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant (**Figure 2**). Les résultats montrent que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec la masse de l'adsorbant. Le taux d'adsorption passe de 0 à 78 % lorsque la masse augmente 0 à 0,3 g. Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus pour les coques d'arachide [33], pour les noix de mangue [34] et pour les feuilles de neem [35]. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation de la surface d'échange. Ainsi, le nombre de sites disponibles à la surface de l'adsorbant devient plus important, ce qui a pour effet, l'augmentation de la quantité de BM adsorbée. Par contre, la capacité d'adsorption de BM diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption avec la masse de l'adsorption peut être aussi due à une agglomération des particules qui entraîne une diminution de la surface spécifique [36]. Au-delà de 0,3 g, une augmentation

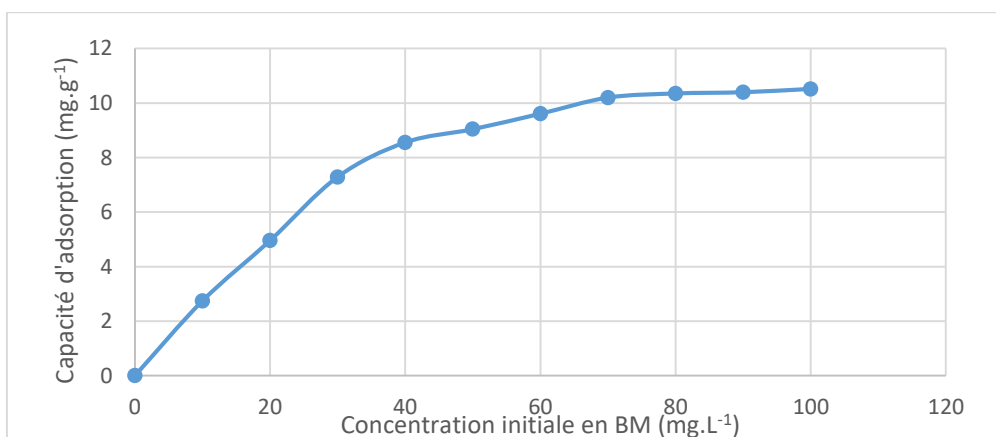
de la masse n'a plus d'effet significatif sur l'élimination du bleu de méthylène. Ainsi, la masse d'adsorbant optimale sera considérée comme égale à 0,3 g.



**Figure 2 :** Effet de la masse des coques de neem sur la quantité de BM adsorbée (V = 100 mL ; CBM= 50 mg.L<sup>-1</sup>; pH=6,21; T=25 °C; t= 120 min)

### 3-2-3. Effet de la concentration initiale en BM sur l'efficacité de l'adsorption

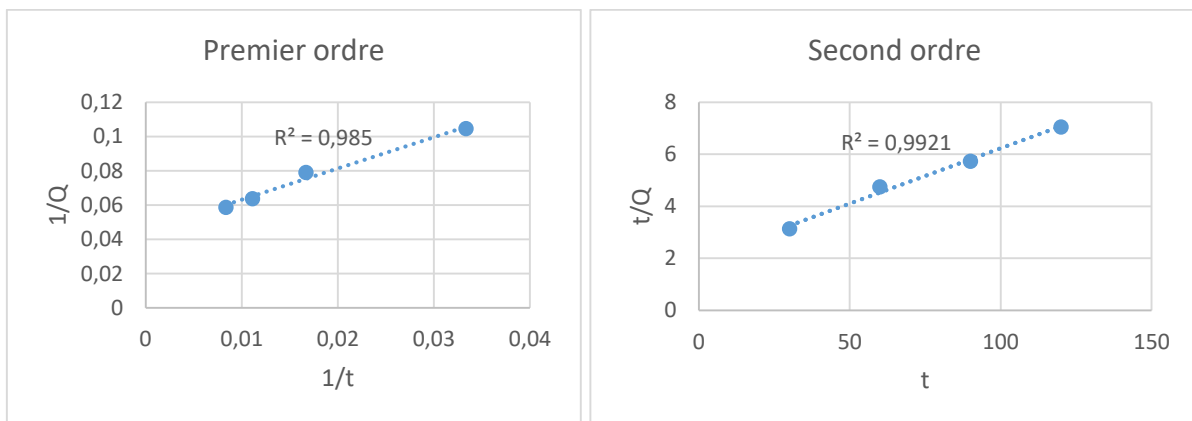
Dans le but de déterminer la capacité d'adsorption maximale des coques de neem, l'évolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de la concentration initiale a été étudiée. L'isotherme d'adsorption est représentée à la **Figure 3**. L'isotherme d'adsorption du BM montre que la quantité de BM adsorbée par les coques augmente avec la concentration initiale en BM. Cette évolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de la concentration initiale peut être corrélée avec l'augmentation de la force d'entraînement du gradient de concentration. Le même phénomène est rapporté par d'autres chercheurs lors de l'adsorption de colorants sur des bioadsorbants comme les feuilles de neem et les racines de *Calotropis procera* [37].



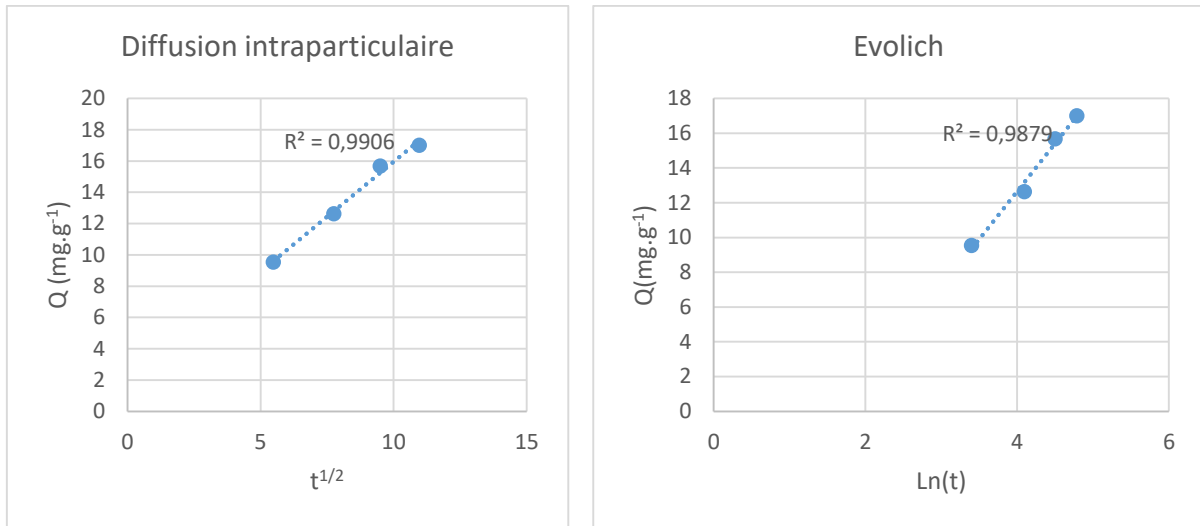
**Figure 3 :** Efficacité de l'adsorption du BM en fonction de la concentration initiale en BM (V = 100 mL; CBM = 50 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 6,21; T = 25 °C; t = 120 min)

### 3-3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le modèle cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de neem, les quatre modèles cinétiques les plus étudiés à savoir, le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich ont été étudiés. Les cinétiques d'adsorption sont représentées sur les **Figures 4 et 5** et les paramètres cinétiques sont calculés et présentés dans le **Tableau 2**. La cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre ( $R^2= 0,9921$ ) est le modèle plus adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption du système coques de neem/bleu de méthylène. Ce module est généralement utilisé pour décrire la chimisorption. Plusieurs chercheurs ont rapporté que les cinétiques d'adsorption des colorants sur des bioadsorbants sont conformes aux hypothèses du modèle du pseudo-second-ordre, selon lesquelles, les molécules interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces adsorbants [26]. Ces résultats viennent étayer l'hypothèse selon laquelle l'adsorption du BM sur les coques de neem est principalement due aux groupements fonctionnels de surface [38]. Des vitesses d'adsorption similaires sont également rapportées dans la littérature. Le coefficient de corrélation associé au modèle de la diffusion intraparticulaire ( $R^2=0,9906$ ), proche de 1, montre aussi l'existence de phénomènes de diffusion intraparticulaire qui interviennent pendant le processus d'adsorption.



**Figure 4 :** Modèles de la cinétique du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre de l'adsorption du BM sur les coques de neem



**Figure 5** : Modèles de la cinétique de la diffusion intraparticulaire et d'Evolich de l'adsorption du BM sur les coques de neem

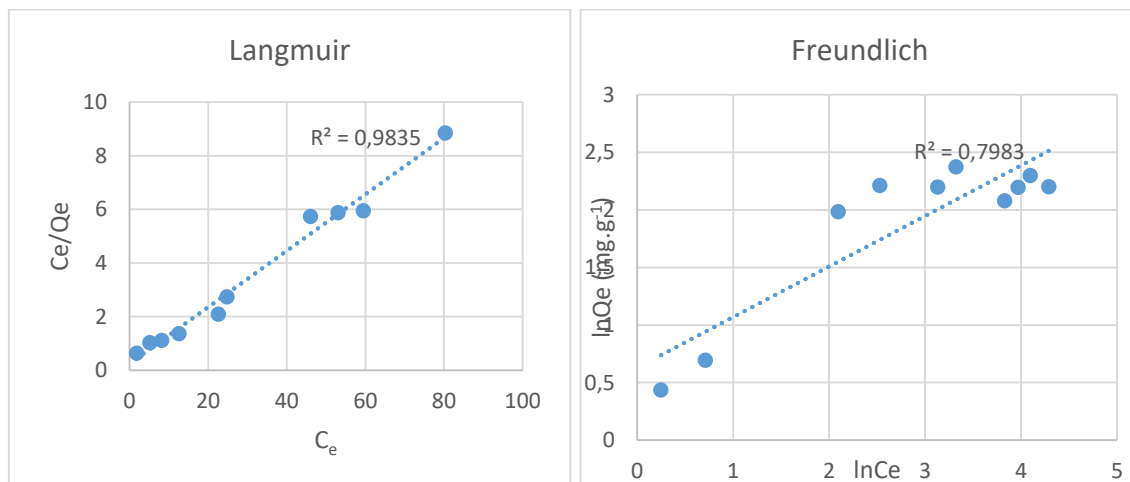
**Tableau 2** : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur les coques de neem

Modèles	Paramètres	Unités	Valeurs
<b>Pseudo-premier ordre</b>	Q <sub>e</sub>	mg.g <sup>-1</sup>	22,32
	K <sub>1</sub>	min <sup>-1</sup>	40,80
	R <sup>2</sup>	-	0,9853
<b>Pseudo-second ordre</b>	Q <sub>max</sub>	mg.g <sup>-1</sup>	4,85
	K <sub>2</sub>	g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0,0009
	R <sup>2</sup>	-	0,9921
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	K <sub>p</sub>	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	1,40
	C	mg.g <sup>-1</sup>	1,90
	R <sup>2</sup>	-	0,9906
<b>Modèle d'Elovich</b>	α	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	1,00
	β	g.mg <sup>-1</sup>	0,18
	R <sup>2</sup>	-	0,9879

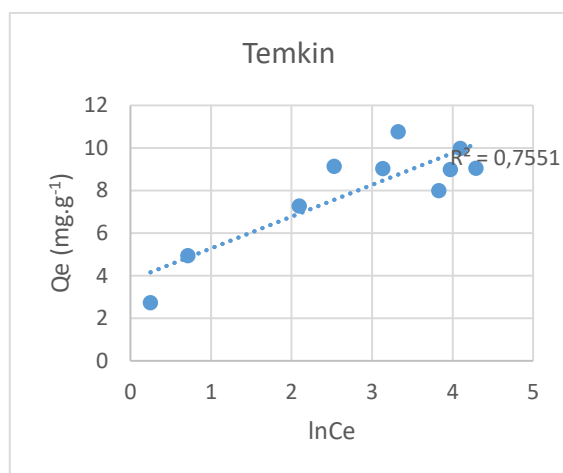
### 3-4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer le modèle d'isotherme qui décrit le mieux la fixation du BM sur les sites de coques de neem, les isothermes d'adsorption ont été modélisées. Pour cela, les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Elovich. Les isothermes d'adsorption sont représentées sur les **Figures 6 et 7**. Les paramètres des modèles étudiées sont calculés et présentés dans le **Tableau 3**. Les résultats montrent que l'ordre décroissant des coefficients de corrélation des modèles d'isotherme étudiés est le suivant : Langmuir (0,9835) > Freundlich (0,7983) > Temkin (0,7551). Ainsi, le modèle de Langmuir (0,9835) est le modèle qui décrit le mieux le mécanisme d'adsorption du BM sur les coques de neem. Ce qui indique que la surface des coques de neem est énergétiquement homogène et que la fixation du BM sur les sites d'adsorption à la surface de ces coques se fait par formation d'une monocouche (chimisorption)

avec des interactions entre les molécules adsorbées qui sont négligeables ou nulles. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [1, 2]. La capacité d'adsorption maximale ( $9,50 \text{ mg.g}^{-1}$ ) obtenue montre que les coques de neem sont plus efficaces que certains adsorbants tels que les feuilles de neem [23], les cendres volantes, le son de blé [39], les charbons actifs à base des fibre de coco [40], de graines de goyave [41], de coques de palme, le charbon actif commercial de marque Calgon [42], etc. La capacité maximale de fixation du bleu de méthylène sur les coques de neem est comparable à celles d'autres adsorbants tels que les mâchefers, mais reste faible comparée à d'autres charbons actifs [1, 20, 35]. La surface spécifique calculée à partir du modèle de Langmuir est de  $431,60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La constante de Freundlich  $K_f$  ( $1,88 \text{ mg.g}^{-1}$ ) indique une affinité moyenne des coques de neem pour le BM. La constante d'isotherme de Freundlich  $n$  (2,28) comprise entre 1 et 10 montre que la fixation du BM sur les coques de neem est favorable. Le facteur d'hétérogénéité  $\frac{1}{n}$  (0,44) inférieur à 1 montre l'affinité du système, coques de neem/bleu de méthylène. Cette valeur confirme également que l'adsorption du BM sur les coques de neem est de type chimisorption. Ce résultat est en accord avec ceux de l'étude cinétique. Les faibles coefficients de régression associés aux modèles de Freundlich et de Temkin, indiquent que ces modèles ne décrivent pas bien l'adsorption du BM sur les coques de neem.



**Figure 6 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques de neem selon Langmuir et Freundlich



**Figure 7** : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les coques de neem selon Temkin

**Tableau 3** : Paramètres des isothermes étudiés

Modèles	Paramètres	Unités	Valeurs
<b>Isotherme de Freundlich</b>	$K_F$	-	1,88
	$1/n$	-	0,44
	$n$	-	2,28
	$R^2$	-	0,7983
<b>Isotherme Langmuir</b>	$Q_{max}$	mg.g <sup>-1</sup>	9,50
	$b$	L.mg <sup>-1</sup>	0,43
	$R_L$	-	0,06
	$S$	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	431,60
	$R^2$	-	0,9835
<b>Isotherme Temkin</b>	$B_T$	J.mol <sup>-1</sup> .g.mg <sup>-1</sup>	1,49
	$A_T$	L.mg <sup>-1</sup>	12,63
	$R^2$	-	0,7551

#### 4. Conclusion

L'objectif de la présente étude était d'une part de proposer une nouvelle voie de valorisation des coques de neem et d'autre part de tester l'efficacité des coques de neem pour l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en solution aqueuse. Les paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en bleu de méthylène de la solution, la température et le temps de contact ont été étudiés pour déterminer les conditions optimales de l'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques de graines de neem suit le modèle du pseudo-second ordre avec une contribution des phénomènes de la diffusion intraparticulaire. Le meilleur rendement d'élimination du bleu de méthylène est obtenu pour un temps d'adsorption de 2 heures, pour une masse d'adsorbant de 0,3 g, une concentration initiale en bleu de méthylène de 100 mg.L<sup>-1</sup> à un pH de 6,27 et une capacité maximale d'adsorption de 9,33 mg.g<sup>-1</sup>. L'étude des isothermes d'adsorption a permis de montrer que le mécanisme d'adsorption peut être modélisé par l'isotherme de Langmuir. Les coques

brutes de neem, considérées comme un déchet, disponibles et à bon prix, présentent des performances comparables à celles de certains charbons actifs et son utilisation pourrait donc être envisagée dans le traitement des eaux usées chargées en colorants.

La capacité d'adsorption de coques de graines de neem peut être améliorée par modification chimique ou physique des coques.

### Références bibliographiques

- [1] - B.A. DE L'OUEST, *RAPPORT 2020 SUR LE DÉVELOPPEMENT DURABLE EN AFRIQUE DE L'OUEST*, (2020)
- [2] - H. AHSAINI, Z. ANFAR, M. ZBAIR, M. EZAHRI and N. ALEM, "Adsorptive removal of methylene blue and crystal violet onto micro-mesoporous Zr<sub>3</sub>O/activated carbon composite : a joint experimental and statistical modeling considerations", *Journal of Chemistry*, 2018 (2018) 1-14
- [3] - M. U DAO, H.S. LE, H.Y. HOANG, A.V.A. TRAN, V.D DOAN, T.T.N. LE, A.S SIROTKIN, V.T. LE, "Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue : Facile preparation, characterization, and adsorption properties", *Environmental Research*, **198** (2021) 110481
- [4] - K. PIASKOWSKI, R. SWIDERSKA-DĄBROWSKA, and P.K. ZARZYCKI, "Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes", *Journal of AOAC International*, **101** (5) (2018) 1371-1384
- [5] - M. MOZUMDER and M. ISLAM, "Development of treatment technology for dye containing industrial wastewater", *Journal of Scientific Research*, **2** (3) (2010) 567-567
- [6] - S. MAITI, B. PRASAD and A.K. MINOCHA, "Optimization of copper removal from wastewater by fly ash using central composite design of Response surface methodology", *SN Applied Sciences*, **2** (12) (2020) 1-14
- [7] - P. ATHEBA, P. DROGUI and A. TROKOUREY, "Adsorption kinetics and thermodynamics study of butylparaben on activated carbon coconut based", *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, **8** (02) (2018) 39
- [8] - W. XIAO, X. JIANG, X. LIU, W. ZHOU, Z.N. GARBA, I. LAWAN, L. WANG, Z. YUAN, "Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials", *Journal of Cleaner Production*, **284** (2021) 124773
- [9] - N. LASKAR and U. KUMAR, "Adsorption of Safranin (Cationic) dye from water by *Bambusa tulda* : Characterization and ANN modeling", *Environmental Engineering Science*, **35** (12) (2018) 1361-1375
- [10] - J. WU, T. WANG, J. WANG, Y. ZHANG and W. PAN, "A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar : Enhanced the ion exchange and precipitation capacity", *Science of the Total Environment*, **754** (2021) 142150
- [11] - A. Witek-Krowiak, R.G. Szafran, and S. Modelski, "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent", *Desalination*, **265** (1-3) (2011) 126-134
- [12] - M. AHMARUZZAMAN and V.K. GUPTA, "Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50** (24) (2011) 13589-13613
- [13] - T.F. AKINHANMI, E.A. OFUDJE, A.I. ADEOGUN, P. AINA and I.M. JOSEPH, " Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd (II) ion: kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations", *Bioresources and Bioprocessing*, **7** (1) (2020) 1-16
- [14] - F. MOUBARAK, R. ATMANI, I. MAGHRI, M. ELKOUALI, M. TALBI, M.L. BOUAMRANI, M. SALOUHI, A. KENZ, Elimination of methylene blue dye with natural adsorbent "banana peels powder", *Global Journal of Science Frontier Research: B Chemistry*, **14** (1) (2014) 39-44
- [15] - C.K. ENENBEAKU, N.J. OKOROCHA, E.E. UCHECHI and I.C. UKAGA, "Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder", *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **72** (2017) 52
- [16] - U. YUNUSA and M. IBRAHIM, "Removal of crystal violet from aqueous solution using desert date (*Balanites aegyptiaca*) seed shell", *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, **12** (1) (2019) 504-512
- [17] - A.D. N'DIAYE and M.S.A. KANKOU, "Valorization of *Balanites aegyptiaca* seeds from Mauritania : Modeling of adsorption isotherms of caffeine from aqueous solution", *Journal of Environmental Treatment Techniques*, **7** (3) (2019) 450-455
- [18] - N. JAIN, T.A. JOHNSON, A. KUMAR, S.V MISHRA and N. GUPTA, "Biosorption of Cd (II) on *Jatropha* fruit coat and seed coat", *Environmental monitoring and assessment*, **187** (7) (2015) 1-12

- [19] - G.H. PINO, L.M.S. MESQUITA, M.L. TOREM and G.A.S. PINTO, "Biosorption of cadmium by green coconut shell powder", *Minerals engineering*, **19** (5) (2006) 380-387.
- [20] - M. FAYE, Nouveau procédé de fractionnement de la graine de Neem (*Azadirachta Indica* A. Jussi) sénégalais : production d'un bio-pesticide d'huile et de tourteau, thèse de doctorat, université Toulouse, (2010)
- [21] - H. PATEL, "Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder", *Scientific Reports*, **10** (1) (2020) 1-12
- [22] - I. QADIR and R. CHHIPA, "Synthesis, characterization, and evaluation of adsorption properties of activated carbon obtained from neem leaves (*Azadirachta Indica*)", *Oriental Journal of Chemistry*, **33** (4) (2017) 2095-102
- [23] - S. THIRUKETHEESWARANATHAN and W. SOMASIRI, "Comparative Study of Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf, Bark and Seed as An Adsorbent for Dye, Methylene Blue, Removal", *International Journal of Applied Research*, (2019)
- [24] - Z. BAHNES, Activation des noyaux des jujubes pour l'obtention d'un charbon actif, thèse de doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, (2019)
- [25] - K.M. Kifuani, A.K.K. Mayeko, P.N. Vesituluta, B.I. Lopaka, G.E. Bakambo, B.M. Mavinga, J.M. Lunguya, "Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii Naudin*", *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **12** (1) (2018) 558-575
- [26] - M. GUEYE, Développement de charbon actif a partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), (2015)
- [27] - S.Das, Characterization of activated carbon of coconut shell, rice husk and Karanja oil cake, 2014
- [28] - S. SAIDI, F. BOUDRAHEM, I. YAHIAOUI and F. AISSANI-BENISSAD, "Agar-agar impregnated on porous activated carbon as a new adsorbent for Pb (II) removal", *Water Science and Technology*, **79** (7) (2019) 1316-1326
- [29] - D.O. Omokpariola, "Experimental Modelling Studies on the removal of crystal violet, methylene blue and malachite green dyes using Theobroma cacao (Cocoa Pod Powder)", *Journal of Chemistry Letters*, **(2)** (2021) 9-24
- [30] - M. OUEDRHIRI, K. JAAOUAN, F. MOHTADI, C. BENISMAIL and A.A. BEGDOURI, "Charbons actifs à partir des coques d'olives (Picholine marocaine) : préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines", *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, **6** (3) (2018) 362-373
- [31] - R.B.N. LEKENE, N.O. ANKORO, N.J. NSAMI, D. KOUOTOU, A.N. RAHMAN, K.J. MBADCAM, "Preparation of Activated Carbons based Balanites Aegyptiaca Shells by Chemical Activation : Optimization Conditions Using the Methodology of Experimental Design", *European Journal of Advanced Chemistry Research*, **1** (6) (2020)
- [32] - N.A. KABBASHI, M.E.S. RGHANI, M.D.Z. ALAM, QUDSIEH, S. YASSIN, BELLO, I. ADEBAYO, Characterization of the Baobab fruit shells as adsorption material. *International Food Research Journal*, **24** (2017) 24
- [33] - S. RAHDAR, M. AHMADABADI, E. BAZRAFSHAN, M. TAGHAVI and M. AMROLLAHI, Evaluation of methylene blue removal from aqueous solution using peanut shell powder, *Toloo-e-behdasht*, Volume 15 (55) (2016) 36-50
- [34] - K.V. KUMAR and A. KUMARAN, "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder" *Biochemical Engineering Journal*, **27** (1) (2005) 83-93
- [35] - G. MOSOARCA, C. VANCEA, S. POPA, M. GHEJU and S. BORAN, *Syringa vulgaris* leaves powder a novel low-cost adsorbent for methylene blue removal: isotherms, kinetics, thermodynamic and optimization by Taguchi method. *Scientific reports*, **10**(1) (2020) 1-9
- [36] - N. BOUCHELKIA et L. MOUNI, Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba, Mémoire, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2015)
- [37] - B. MEROUFEL-ZENASNI, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015)
- [38] - O. JOSEPH, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse, INSA LYON, (2009)
- [39] - HAMDAR, O. AND M. CHIHA, "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran", *Acta Chimica Slovenica*, **54** (2) (2007)
- [40] - D. KAVITHA and C. NAMASIVAYAM, "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon", *Bioresource technology*, **98** (1) (2007) 14-21



- [41] - M.P. ELIZALDE-GONZÁLEZ and V. HERNÁNDEZ-MONTOYA, Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresource technology*, **100** (7) (2009) 2111-2117
- [42] - C.O. IJAGBEMI, J.I. CHUN, D.H. HAN, H.Y. CHO, S.J. O, D.S. KIM, "Methylene Blue adsorption from aqueous solution by activated carbon : Effect of acidic and alkaline solution treatments", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **45** (8) (2010) 958-967
- [43] - N. FAYOUD, S. ALAMI YOUNSSI, S. TAHIRI et A. ALBIZANE, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)", *J. Mater. Environ. Sci*, **6** (11) (2015) 3295-3306
- [44] - R. GOTTIPATI, Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase, Thesis, National Institute of Technology Rourkela-Odisha, (2012)
- [45] - A.M. HAMMARI, A. HAYATUDEEN, M. I. MISAU, U.O. AROKE and U.D. HAMZA, "Adsorption Equilibrium and Kinetic Studies of Methylene Blue Dye Using Groundnut Shell and Sorghum Husk Biosorbent", *Journal of Environmental Bioremediation and Toxicology*, **3** (2) (2020) 32-39
- [46] - N.V. PERERA, A.C. HERATH, C. GUNATHILAKE, C.A. FERNANDO and C.S. KALPAGE", Methylene Blue Adsorption onto Surface Modified Beli (Aegle Marmelos) Fruit Shell Biochar", *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, **11** (5) (2018) 8730-8738
- [47] - R. TANG, C. DAI, C. LI, W. LIU, S. GAO, C. WANG, "Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell : equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies", *Journal of Chemistry*, 2017
- [48] - B. ZOHRA, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2018)
- [49] - I.M TRIFI, Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Université Paris-Est, 2012

## **Etude DFT de l'adsorption de quelques résidus médicamenteux sur la surface hydratée de la vermiculite échangée au magnésium**

**Jean Wilfried Hounfodji<sup>1</sup>, Wilfried G. Kanhounon<sup>1\*</sup>, Gaston Kpotin<sup>1</sup>, Juliette Lainé<sup>2</sup>,  
Guy S. Atohoun<sup>1</sup>, Yann Foucaud<sup>2</sup>, Michael Badawi<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO) Université d'Abomey-Calavi, Bénin

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques UMR CNRS 7019, Université de Lorraine, France

### **Résumé**

Au cours des dernières décennies, l'accès aux soins de santé et à la sécurité sociale s'est accru grâce à l'utilisation croissante des produits pharmaceutiques. Les résidus de médicaments s'accumulent dans la matrice environnementale au point de devenir une préoccupation majeure pour la communauté scientifique [1]. Ces contaminants sont connus pour perturber les métabolismes des organismes mais peuvent aussi induire la prolifération de souches bactériennes et leur résistance aux antibiotiques [2,3]. La vermiculite représente une option possible et efficace pour l'élimination des micropolluants par adsorption. Ici, nous étudions l'adsorption de l'aspirine, du paracétamol, de l'ibuprofène, du diazépam, du diclofénac et de la carbamazépine, les polluants pharmaceutiques les plus courants, sur la surface hydratée de la vermiculite échangée au magnésium au moyen de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [4]. Nous démontrons que le diclofénac est la molécule la plus adsorbée, suivi du paracétamol, de l'ibuprofène, de l'aspirine, de la carbamazépine puis du diazépam. Les adsorptions sont exothermiques avec des énergies dépendant de la configuration du polluant. Aucun risque de génération de sous-produits toxiques constaté. De plus, le chauffage du système à 360 K devrait être suffisant pour désorber les polluants et, par conséquent, régénérer l'adsorbant.

**Mots clés:** Vermiculite, résidus pharmaceutiques, adsorption, DFT.

### **DFT study of the adsorption of some drug residues from hospital wastewater on the hydrated surface of vermiculite exchanged with magnesium**

#### **Abstract**

In the last decades, access to health care and social security has grown, thanks to the increasing use of pharmaceuticals. Drug residues accumulate in the environmental matrix to the point of becoming a major concern for the scientific community [1]. These contaminants are known to disturb the metabolisms of organisms but can also induce the proliferation of bacterial strains and their resistance to antibiotics [2,3]. Vermiculite represents a possible and effective option for the removal of micropollutants by adsorption. Here, we investigate the adsorption of aspirin, paracetamol, ibuprofen, diazepam, diclofenac, and carbamazepine, the most common pharmaceutical pollutants, on the hydrated surface of vermiculite exchanged with magnesium by means of density functional theory (DFT) calculations [4]. We demonstrate that diclofenac is the most adsorbed molecule, followed by paracetamol, ibuprofen, aspirin, carbamazepine and then diazepam. The adsorptions are exothermic with

energies depending on the configuration of the pollutant on the surface. No risk of toxic by-products generation has been noticed. Furthermore, heating the vermiculite to 360 K should be sufficient to desorb the pollutant and, consequently, regenerate the adsorbent.

**Keywords:** Vermiculite, pharmaceuticals, adsorption, DFT, drug residues

## 1. Introduction

Dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, l'amélioration de l'accès aux soins de santé et à la sécurité sociale a contribué largement à la progression de l'espérance de vie dans le monde en général. Bien que la consommation des médicaments ait largement contribué à ces progrès, l'utilisation croissante des produits pharmaceutiques est reconnue comme un problème environnemental majeur [1–3]. Plusieurs analyses physico-chimiques rapportées dans la littérature ont confirmé la présence de divers résidus de médicaments, des métaux, des éléments de terre rares et de leurs métabolites dans les effluents des stations d'épuration d'eaux usées hospitalières, souterraines, de surface et même dans les eaux destinées à la consommation [4–8]. D'importante quantité d'effluents renfermant ces produits pharmaceutiques sont déversés chaque année en grandes quantités dans l'environnement, au point de devenir une préoccupation urgente et considérable au sein de la communauté scientifique mondiale [9]. De plus, les quantités d'effluents générées par les activités hospitalières renferment potentiellement des micropolluants pathogènes (bactéries, protozoaires, virus, et champignons). Ces contaminants perturbent bien souvent les métabolismes normaux des organismes et peuvent induire la prolifération de souches bactériennes (bactéries à Gram négatif appartenant à la famille des Enterobacteriaceae et des Pseudomonaceae) [10,11] et leurs résistances aux antibiotiques [12,13]. De manière générale, divers procédés physiques, chimiques et biologiques de traitement des eaux usées ont été développées et ont démontré différents degrés d'efficacité d'assainissement [1], mais aussi des limites qui se rapportent surtout aux coûts élevés des processus et à la génération des sous-produits toxiques. Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption semble être la méthode la plus efficace pour l'élimination des polluants des eaux usées [2]. Un des matériaux adsorbants les plus utilisés est le charbon actif dont la préparation et la régénération présentent l'inconvénient d'être coûteuses, réduisant ainsi son accessibilité [3]. Actuellement, plusieurs études ont été réalisées sur l'utilisation des argiles comme adsorbant [4]. Les avantages significatifs qui militent en faveur de ce type de matériau pour cet usage sont : son abondance naturelle, sa grande surface spécifique, sa capacité d'échange d'ions élevée, ses excellentes propriétés d'adsorption et surtout son caractère non toxique. Tous ces avantages confèrent un caractère économique et protecteur de l'environnement à l'utilisation des argiles pour le traitement des eaux usées, et concourent bien à l'atteinte des Objectifs des Nations Unies pour le Développement Durable (ODD)[5].

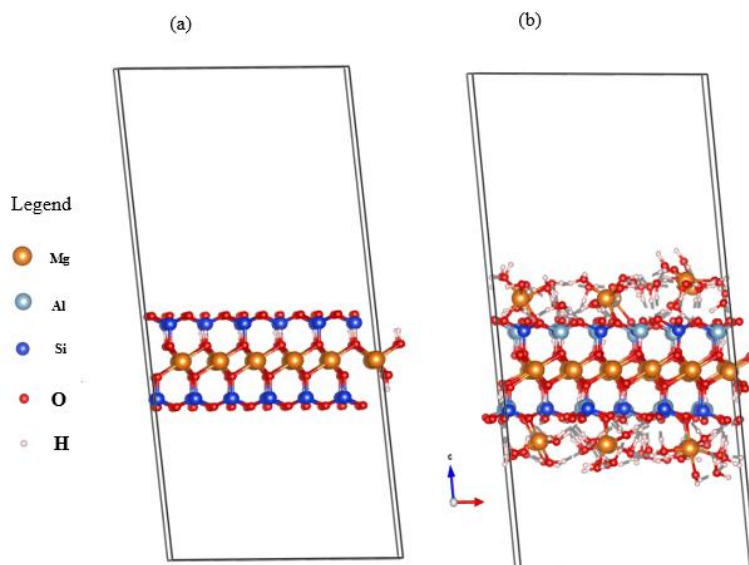
Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique de l'adsorption sélective, par rapport à l'eau, de quelques composés médicamenteux réfractaires aux processus de dépollution des eaux usées hospitalières, sur la vermiculite hydratée, échangée au magnésium connue pour ses bonnes propriétés adsorbantes.

## 2. Matériels et méthodologie

### 2.1 Matériels

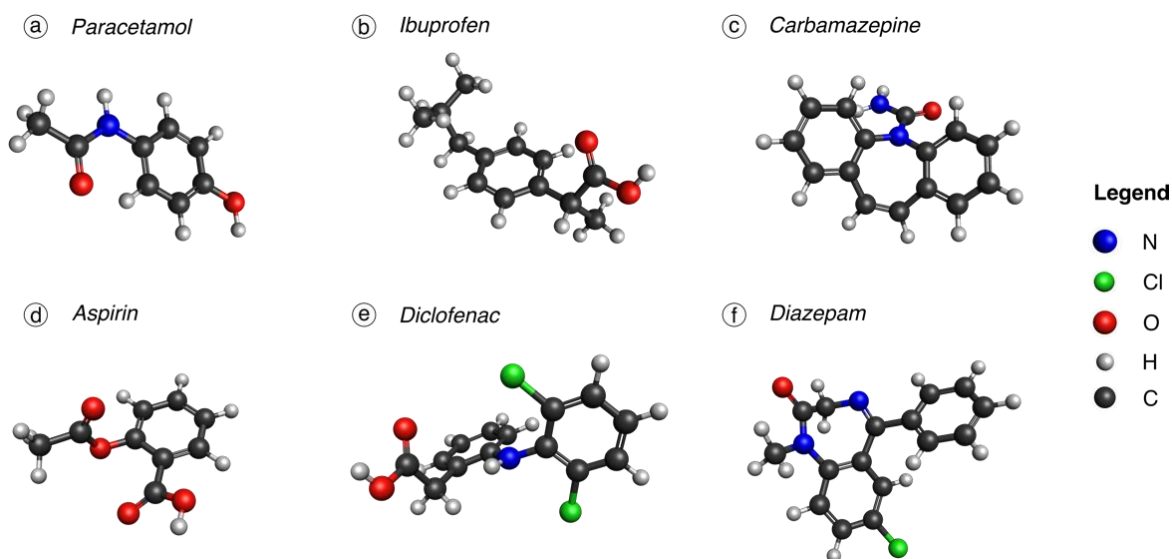
La vermiculite est une argile de type 2 :1, c'est-à-dire constituée d'un feuillet octaédrique dans lequel peut être logé des ions  $Al^{3+}$  soit  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  encadrée par deux feuillets tétraédriques ( $SiO_4$ ). La vermiculite échangée au Magnésium, est celle utilisée dans ce travail, de formule générale  $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$  (Figure 1-a) a été construite sur la base d'une structure dérivée des données cristallographiques rapportées par Shirozu et Bailey [14] et disponible dans les bases de données Américaine de structure cristalline minéralogiste [15]. Dans ces modèles utilisés, la couche octaédrique est composée des ions  $Mg^{2+}$  et la couche tétraédriques composée des ions  $Si^{4+}$  avec substitution de deux Silicium par l'Aluminium. La charge négative causée par cette substitution est neutralisée dans l'espace intercouche par un ion  $Mg^{2+}$  hydraté donnant un produit chimique de formule  $Mg_2Mg_6Si_4Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot 6H_2O$  (Figure 1-b).

Compte tenu de la taille des molécules à adsorbée l'adsorption ne peut donc se faire entre les couches, mais à la surface de la supercellule relaxée par DFT. Les paramètres optimisés de la supercellule sont :  $a = 16.43 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.45 \text{ \AA}$ ,  $c = 30 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96.72$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Afin d'éviter des interactions stériques entre les molécules adsorbées et les couches supérieures de la cellule un vide de  $15 \text{ \AA}$  a été créé suivant l'axe c (Figure1).



**Figure 1 :** Supercellule (3x2x1) montrant la surface adsorbante avec le vide de  $15 \text{ \AA}$  suivant l'axe c ; surface de la vermiculite (a) et surface hydratée de la vermiculite échangée au magnésium (b).

Les molécules adsorbées sur les surfaces la vermiculite échangée au magnésium sont représentées à la Figure 2.



## 2.2 Méthode de calcul

Les calculs DFT ont été effectués à l'aide du package de simulation ab initio de Vienne (VASP) [1]. La fonctionnelle d'échange corrélation semi-locale de Perdew-Burke-Ernzrhof (PBE) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée [2]. Les interactions électron-ion ont été décrites en utilisant la méthode Projected Augmented Wave (PAW) [3] et les équations de Kohn-Sham [4] ont été résolues de manière auto-cohérente avec un critère de convergence de  $10^{-6}$  eV. Après une analyse de convergence, l'énergie de coupure a été fixée à 500 eV. La relaxation ionique a été conduite systématiquement jusqu'à ce que toutes les forces appliquées sur chaque atome soient inférieures à 0,02 eV. Compte tenu de la grande taille des cellules, l'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant uniquement le point  $\Gamma$ . Afin de décrire précisément les mécanismes d'adsorption des différentes molécules considérées, les interactions dispersives ont été évaluées et corrigées à l'aide de la méthode D2 de Grimme [5,6].

Pour chaque système, une simulation de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) a été réalisée pendant 10 picosecondes, ce qui a suffi pour obtenir une énergie équilibrée, afin de trouver la surface de l'espace des phases accessible à 300 K.

Les énergies d'adsorption des différentes molécules sur les surfaces de la vermiculite,  $\Delta E_{\text{ads}}$ , ont été calculées en utilisant les énergies totales de la surface de la vermiculite,  $E_{\text{ver}}$ , de la molécule unique en phase gazeuse,  $E_{\text{x}}$ , et du système où la molécule a été adsorbée sur la surface de vermiculite,  $E_{\text{mont-X}}$ , comme suit :

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{(\text{ver-X})} - E_{(\text{ver})} - E_{(\text{x})} \quad \text{Eq.1}$$

La contribution des interactions dispersives  $\Delta E_{\text{disp}}$  à l'énergie d'interaction totale a été calculée de manière similaire :

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}(\text{mont-X})} - E_{\text{disp}(\text{mont})} - E_{\text{disp}(\text{x})} \quad \text{Eq.2}$$

où les énergies considérées sont, pour chaque terme, la contribution de l'interaction dispersive à l'énergie totale.

De plus, les variations de la densité électronique ( $\Delta\rho$ ) induites par l'adsorption ont été calculées suivant l'Eq. 3 et visualisé à l'aide du logiciel VESTA [15]:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{ver-X}} - \rho_{\text{ver}} - \rho_X \quad \text{Eq.3}$$

où  $\rho_{\text{ver}}$ ,  $\rho_X$ , and  $\rho_{\text{ver-X}}$  sont les densités électroniques de la surface de la vermiculite, de la molécule isolée et du système où la molécule a été adsorbée sur la surface de la vermiculite, respectivement. Sur toutes les figures, les iso-surfaces de densité électronique représentée indiquaient des variations de 0,003 électron/Å<sup>-3</sup> entre avant et après l'adsorption, ce qui correspondait à des liaisons faibles comme les liaisons hydrogène [16].

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Energie d'adsorption des molécules

Les six molécules considérées ont été placées au hasard sur la surface hydratée de la vermiculite et des simulations AIMD ont été menées à partir de ces positions pour trouver les configurations les plus stables. Par souci de clarté, seule l'énergie d'adsorption de la configuration la plus stable pour chaque molécule est présentée dans le tableau 1. Les énergies d'adsorption sont significativement négatives, ce qui indique une nette adsorption exothermique, avec une contribution importante des interactions dispersives, représentant, dans certains cas, plus de la moitié de l'énergie totale d'adsorption (tableau 1).

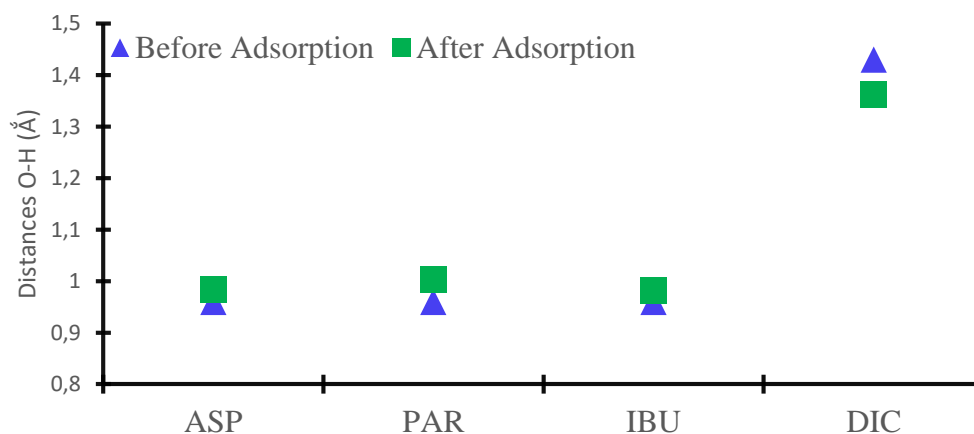
**Tableau 1** : Énergies d'adsorption de l'aspirine (ASP), du paracétamol (PAR), de l'ibuprofène (IBU), du diazépam (DIA), du diclofénac (DIC) et de la carbamazépine (CAR) sur la surface de la vermiculite calculées à 0 K pour les configurations les plus stables trouvées par des simulations AIMD

Molécule	$\Delta E_{\text{ads}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E_{\text{disp}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
ASP	-103.3	-48.6
PAR	-114.1	-71.4
IBU	-113.3	-56.7
DIA	-58.1	-47.6
DIC	-152.0	-61.8
CAR	-89.8	-76.0

#### 3.2. Evaluation du risque de formation de sous-produits

Pendant le processus d'adsorption, la formation de sous-produits résiduels et indésirables pourrait se produire, ce qui pourrait remettre en question l'ensemble du processus d'élimination process [17,18]. En effet, la réactivation de l'adsorbant peut être difficile ou représenter un danger du fait de la

libération de sous-produits qui pourraient être plus dangereux que les produits pharmaceutiques initiaux. Pour éviter la formation de ces sous-produits résiduels lors de l'adsorption, les liaisons des molécules adsorbées ne doivent pas être activées tout au long du processus. Par conséquent, on peut évaluer le risque de formation de sous-produits en surveillant la variation des longueurs des liaisons intramoléculaires pendant l'adsorption. Les liaisons O-H intramoléculaires sont les plus affectées lors de l'adsorption de la molécule sur la surface de la vermiculite. Leur évolution lors de l'adsorption est présentée à la Figure 2.



**Figure 2 :** Distances O-H dans les molécules contenant des groupes O-H avant (triangle bleu) et après (carré vert) adsorption.

Après l'adsorption d'ASP sur la surface de la vermiculite, la longueur de la liaison O-H a augmenté d'environ 0,041 Å. Cette adsorption pourrait entraîner la libération d'un proton H<sup>+</sup> dans le milieu aqueux, ce qui est cohérent puisque ce proton appartient à un groupement carboxyle. Cela ne devrait pas poser de problème puisque le pKa de l'ASP serait d'environ 3,5 comme de nombreux autres acides carboxyliques, ce qui signifie qu'à pH neutre, l'ASP est déjà sous sa forme anionique. Cela pourrait augmenter de manière significative les énergies d'adsorption ASP sur la vermiculite. L'adsorption de PAR sur la surface de la vermiculite échangée avec du magnésium pourrait libérer un proton H<sup>+</sup> puisque la liaison O-H s'est allongée d'environ 0,044 Å. Cependant, il est peu probable que la libération d'un proton se produise car la formation d'un alcoolate nécessiterait une énergie d'activation considérable, atteinte uniquement pour des pH élevés. En général, les longueurs des autres liaisons ciblées (C-O, C-C) se raccourcissent, ce qui impliquerait qu'elles ne sont pas activées.

### 3.3. Mécanismes et énergies d'adsorption des formes anioniques

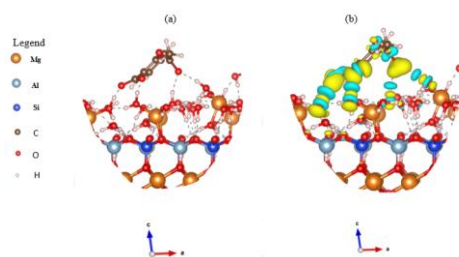
Les énergies d'adsorption des formes anioniques de l'ASP, de l'IBU et du DIC sont rapportées dans le tableau 2. Les énergies d'adsorption sont significativement négatives, ce qui indique qu'il s'agit d'une adsorption exothermique, avec une faible contribution des interactions dispersives (tableau 2).

**Tableau 3** : Énergies d'adsorption et de dispersion de l'ion-aspirine (ion-ASP), de l'ion-ibuprofène (ion-IBU) et de l'ion-diclofénac (ion-DIC) sur la surface de la vermiculite calculées à 0 K pour les configurations les plus stables trouvées par les simulations AIMD.

Formes anioniques	$\Delta E_{ads}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E_{disp}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
<i>Ion-ASP</i>	-132.9	-43.8
<i>Ion-IBU</i>	-156.4	-26.0
<i>Ion-DIC</i>	-182.4	-31.5

### Ion aspirine (ion-ASP)

Ion-ASP s'adsorbe sur la surface de la vermiculite avec une énergie d'adsorption de 132,9 kJ/mol incluant une contribution d'énergie dispersive de 43,8 kJ/mol, ce qui représente environ 32% de l'énergie d'interaction totale.



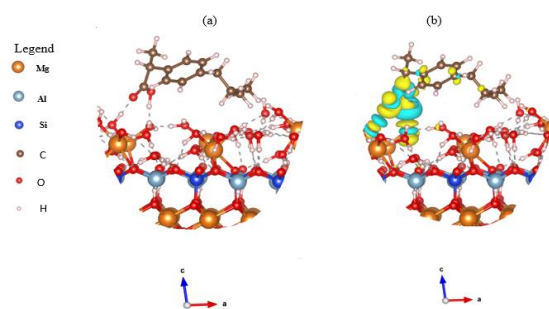
**Figure 3** : Géométries finales de l'ion-ASP lorsqu'il est absorbé sur une surface hydratée de vermiculite : (a) la configuration la plus stable après la simulation AIMD suivie d'une relaxation DFT statique ; (b) densité d'iso-surfaces extraite de la relaxation DFT statique. Les isosurfaces jaune et bleue correspondaient à des variations de +0,003 et -0,003 électron·Å<sup>-3</sup>, respectivement. Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène.

Ion-ASP établit quatre liaisons hydrogène avec la surface (Figure 3a). Une liaison hydrogène se forme entre l'oxygène du groupe carboxyle de la molécule et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau adsorbée sur la surface de la vermiculite ( $d = 1,38 \text{ \AA}$  et  $d = 1,58 \text{ \AA}$ ). Également deux liaisons hydrogène entre l'oxygène du groupe ester et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau adsorbée sur la surface de la vermiculite ( $d = 1,80 \text{ \AA}$  et  $d = 1,78 \text{ \AA}$ ). Ces liaisons hydrogène peuvent être observées par la déformation de la densité électronique (Figure 3b) due à l'adsorption

### Ion ibuprofène (ion-IBU)

Ion-IBU s'adsorbe sur la surface de la vermiculite avec une énergie d'adsorption de 156,4 kJ/mol incluant une contribution d'énergie dispersive de 26,0 kJ/mol, ce qui représente environ 17% de l'énergie d'interaction totale.



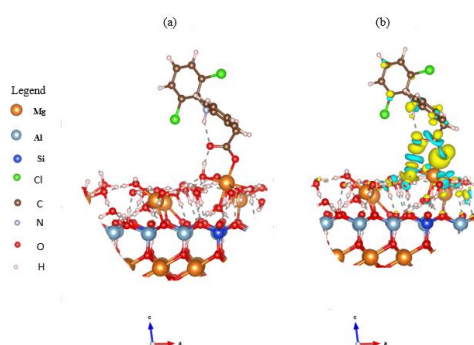


**Figure 4** : Géométries finales de l'ion-IBU lorsqu'il est absorbé sur une surface hydratée de vermiculite : (a) la configuration la plus stable après la simulation AIMD suivie d'une relaxation DFT statique ; (b) densité d'iso-surfaces extraite de la relaxation DFT statique. Les iso-surfaces jaune et bleue correspondaient à des variations de  $+0,003$  et  $-0,003$  électron·Å<sup>-3</sup>, respectivement. Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène.

Ion-IBU établit deux liaisons hydrogène avec la surface (Figure 4a). Une liaison hydrogène se forme entre l'oxygène du groupe carboxyle de la molécule et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau adsorbée sur la surface de la vermiculite ( $d = 1,36$  Å et  $d = 1,47$  Å). Ces liaisons hydrogène peuvent être observées par la déformation de la densité électronique (Figure 4b) due à l'adsorption.

#### Ion-diclofenac (Ion-DIC)

Ion-DIC s'adsorbe sur la surface de la vermiculite avec une énergie d'adsorption de 182,4 kJ/mol incluant une contribution d'énergie dispersive de 31,5 kJ/mol, ce qui représente environ 17% de l'énergie d'interaction totale.



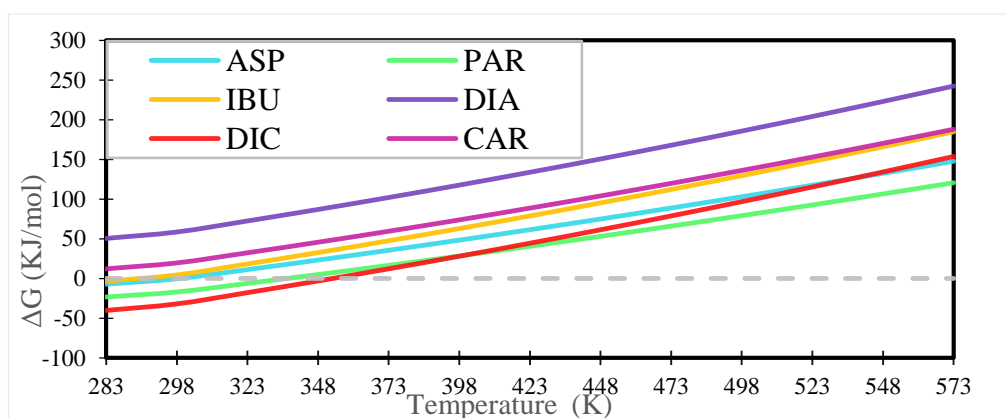
**Figure 5** : Géométries finales de l'ion-IBU lorsqu'il est absorbé sur une surface hydratée de vermiculite : (a) la configuration la plus stable après la simulation AIMD suivie d'une relaxation DFT statique ; (b) densité d'iso-surfaces extraite de la relaxation DFT statique. Les iso-surfaces jaune et bleue correspondaient à des variations de  $+0,003$  et  $-0,003$  électron·Å<sup>-3</sup>, respectivement. Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène.

Ion-DIC adsorbs by forming a hydrogen bond between the oxygen atom of the carboxyl group of the molecule and a hydrogen atom from a water molecule adsorbed on the vermiculite surface ( $d = 1.42$

Å). We also observe a bond established between the oxygen of the molecule and a magnesium atom on the surface of the vermiculite ( $d = 2.05 \text{ \AA}$ ) (Figure 5a). All this confirmed by the density iso-surfaces (Figure 5b).

### 3.5. Régénérabilité du matériau adsorbant

Un problème actuel à résoudre pour l'application finale est la possibilité de réutiliser le matériau adsorbant après qu'il a été saturé de polluants. Ainsi, nous avons calculé l'enthalpie libre d'adsorption à différentes températures. La température à partir de laquelle l'enthalpie libre du système s'annule est la température d'inversion de la réaction (désorption).



**Figure 6 :** Variation of free enthalpy of adsorption of molecules on vermiculite as a function of temperature.

L'analyse des courbes de variation d'enthalpie libre des molécules adsorbées sur la vermiculite montre que la température d'inversion de l'aspirine et de l'ibuprofène est d'environ 290 K, alors que celle du paracétamol est de 330 K. Concernant l'adsorption du diclofénac sur la surface de la vermiculite, la réaction s'inverse à une température de 360 K. Comme pour les molécules de DIA et de CAR, les courbes d'enthalpie libre d'adsorption montrent en fait que ces molécules ne sont pas adsorbées par la vermiculite et donc on ne pourrait pas parler de désorption. Ainsi, par une agitation thermique portant la température en moyenne à 360 K environ, il serait possible d'éliminer ces polluants de la vermiculite.

### 4. Conclusion

L'étude théorique de l'adsorption de certains résidus, aspirine, paracétamol, ibuprofène, diazépam, diclofénac et carbamazépine est réalisée dans ce travail à l'aide de DFT périodiques. De manière générale, nous avons précisé le mécanisme d'interaction des polluants à la surface de la vermiculite, évalué la contribution des forces de dispersion ainsi que l'effet inhibiteur de l'eau sur les polluants, évalué le risque de formation de sous-produits toxiques et considéré la régénérabilité du matériau adsorbant. De l'analyse des résultats des calculs, il ressort que:

□ Le processus d'adsorption est exothermique pour toutes les molécules considérées sur les surfaces hydratées de vermiculite.

□ Le diclofénac est la molécule la plus adsorbée, suivi du paracétamol, de l'ibuprofène, de l'aspirine, de la carbamazépine puis du diazépam.

□ Enfin, en chauffant la vermiculite à 360 K, elle peut libérer les six polluants étudiés et encore être réactivée pour d'autres usages, faisant de la vermiculite un excellent candidat pour la dépollution de l'eau.

Cette étude théorique met en évidence les mécanismes d'adsorption des six molécules considérées et démontre que la vermiculite hydratée est un excellent matériau pouvant être utilisé comme adsorbant dans les processus de dépollution des eaux hospitalières contenant principalement de l'aspirine, du paracétamol, du diclofénac et de la carbamazépine, sans aucun risque de formation de sous-produits toxiques. C'est un résultat encourageant car il pourrait permettre d'améliorer l'efficacité des stations d'épuration en utilisant la vermiculite dans le processus de dépollution.

### **Bibliographie**

1. Boxall, A.B.A.; Rudd, M.A.; Brooks, B.W.; Caldwell, D.J.; Choi, K.; Hickmann, S.; Innes, E.; Ostapyk, K.; Staveley, J.P.; Verslycke, T.; et al. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives* 2012, 120, 1221–1229, doi:10.1289/ehp.1104477.
2. Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta, D. Occurrence Patterns of Pharmaceuticals in Water and Wastewater Environments. *Anal Bioanal Chem* 2007, 387, 1225–1234, doi:10.1007/s00216-006-1035-8.
3. Kümmerer, K. The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use – Present Knowledge and Future Challenges. *Journal of Environmental Management* 2009, 90, 2354–2366, doi:10.1016/j.jenvman.2009.01.023.
4. Saichang Zhu, Hong Chen, Jianan Li. ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY 2013, 154–159.
5. Chang, X.; Meyer, M.T.; Liu, X.; Zhao, Q.; Chen, H.; Chen, J.; Qiu, Z.; Yang, L.; Cao, J.; Shu, W. Determination of Antibiotics in Sewage from Hospitals, Nursery and Slaughter House, Wastewater Treatment Plant and Source Water in Chongqing Region of Three Gorge Reservoir in China. *Environ. Pollut.* 2010, 158, 1444–1450, doi:10.1016/j.envpol.2009.12.034.
6. Yurdakoç, K. The Characterization of Prepared Organomontmorillonite (DEDMAM) and Sorption of Phenoxyalkanoic Acid Herbicides from Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 296, 428–433, doi:10.1016/j.jcis.2005.09.014.
7. Kosma, C.I.; Lambropoulou, D.A.; Albanis, T.A. Occurrence and Removal of PPCPs in Municipal and Hospital Wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 179, 804–817, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.075.

8. Sim, W.-J.; Lee, J.-W.; Lee, E.-S.; Shin, S.-K.; Hwang, S.-R.; Oh, J.-E. Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater from Households, Livestock Farms, Hospitals and Pharmaceutical Manufactures. *Chemosphere* 2011, 82, 179–186, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.026.
9. Mustapha, A.O., Michael, C. and Jason, W.B, *Fountain Journal of Natural and Applied Sciences* 2019.
10. Muhammad Ashfaq, Khujasta Nawaz Khan, Sana Rasool, Ghulam Mustafa, ... Chang-Ping Yu. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2016, 16–22.
11. Arouna Yessoufou, Ifon Binessi Edouard, Fidèle Suanon, Biaou Dimon, Qian Sun, *Environmental Monitoring and Assessment* 2017.
12. Schreurs, R.H.M.M. Interaction of Polycyclic Musks and UV Filters with the Estrogen Receptor (ER), Androgen Receptor (AR), and Progesterone Receptor (PR) in Reporter Gene Bioassays. *Toxicological Sciences* 2004, 83, 264–272, doi:10.1093/toxsci/kfi035.
13. Schnell, S.; Bols, N.C.; Barata, C.; Porte, C. Single and Combined Toxicity of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) on the Rainbow Trout Liver Cell Line RTL-W1. *Aquatic Toxicology* 2009, 93, 244–252, doi:10.1016/j.aquatox.2009.05.007.
14. Shirozu H, Bailey SW. Crystal Structure of a Two-Layer Mg-Vermiculite. *Am Miner* 1966.
15. Downs RT, Hall-Wallace M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. *Am Miner* 2003.
16. Momma, K.; Izumi, F. VESTA : A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J Appl Crystallogr* 2008, 41, 653–658, doi:10.1107/S0021889808012016.
17. Hessou, E.P.; Jabraoui, H.; Houngouè, M.T.A.K.; Mensah, J.-B.; Pastore, M.; Badawi, M. A First Principle Evaluation of the Adsorption Mechanism and Stability of Volatile Organic Compounds into NaY Zeolite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 2019, 234, 469–482, doi:10.1515/zkri-2019-0003.
18. Hessou, E.P.; Ponce-Vargas, M.; Mensah, J.-B.; Tielens, F.; Santos, J.C.; Badawi, M. Dibenzyl Disulfide Adsorption on Cationic Exchanged Faujasites: A DFT Study. *Nanomaterials* 2019, 9, 715, doi:10.3390/nano9050715.

## Adsorption de l'aspirine, de la carbamazépine, du diazépam, du diclofénac et du paracétamol sur la silice amorphe, une étude DFT-D

Mireille Amandjigbeto<sup>1,2\*</sup>, Ionut Tranca, Guy S. Atohoun<sup>2</sup>, Gaston Kpotin<sup>2\*</sup>, Frederik Tielens<sup>1\*</sup>

*1-Laboratoire de Chimie générale, Vrije Universiteit Brussel, Bruxelles (BELGIUM)*

*2-Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO), Université d'Abomey-Calavi, COTONOU (BENIN)*

[mireilleamandjigbeto@gmail.com](mailto:mireilleamandjigbeto@gmail.com); [gaston.kpotin@fast.uac.bj](mailto:gaston.kpotin@fast.uac.bj); [Frederik.Tielens@vub.be](mailto:Frederik.Tielens@vub.be)

### Résumé

L'adsorption de cinq molécules bioorganiques que sont l'aspirine, la carbamazépine, le diazépam, le diclofénac et paracétamol sur la surface de la silice amorphe a été étudiée dans ce travail en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle PBE, approximation GGA et code de simulation VASP, dans le but de purifier les effluents hospitaliers. L'adsorption a été modélisée sur la surface de la silice avec deux positions pour chaque molécule et les paramètres thermodynamiques et électroniques ont été calculés. L'effet inhibiteur de l'eau et des molécules dimères a été évalué. De même, la formation de produits secondaires au cours du processus d'adsorption a été également évaluée. Les différents résultats obtenus ont permis de dire que la silice amorphe est un matériau prometteur pour la dépollution des eaux usées contenant les cinq molécules bioorganiques étudiées.

**Mots clés:** Molécules bioorganiques; adsorption; silice amorphe; DFT-VASP

### Abstract

The adsorption of five bioorganic molecules which are aspirin, carbamazepin, diazepam, diclofenac and paracetamol on the surface of amorphous silica was studied in this work using the DFT method with the PBE functional, the GGA approximation and the VASP simulation code, with the aim of purifying hospital effluents. The adsorption was modeled on the silica surface with two positions for each molecule and the thermodynamic and electronic parameters were calculated. The inhibitory effect of water and dimeric molecules was evaluated. The formation of secondary products during the adsorption process was also evaluated. The different results obtained allowed to affirm that amorphous silica is a promising material for the depollution of wastewater containing the five studied bioorganic molecules.

**Keywords:** bioorganic molecules; adsorption; amorphous silica; DFT-VASP

### Introduction

Le matériau MCM-41 est l'un des types de silice amorphe.[1]. Il est très couramment utilisé comme support pour les catalyseurs [1], [2] et récemment utilisé comme adsorbant dans le processus d'adsorption.[3], [4] Cette deuxième utilisation du MCM-41 est d'un grand intérêt pour la dépollution des effluents contenant de grandes quantités de molécules bioorganiques et autres..[5]–[15] La silice amorphe est un matériau abondant dans l'environnement et se caractérise par une porosité élevée, un

volume de pores important qui lui permet de stocker ou de libérer différents types de molécules, notamment des molécules bioorganiques, une grande surface spécifique contenant différents groupes fonctionnels dont des silanols qui peuvent interagir avec l'eau pour améliorer les propriétés de celle-ci [1], [16]. Ces avantages de la MCM-41 lui permettent d'être plus efficace et de bien contribuer à l'atteinte des Objectifs de Développement Durable (ODD) des Nations Unies.

La silice amorphe a montré des résultats intéressants comme démontré dans le passé en utilisant des techniques de modélisation DFT.[1], [2], [17] Dans ce travail, nous avons utilisé les fonctionnelles d'échange-corrélation de DFT-D (PBE, PW91. ) suivant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et avec le code VASP, pour étudier les interactions entre la silice amorphe et cinq molécules bioorganiques que sont l'aspirine, la carbamazépine, le diazépam, le diclofénac et le paracétamol choisies pour leur présence effective dans les effluents afin de décrire de manière prédictive si la surface est capable de les adsorber. Ainsi, les aspects électroniques, structurels et dynamiques caractérisant ces interactions sont calculés et étudiés à partir de la modélisation moléculaire.

## I- Matériel et Méthodes

### a- Matérie

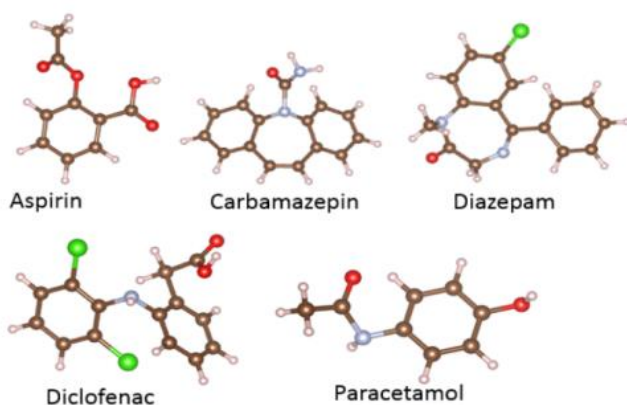


Figure 1 : Molécules Bioorganiques

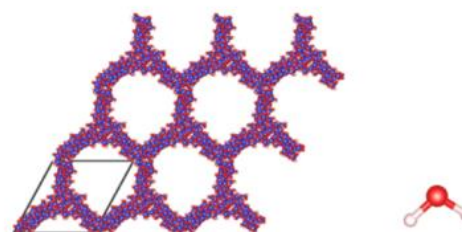
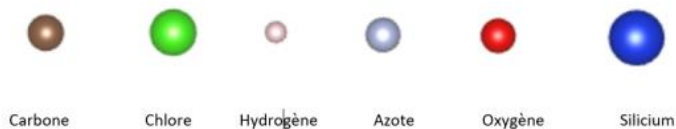


Figure 2: Surface de la silice amorphe



Figure 3: Molécule d'eau



### b- Méthodes de calcul

Une étude théorique des interactions entre cinq molécules bioorganiques et la surface de la silice amorphe a été réalisée par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tous les calculs ont été effectués en utilisant l'approche ab initio du pseudopotentiel des ondes planes implémentées dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18]–[20] avec la fonction d'échange-corrélation de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) proposée par

Perdew et al [21], [22]. sur un modèle de dalle périodique de la surface de la silice amorphe, les électrons de valence ont été traités explicitement, et leurs interactions avec les noyaux ioniques sont décrites par la méthode PAW (Projector Augmented-Wave)[23] avec une énergie de coupure égale à 400 eV pour les ondes planes. L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée sur le point  $\Gamma$  1 1 1, pour tous les calculs. L'optimisation des géométries a été faite à 0 K, et les positions de tous les atomes dans la supercellule sont relaxées.

- Les énergies d'adsorption et de dispersion ont été calculées respectivement par [3]:  $\Delta E(\text{ads, DFT}) = E_{\text{Sil-X}} - E_{\text{Sil}} - E_X$  et  $\Delta E(\text{disp, DFT}) = E_{\text{disp Sil-X}} - E_{\text{disp Sil}} - E_{\text{disp X}}$ , avec  $E_{\text{Sil}}$  l'énergie d'optimisation de la silice,  $E_X$  l'énergie d'optimisation des molécules adsorbées,  $E_{\text{Sil-X}}$  l'énergie d'optimisation des systèmes silice-molécule et  $\Delta E(\text{ads, DFT})$  l'énergie d'adsorption du système.

- Les pourcentages des forces de dispersion sont calculés en utilisant la formule [24]:

$$\% = (\Delta E(\text{disp, DFT}) / \Delta E(\text{ads, DFT})) * 100$$

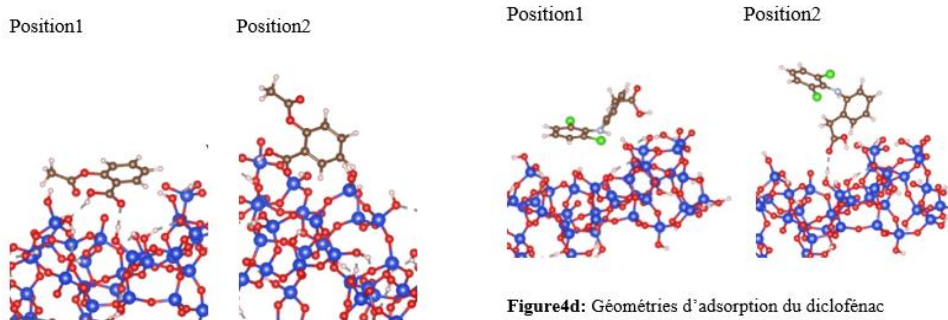
- Les énergies de dimérisation des molécules bioorganiques sont calculées par [3]:  $\Delta E(\text{DFT}) = E_D - E_{X1} - E_{X2}$ , avec  $E_D$  l'énergie d'optimisation des dimères,  $E_X$  l'énergie d'optimisation des molécules bioorganiques et  $\Delta E(\text{DFT})$  l'énergie de dimérisation.

- L'allongement(**a**) en (Å) des liaisons des molécules adsorbées après l'adsorption est défini par :  $\mathbf{a} = \mathbf{l}_{\text{ap}} - \mathbf{l}_{\text{av}}$ ; avec  $\mathbf{l}_{\text{av}}$  la liaison avant l'adsorption et  $\mathbf{l}_{\text{ap}}$  la liaison après l'adsorption.

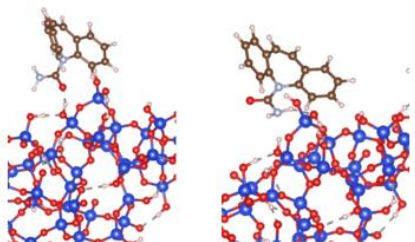
## II- Résultats et Discussion

### 1. Quelques géométries et énergies

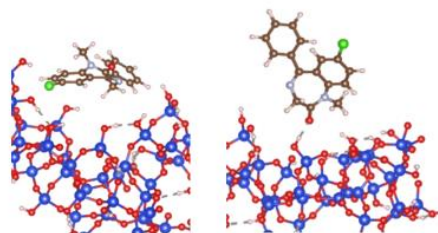
#### a- Géométries d'adsorption les plus favorables



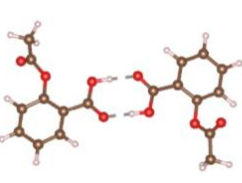
**Figure4a:** Géométries d'adsorption de l'aspirine



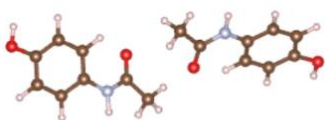
**Figure4b:** Géométries d'adsorption de la carbamazépine



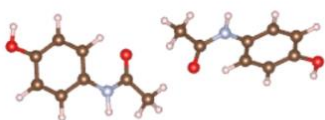
**Figure4c:** Géométries d'adsorption du diazépam



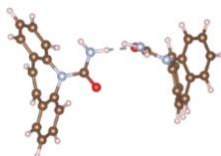
Aspirine-aspirine



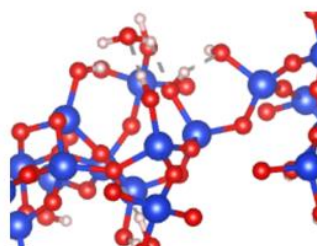
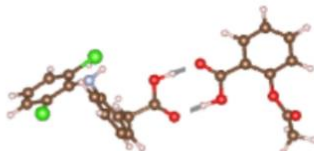
Paracétamol-paracétamol



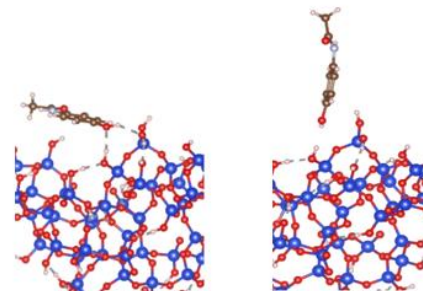
Carbamazépine-carbamazépine



Diclofénac-aspirine



**Figure4f:** Géométries d'adsorption de la molécule d'eau



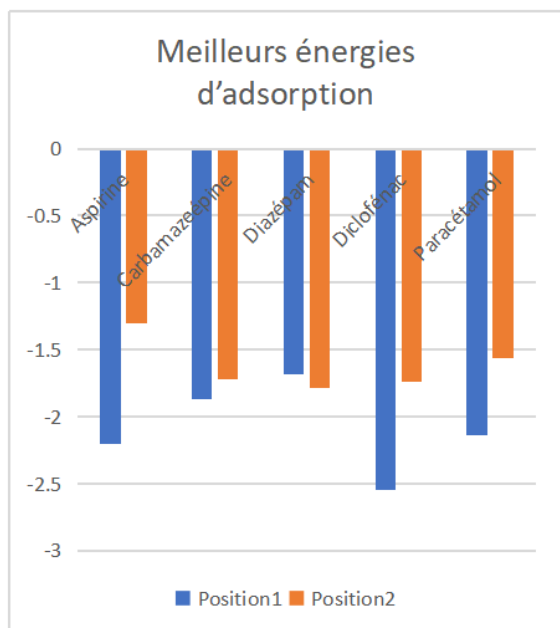
**Figure4e:** Géométries d'adsorption du paracétamol

**Figure 4 :** Géométries d'adsorption les plus favorables

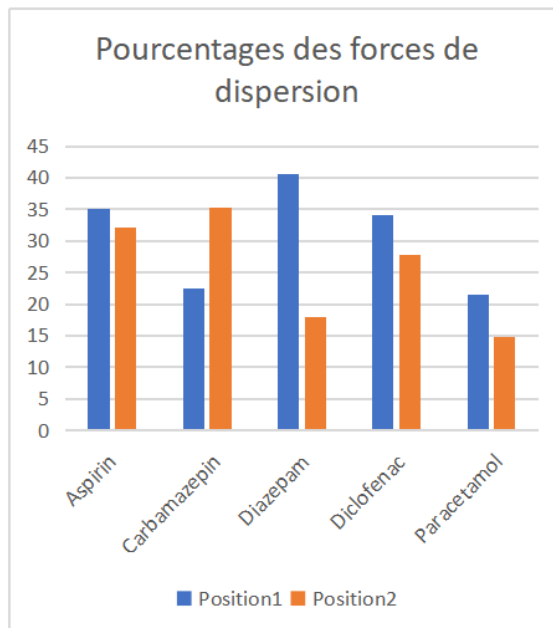
**Figure 5 :** Géométries des dimers les plus favorables

## b- Energies d'adsorption et les pourcentages des forces de dispersion





**Figure6a:** Energies d'adsorption en eV



**Figure6b:** Pourcentages des forces de dispersion

**Figure 6 :** Histogramme montrant les énergies d'adsorption et les pourcentages des forces de dispersion

## 2. Adsorption des molécules biorganiques

### 2.1. Adsorption de l'aspirine

L'aspirine a été adsorbé dans deux positions à la surface de la silice amorphe (Fig4a). Les énergies d'adsorption et de dispersion des différents systèmes étudiés pour la position1 varient respectivement de **-0,54 à -2,20eV** et de **-0,23 à -0,66eV**. Celles de la position2 varient de **-0,16 à -1,30eV** et **-0,16 à -0,30eV**. L'aspirine a donc une forte affinité (Fig6a) à longue portée (Fig6b) avec la surface de la silice amorphe dans la position1 que 2. Ceci s'explique par le fait que le nombre d'atomes qui vont interagir avec la surface est plus considérable dans la position1 que 2.

### 2.2. Adsorption de la carbamazépine

La carbamazépine a été adsorbée dans deux positions à la surface de la silice amorphe (Fig4b). Les énergies d'adsorption et de dispersion des différents systèmes étudiés pour la position1 varient respectivement de **-0,73 et -1,87V** et **-0,25 à -0,42eV**. Celles de laposition2 varient de **-0,46 et -1,72eV** et **-0,18 à -0,45eV**. La carbamazépine a donc une forte affinité (Fig6a) n'ayant pas une très longue portée (Fig6b) avec la surface dans la position1 et une faible affinité (Fig6a) à longue portée (Fig6b) avec la surface dans la position2. L'adsorption dans la position2 est donc retardée par l'effet stérique de l'atome d'azote.

### 2.3. Adsorption du diazépam

Le diazépam a été adsorbée dans deux positions à la surface de la silice amorphe (Fig4c). Les énergies d'adsorption et de dispersion des différents systèmes étudiés pour la position1 varient respectivement

de **-1,40 et -1,68V** et **-0,20 à -0,68eV**. Celles de la position2 varient de **-1,15 et -1,79eV** et **-0,07 à -0,33eV**. Le diazépam a donc une faible affinité (Fig6a) à longue portée (Fig6b) avec la surface dans la position1 et une forte affinité (Fig6a) n'ayant pas une très longue portée (Fig6b) avec la surface dans la position2. Le chlore étant volumineux va chercher à avoir une grande place sur la surface dans la position1 empêchant les autres atomes d'avoir une grande affinité avec celle-ci, ce qui rend cette position défavorable par rapport à la position2.

#### **2.4. Adsorption du diclofénac**

Le diclofénac a été adsorbé dans deux positions à la surface de la silice amorphe (Fig4d). Les énergies d'adsorption et de dispersion des différents systèmes étudiés pour la position1 varient respectivement de **-1,61 à -2,55eV** et **-0,48 à -0,87eV**. Celles de la position2 varient de **-0,38 à -1,74eV** et **-0,13 à -0,28eV**. Le diclofénac a donc une forte affinité (Fig6a) à longue portée (Fig6b) avec la surface de la silice amorphe dans la position1 que 2. Ceci s'explique par le fait que le nombre d'atomes qui vont interagir avec la surface est plus considérable dans la position1 que 2.

#### **2.5. Adsorption du paracétamol**

Le paracétamol a été adsorbé dans deux positions à la surface de la silice amorphe (Fig4e). Les énergies d'adsorption et de dispersion des différents systèmes étudiés pour la position1 varient respectivement de **-1,76 à -2,14eV** et **-0,41 à -0,45eV**. Celles de la position2 varient de **-0,50 à -1,56eV** et **-0,14 à -0,23eV**. Le paracétamol a donc une forte affinité (Fig6a) à longue portée (Fig6b) avec la surface de la silice amorphe dans la position1 que 2. Ceci s'explique par le fait que le nombre d'atomes qui vont interagir avec la surface est plus considérable dans la position1 que 2.

Nous notons que la position1 est la plus favorable. C'est le cas de l'aspirine, de la carbamazépine, du diclofénac et du paracétamol. De même, les interactions d'adsorption à la surface de la silice amorphe montrent que le diclofénac (-2.55eV) est la molécule qui serait plus adsorbée suivie de l'aspirine (-2.20eV), paracetamol (-2.14eV), carbamazepin (-1.87eV) et enfin le diazépam (-1.79eV).

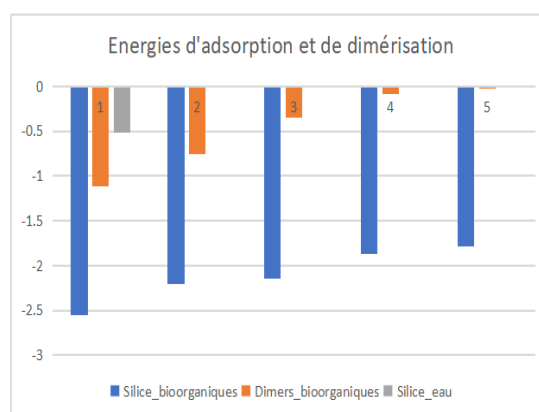
### **3. Contribution des forces de dispersion**

Les énergies de dispersion obtenues sont toutes négatives, indiquant que les interactions entre les molécules et la surface sont de type attractif. Les pourcentages de la contribution des forces de dispersion sont tous supérieurs à 1 (Fig6b), ce qui signifie que les interactions sont fortes dans le processus d'adsorption des molécules sur la surface de la silice.

### **4. Effet de l'eau et des dimères bioorganiques sur l'adsorption des molécules bioorganiques**

Systèmes	Energies d'adsorption(eV)
Silice_diclofénac	-2.55
Silice_aspirine	-2.2
Silice_paracétamol	-2.14
Silice_Carbamazépine	-1.89
Silice_diazépam	-1.79
Silice_eau	-0.52
Dimères(D)	Energies de dimérisation(eV)
D_diclofénac_diclofénac	-1.12
D_aspirine_aspirine	-0.76
D_carbamazépine_carbamazépine	-0.35
D_paracétamol_paracétamol	-0.08
D_aspirine_diclofénac	-0.02
D_diazépam_diazépam	0.04
D_aspirine_carbamazépine	0.23
D_aspirine_diazépam	0.5
D_aspirine_paracétamol	0.26
D_carbamazépine_diazépam	1.04
D_carbamazépine_diclofénac	0.21
D_carbamazépine_paracétamol	0.6
D_diazépam_diclofénac	0.91
D_diazépam_paracétamol	0.89
D_diclofénac_paracétamol	0.64

**Tableau1:** Energies d'adsorption et de dimérisation



**Figure7:** Meilleures énergies d'adsorption et de dimérisation

- Les différentes énergies d'adsorption des cinq molécules bio-organiques étudiées sont moins négatives que celle entre la surface et la molécule d'eau. (Tableau 1 et Fig4, 5 et 7). Il y a donc plus d'affinité entre les bio-organiques et la surface qu'entre la molécule d'eau et la surface.
- Les différentes énergies d'adsorption des cinq molécules bio-organiques étudiées sont moins négatives que les énergies de dimérisation des molécules bio-organiques (tableau 1 et Fig7). Il y a donc plus d'affinité entre les bio-organiques et la surface qu'entre deux molécules bio-organiques.

L'adsorption des cinq molécules bio-organiques étudiées ne sera donc pas influencée par les interactions entre l'eau et la surface et celles entre deux molécules bio-organiques. Alors l'adsorption de ces dernières sur la surface de la silice serait bien possible.

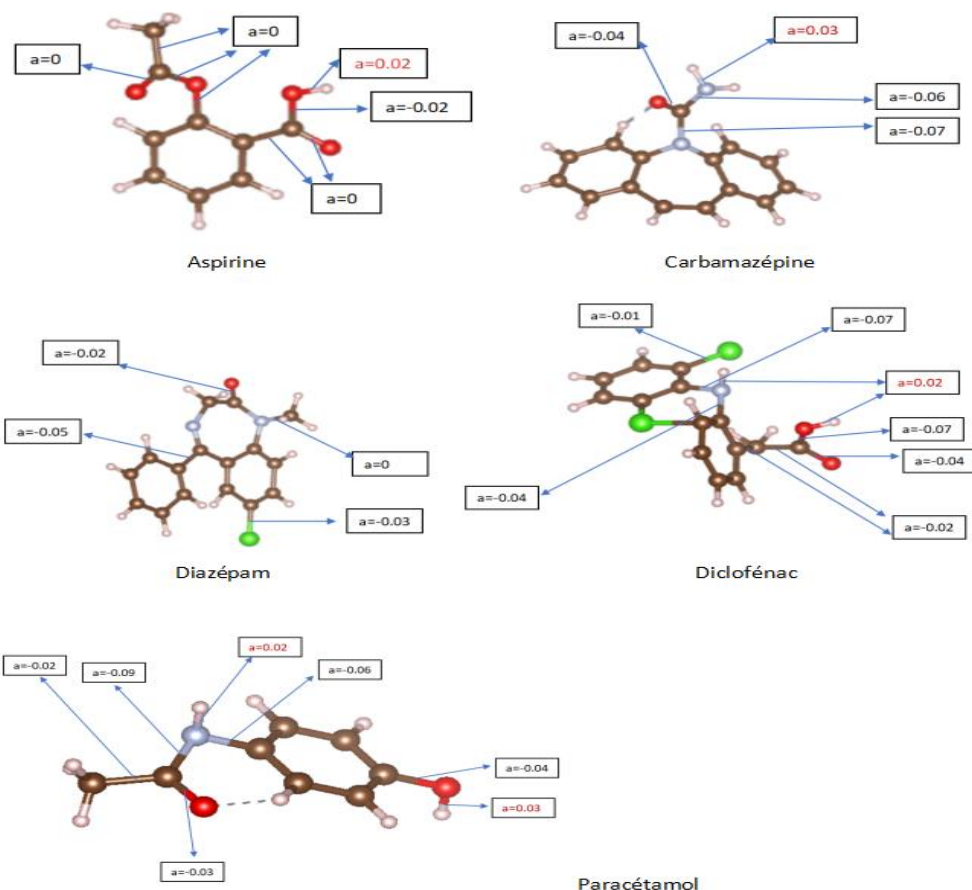
### 5. Evaluation de formation de produits secondaires au cours du processus d'adsorption des cinq molécules bio-organiques

La formation de produits secondaires a été évaluée à l'aide des allongements(a) en de certaines liaisons des molécules bio-organiques après l'adsorption. Lorsque :

-a>0, alors il y a augmentation de la liaison après adsorption.

-a<0, alors il y a diminution de la liaison après adsorption.

-a>0,02 alors il y a rupture de la liaison allongée.[25]–[27]



**Figure 8 :** Allongement de quelques liaisons des molécules bio-organiques après l’adsorption

Les longueurs des liaisons ont connu une diminution après adsorption en dehors des liaisons O-H et N-H qui ont connu une augmentation (Fig8). Pour les molécules de l’aspirine, du diazépam, et du diclofénac où l’allongement est inférieur ou égal à 0,02(Fig8); il n’y aura pas rupture des liaisons O-H ou N-H donc pas de libération des protons H<sup>+</sup>. Par contre, pour les molécules de la carbamazépine et du paracétamol où l’allongement est supérieur à 0,02(Fig8), il y aura rupture des liaisons O-H ou N-H donc la libération des protons H<sup>+</sup>. Ces protons H<sup>+</sup> pourront interagir avec d’autres substances et influencer le PH du milieu.

### Conclusions et Perspectives

L’étude théorique de l’adsorption de cinq molécules bio-organiques réalisée dans ce travail, nous a permis d’élucider les mécanismes d’interaction et la contribution des forces de dispersion. En considérant les géométries les plus stables avec les différents paramètres calculés, il ressort que la silice amorphe pourrait être utilisée comme un matériau adsorbant pour la dépollution des effluents hospitaliers contenant principalement, du diclofénac, de l’aspirine, du paracétamol, de la carbamazépine et du diazépam.

- Nous évaluons les produits secondaires susceptibles de se former et leurs risques.

- Nous adsorbons les mêmes molécules bio-organiques en milieu aqueux sur la surface de la silice amorphe avec la méthode de la dynamique moléculaire et le code CP2K.

- Nous souhaitons adsorber les dimers bio-organiques sur la surface de la silice amorphe.

## Remerciements

Les auteurs remercient :

- le Projet Global Minds qui a financé ce travail,

- VSC (Flemish Supercomputer Center), financé par la Fondation pour la recherche - Flandre (FWO) et le gouvernement flamand qui a mis à notre disposition les ressources et services utilisés dans ce travail.

## Références

- [1] M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, and F. Tielens, “Hydration in silica based mesoporous materials: a DFT model,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 48, pp. 32962–32972, 2016, doi: 10.1039/C6CP05460A.
- [2] F. Tielens, M. Gierada, J. Handzlik, and M. Calatayud, “Characterization of amorphous silica based catalysts using DFT computational methods,” *Catalysis Today*, vol. 354, pp. 3–18, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.062.
- [3] F. Tielens *et al.*, “Molecular Picture of the Adsorption of Ibuprofen and Benzoic Acid on Hydrated Amorphous Silica through DFT-D Calculations Combined with Solid-State NMR Experiments,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 32, pp. 17339–17347, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05045.
- [4] A. Spaltro *et al.*, “Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study,” *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 236, p. 103739, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103739.
- [5] P. Houeto *et al.*, “Assessment of the health risks related to the presence of drug residues in water for human consumption: Application to carbamazepine,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 62, no. 1, pp. 41–48, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.yrtph.2011.11.012.
- [6] X. Chang *et al.*, “Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China,” *Environmental Pollution*, vol. 158, no. 5, pp. 1444–1450, May 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2009.12.034.
- [7] Coralie DARSY, Irène LESCURE, Véronique PAYOT, and Géraldine ROULAND, “Effluents des établissements hospitaliers : teneur en microorganismes pathogènes, risques sanitaires, procédures particulières d’épuration et de gestion des boues.” Feb. 2002.
- [8] B. Benguella and A. Yacouta-Nour, “Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, no. 6–7, pp. 762–771, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.crci.2008.11.008.
- [9] D. Ren, L. M. Colosi, and J. A. Smith, “Evaluating the Sustainability of Ceramic Filters for Point-of-Use Drinking Water Treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 19, Art. no. 19, Oct. 2013, doi: 10.1021/es4026084.
- [10] W.-J. Sim, J.-W. Lee, E.-S. Lee, S.-K. Shin, S.-R. Hwang, and J.-E. Oh, “Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures,” *Chemosphere*, vol. 82, no. 2, pp. 179–186, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.026.
- [11] C. I. Kosma, D. A. Lambropoulou, and T. A. Albanis, “Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1–3, pp. 804–817, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.075.
- [12] M.-K. Kim and K.-D. Zoh, “Occurrence and removals of micropollutants in water environment,” *Environmental Engineering Research*, vol. 21, no. 4, pp. 319–332, Nov. 2016, doi: 10.4491/eer.2016.115.
- [13] Arouna Yessoufou<sup>1\*</sup>, Daouda Mama<sup>1</sup>, Fidèle Suanon<sup>1</sup>, Eric A. Alamou<sup>1</sup>, Benjamin Fayomi<sup>2</sup>, Cyriaque Degbey<sup>3</sup> and Comlan Achille Dedjiho<sup>1</sup>, “Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPSPS) in the Aquatic Environment: Status and Issues in the Republic of Benin,” p. 5(3), 1-15, Aug. 2016.
- [14] “PLAN NATIONAL SUR LES RESIDUS DE MEDICAMENTS DANS LES EAUX.” May 30, 2011.
- [15] Marie-Anne REDON-BRILLAUD, “RESIDUS MEDICAMENTEUX DANS LES EFFLUENTS HOSPITALIERS : ACTUALISATION DE LA PROBLEMATIQUE ET ENJEUX,” Jun. 2011.
- [16] M. A. Downing and P. K. Jain, “Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, properties, and biomedical applications,” in *Nanoparticles for Biomedical Applications*, Elsevier, 2020, pp. 267–281. doi: 10.1016/B978-0-12-816662-8.00016-3.
- [17] “MESOPOROUS SILICA SBA-15 FUNCTIONALIZED BY NICKELPHOSPHONIC.doc.”

- [18] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [19] G. Kresse and J. Hafner, “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 6, no. 40, pp. 8245–8257, Oct. 1994, doi: 10.1088/0953-8984/6/40/015.
- [20] G. Kresse and J. Hafner, “*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [21] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 1, no. 3, pp. 415–432, May 2005, doi: 10.1021/ct049851d.
- [22] M. Korth and S. Grimme, “‘Mindless’ DFT Benchmarking,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 4, pp. 993–1003, Apr. 2009, doi: 10.1021/ct800511q.
- [23] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, Jan. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [24] J. W. Hounfodji *et al.*, “Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127176, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127176.
- [25] G. Li, S. C. Larsen, and V. H. Grassian, “Catalytic reduction of NO<sub>2</sub> in nanocrystalline NaY zeolite,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 227, no. 1–2, pp. 25–35, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2004.10.002.
- [26] J. Szanyi, J. Hun Kwak, R. A. Moline, and C. H. F. Peden, “The adsorption of NO<sub>2</sub> and the NO + O<sub>2</sub> reaction on Na-Y,FAU: an in situ FTIR investigation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 18, pp. 4045–4051, 2003, doi: 10.1039/B306585E.
- [27] E. P. Hessou *et al.*, “Adsorption of NO, NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation,” *Theor Chem Acc*, vol. 137, no. 12, p. 161, Dec. 2018, doi: 10.1007/s00214-018-2373-2.

## Etude DFT de la relation entre la structure électronique et l'activité antimicrobienne des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués

Maurice N'bouké, S. G. Kankinou, Gaston A. Kpotin, M. T. A. Kpota-houngou, S. G. Y. Atohoum

Laboratory of Theoretical Chemistry and molecular spectroscopy (LACTHESMO), University of Abomey-Calavi, BP 526 Abomey-Calavi, Benin.

GT4 : Réseau des Chimistes en Modélisation Ouest-Africain (RECMOA)

### Résumé

*Bacillus subtilis* est une bactérie qui peut être responsable d'une intoxication alimentaire ou de redoutables infections et causer la diarrhée ou les vomissements [1] (lorsque sa concentration est élevée). Les benzohydrazones [2] sont connues pour leur activité antimicrobienne en général et sur *Bacillus subtilis* en particulier. La présente étude met en exergue la relation entre la structure électronique des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués et leur activité antimicrobienne afin de proposer un pharmacophore 2D de prédiction de l'activité antibactérienne desdits dérivés. La technique employée est l'approche Klopman-Peradejordi-Gomez (KPG)[3]. Les structures électroniques ont été optimisées dans la base 6-31G (d,p) en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP. Les résultats ont montré que le processus serait sous contrôle de charge et d'orbitales moléculaires locales. L'équation de prédiction établie ( $R=98,95\%$ ,  $R^2= 97,91\%$ , Adjusted  $R^2=96,76\%$ ,  $F(5,9)= 84,517$ ,  $p=2,754E-07$ ) après régression linéaire multiple nous a permis d'obtenir un pharmacophore 2D. Ce pharmacophore servira à proposer de nouvelles structures moléculaires qui posséderaient une meilleure activité sur *Bacillus subtilis*.

**Mots clés :** *Bacillus subtilis* ; QSAR ; DFT ; Hydrazone.

### 1- Introduction

Elle est présente dans le sol et dans le tractus gastro-intestinal des ruminants et des humains. *B. subtilis* est utilisé pour le traitement des semences, la protection des cultures, la foliation du gazon, l'amélioration de la germination des graines d'arachides, l'augmentation de la nodulation et de la croissance des racines, la nutrition des plantes [4], [5]. Plusieurs bactéries du genre *Bacillus* auraient la capacité de dégrader des polluants dans l'environnement. Cela peut s'illustrer par la capacité de *Bacillus subtilis* de dégrader certains pesticides comme le carbendazime [6], [7] et le chlorpyrifos [8]. Cette bactérie permet aussi une augmentation de la croissance des plants et une augmentation de la synthèse de molécules de défense, soit de superoxyde dismutase [9]. Les *Bacillus* peuvent avoir un effet inhibiteur sur les agents pathogènes par la production de lipopeptides antibiotiques [10], [11].

En dehors des multiples avantages qu'elle offre, *Bacillus subtilis* présente également des effets néfastes. En effet, le *Bacillus subtilis* représente un danger potentiel moyen pour les humains. Elle serait impliquée dans l'étiologie de toxico-infections alimentaires. Des concentrations élevées de *Bacillus subtilis* peuvent être à la source de la diarrhée et/ou vomissements [12]. La résistance existante à plusieurs médicaments antimicrobiens peut être une entrave pour le traitement de *Bacillus subtilis*[13].

Les hydrazones constituent une classe de composés azotés et sont très utiles dans la conception des médicaments à cause d'un proton azométhine  $-\text{NHN}=\text{CH}-$  présent dans leur structure [14]. Les propriétés physiques, chimiques et biologiques permettant de comprendre et de prédire l'activité ou le comportement des molécules dans l'environnement, sont contenues dans la structure de ces molécules. La modélisation QSAR/QSPR (Quantitative Structure-Activity/Property Relationships) est l'une des techniques de la modélisation moléculaire [15] qui est bien connue pour la prédiction des propriétés/activités des systèmes chimiques à partir de leurs structures moléculaires [16].

Tenant compte des effets néfastes de *Bacillus subtilis* sur l'Homme, la résistance de *Bacillus subtilis* aux antimicrobiens, les propriétés pharmacologiques des hydrazones et l'intérêt de la QSAR, il urge de trouver des molécules d'hydrazones capables de lutter plus efficacement contre *Bacillus subtilis*. D'où l'objectif général de notre travail est de réaliser l'étude QSAR sur une série de molécules d'hydrazones et de proposer de nouvelles structures moléculaires à partir d'un pharmacophore 2D, pouvant agir de façon plus efficace sur *Bacillus subtilis* afin de lutter contre la diarrhée, les vomissements et les intoxications alimentaires causés par ce germe.

## 2- Modèle, méthodes et calculs

### 2.1-Modèle

$$\log(C_{MC}) = a + bM_{D_i} + c \log \left[ \sigma_{D_i} / (ABC)^{1/2} \right] + \sum_j \left[ e_j Q_j + f_j S_j^E + s_j S_j^N \right] + \sum_j \sum_m \left[ h_j(m) F_j(m) + x_j(m) S_j^E(m) \right] + \sum_j \sum_{m'} \left[ r_j(m') F_j(m') + t_j(m') S_j^N(m') \right] + \sum_j \left[ g_j \mu_j + k_j \eta_j + o_j \omega_j + z_j \zeta_j + w_j Q_j^{\max} \right] \quad (\text{Eq.1})$$

Avec  $a, b, c, e_j, f_j, s_j, h_j(m), x_j(m), r_j(m'), t_j(m'), g_j, k_j, o_j, z_j$  et  $w_j$  sont des constantes,  $M_{D_i}$  est la masse du médicament,  $\sigma_{D_i}$  est son nombre de symétrie, ABC est le produit des moments d'inertie du médicament autour des trois axes principaux de rotation,  $Q_j$  est la charge nette de l'atome j,  $S_j^E$  et  $S_j^N$  sont, respectivement, les superdélocalisabilités atomiques électrophiles et nucléophiles totales de l'atome j,  $F_j(m), F_j(m')$  est la population d'électrons (indice de Fukui) de l'OM occupée (vacant)  $m(m')$  localisée sur l'atome j,  $S_j^E(m)$  est la superdélocalisabilité électrophile atomique de OM im localisée sur l'atome j,  $\mu_j$  est le potentiel chimique électronique atomique local de l'atome j,  $\eta_j$  est la dureté atomique locale de l'atome j,  $\omega_j$  est l'électrophilie atomique locale de l'atome j,  $\zeta_j$  est la mollesse atomique locale de l'atome j,  $Q_j^{\max}$  j est la quantité maximale de charge électronique que l'atome j peut accepter d'un autre site, et Ok est le paramètre d'orientation du k<sup>ième</sup> substituant [17], [18].

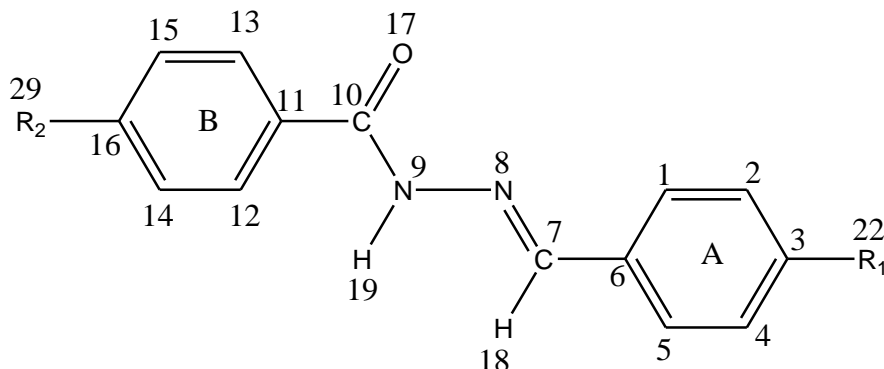
### 2.2-Méthodes



Pour trouver la relation entre la structure électronique et la concentration inhibitrice de la série de dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués, nous avons utilisé une méthodologie largement expliquée dans les articles [19]–[23]. Les résultats obtenus ont été présentés en suivant une méthodologie de routine. Donc, cet article contient uniquement les résultats et discussion car la méthode et les calculs ont été discutés dans plusieurs articles[24], [25].

### Sélection des molécules

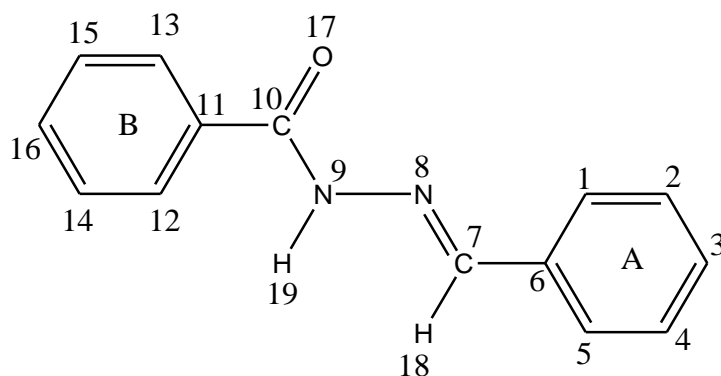
Les dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués utilisés sont issus de la référence [26].



**Figure 1** : Structure générale des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués

### 2.3- Calculs

Le programme Gaussian a été utilisé pour les optimisations géométriques [27] des quinze structures des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués dans la fonctionnelle de la théorie de la densité (DFT) et la base 6-31G(d,p) /B3LYP. Pour le calcul des indices de réactivité atomiques locaux des différents atomes du squelette commun des différentes molécules de benzaldéhyde benzohydrazone para substituées, le programme D-CENT [28], [29] a été mis à contribution. Le programme statistica 10 nous a servi à faire la régression linéaire multiple pour éliminer les atomes à faibles coefficients [30]. Le squelette commun des quinze molécules antibactériennes utilisées est représenté ci-dessous avec les numérotations de ses différents atomes.



**Figure 2** : Squelette commun des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués.

### 3- Résultats et discussion

#### 3.1- Résultats

##### Modèle de prédiction de l'activité inhibitrice de *Bacillus subtilis*

Après la régression linéaire multiple (RLM), nous avons obtenu le modèle suivant :

$$\log(C_{MIC}) = 2,168 + 6,131Q_5 - 11,997Q_{10} + 0,379\omega_{13} + 0,693F_{19}(HOMO)^* + 0,27Q_{14} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec R = 98,95% ; R<sup>2</sup> = 97,91% ; Adjusted R<sup>2</sup> = 96,76% ; F(5,9) = 84,517 ; p = 2,754E-07 et SD = 0,007. Aucun point aberrant n'a été détecté et aucun résidu en dehors de la limite  $\pm 2$ .

D'après ce modèle de prédiction, l'activité des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués sur *Bacillus subtilis* dépend potentiellement de cinq (05) indices de réactivité atomiques locaux : la charge nette  $Q_5$  de l'atome de carbone C<sub>5</sub> du cycle aromatique A, la charge nette  $Q_{10}$  de l'atome de carbone C<sub>10</sub> du groupement carbonyle, l'indice d'électrophilie  $\omega_{13}$  de l'atome C<sub>13</sub> du cycle aromatique B, l'indice de Fukui  $F_{19}(HOMO)^*$  de la première orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO)\* localisée sur l'atome d'hydrogène H<sub>19</sub>, la charge nette  $Q_{14}$  de l'atome de carbone C<sub>14</sub> du cycle aromatique B.

##### Tests statistiques pour valider ce modèle de prédiction

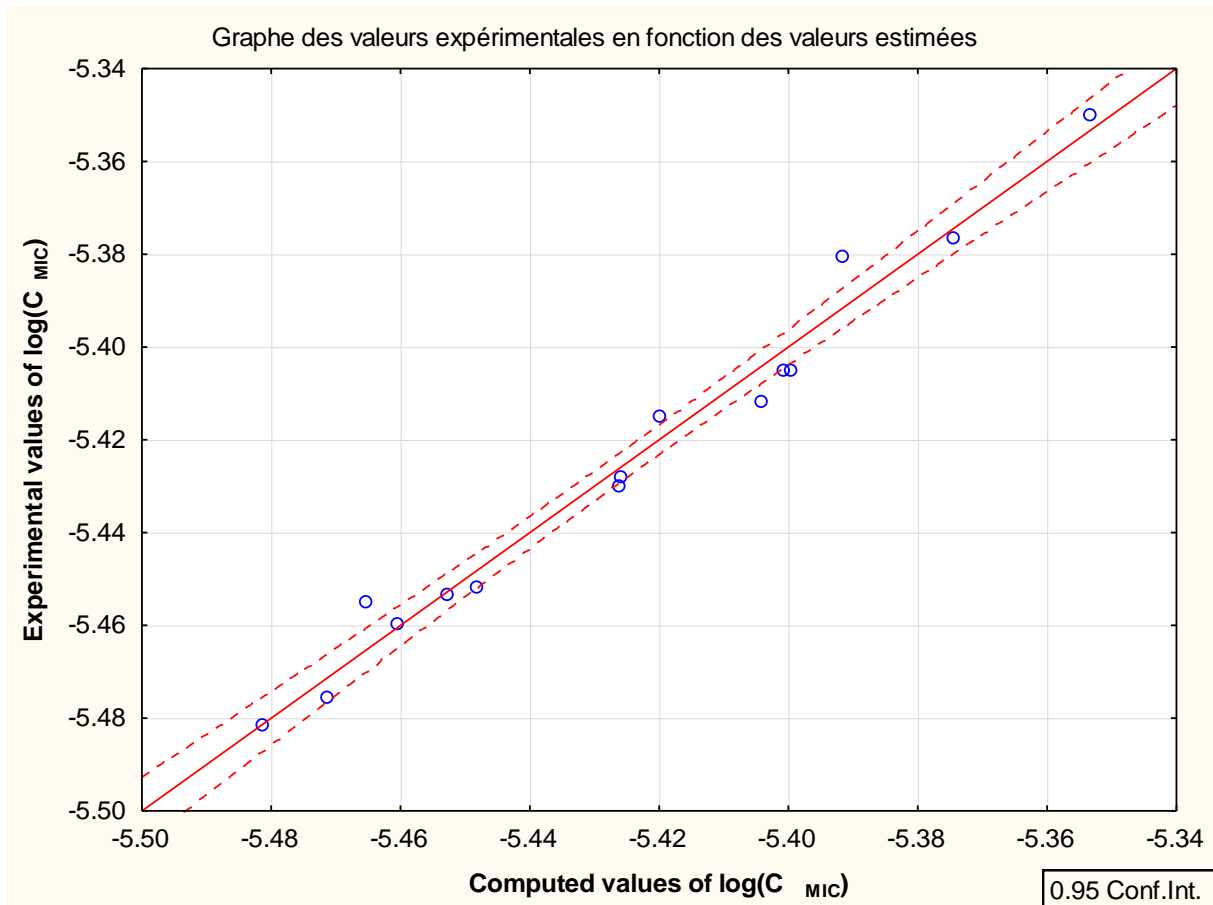
Les **tableaux 1 et 2** regroupent respectivement les coefficients bêta et la matrice de corrélation entre les cinq variables explicatives du modèle.

**Tableau 1** : Paramètres statistiques des différents indices du modèle de régression

Variables	p-value	Coefficients bêta
Q <sub>5</sub>	0,000E+00	1,041
Q <sub>10</sub>	2,000E-06	-0,695
$\omega_{13}$	1,730E-03	0,277
F <sub>19</sub> (HOMO)*	2,295E-02	0,139
Q <sub>14</sub>	4,621E-02	0,139

**Tableau 2** : Matrice de corrélation des différentes variables du modèle

	Q <sub>5</sub>	Q <sub>10</sub>	$\omega_{13}$	F <sub>19</sub> (HOMO)*	Q <sub>14</sub>
Q <sub>5</sub>	1,000000				
Q <sub>10</sub>	0,241633	1,000000			
$\omega_{13}$	-0,236008	0,458381	1,000000		
F <sub>19</sub> (HOMO)*	-0,107439	-0,262651	-0,070310	1,000000	
Q <sub>14</sub>	-0,012260	0,477398	0,506155	0,044497	1,000000



**Figure 3** : Graphe de prédiction des valeurs expérimentales de  $\log(C_{MIC})$  en fonction des valeurs estimées à partir de l'Eq. 1. Les lignes en pointillées indiquent l'intervalle de confiance à 95%.

### 3.2- Discussion

#### Paramètres statistiques globaux du modèle élaboré

- L'obtention d'un coefficient  $R^2_{\text{ajusté}} = 96,76\%$  prouve que l'activité antimicrobienne des molécules de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués sur *Bacillus subtilis* est fortement corrélée aux cinq indices de réactivité atomiques locaux.
- L'obtention d'une probabilité de Fischer  $F(5,9) = 84,517 > F(5,9)_{\text{tabulée}} = 3,48$ , montre que le modèle élaboré est statistiquement significatif et qu'il existe une chance de 95% qu'il y'a ait une relation réelle entre l'activité antimicrobienne des molécules benzaldéhyde benzohydrazone para substitués et les indices de réactivité atomiques locaux.
- La p-valeur obtenue ( $p=2,754E-07 < 0,05$ ) confirme également que le modèle de régression linéaire multiple élaboré est statistiquement significatif.

### **Corrélation entre les différents indices du modèle de régression linéaire multiple**

Le tableau 3 nous présente les corrélations entre les cinq indices de réactivité atomiques locaux du modèle élaboré. L'analyse des valeurs de ce tableau montre qu'il existe une faible corrélation (pratiquement inférieure à 50%) entre les différents indices. Cela prouve l'interdépendance entre ces indices dans la prédiction de l'activité antimicrobienne des molécules de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués.

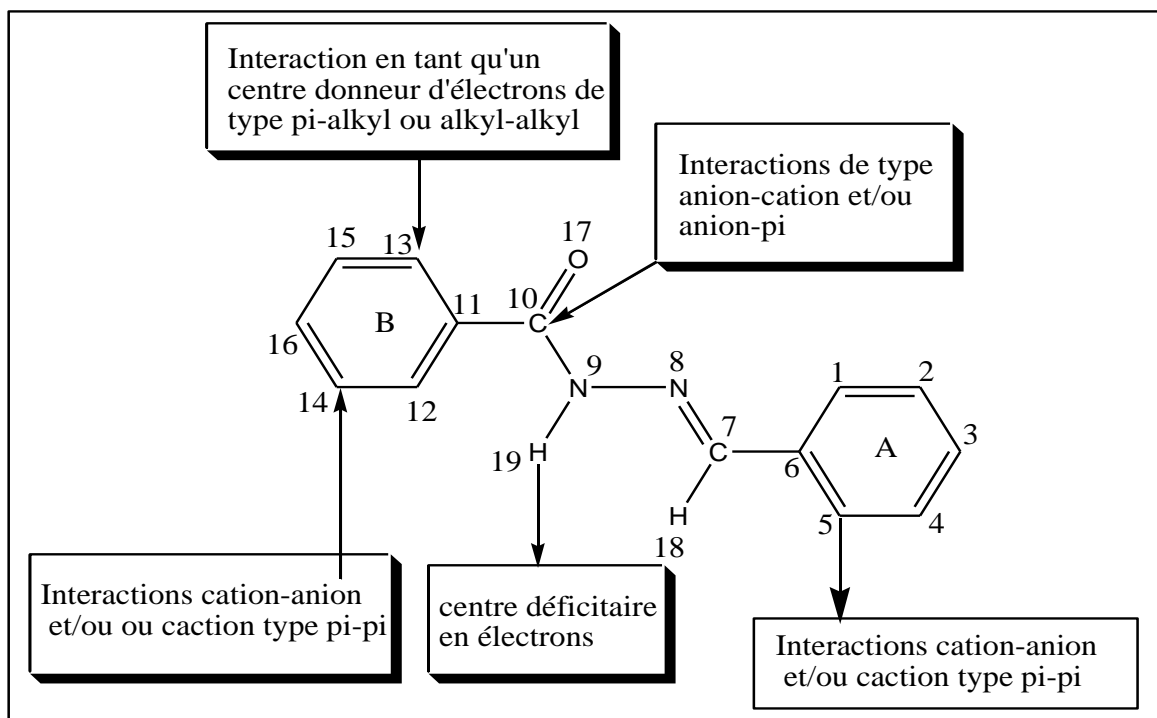
### **Paramètres statistiques des cinq indices du modèle établi**

- Les valeurs des coefficients bêta du tableau 2 montrent que l'indice le plus important dans l'activité antimicrobienne du *Bacillus Subtilis* est la charge nette  $Q_5$  de l'atome 5 et l'ordre de priorité des différents indices du modèle est le suivant :

$$Q_5 \succ Q_{10} \succ \omega_{13} \succ F_{19} (HOMO)^* \succ Q_{14}$$

- Toutes les p-value des cinq indices de réactivités atomiques locaux du tableau 2 sont inférieures à 5%. Donc tous ces indices sont statistiquement significatifs et peuvent être utilisés pour l'analyse variable par variable.

### **Pharmacophore 2D pour l'inhibition de *Bacillus subtilis***



**Figure 4 :** Pharmacophore 2D pour l'inhibition de *Bacillus subtilis*

#### 4- Conclusion et perspectives

La méthode Klopman-Peradejordi-GÓmez (KPG) utilisée, nous a conduits à un modèle de prédiction de l'activité antimicrobienne des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués. Ce modèle de prédiction montre qu'il existe une chance de 98,95% qu'il y ait une relation entre l'activité antimicrobienne des molécules de benzaldéhyde benzohydrazone parasubstitués et les cinq indices de réactivité atomiques locaux potentiels. Le pharmacophore issu de l'analyse variable par variable dudit modèle indique les différents atomes du squelette commun des dérivés de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués sur lesquels il faut greffer des bioisostères pour améliorer leur activité antimicrobienne. En exploitant ce pharmacophore 2D, quelques structures des dérivés actifs antimicrobiens de benzaldéhyde benzohydrazone para substitués ont été proposées. Ces dérivés proposés auraient une meilleure activité antimicrobienne sur *Bacillus subtilis* et permettrait donc de lutter plus efficacement contre la diarrhée, les vomissements et les intoxications alimentaires causées par *Bacillus subtilis*, une bactérie à Gram positif.

En perspectives, nous envisageons étudier la QSAR des complexes métalliques formés à partir des ligands hydrazones étudiés dans ce travail.

## 5- Bibliographie :

- [1] P. Berche, « Une histoire des microbes », *Livre*.
- [2] J. M.S et D. V, « Pratical application of QSAR technique for prediction of biological activity of selected hydrazones. », *J. Agric. Food Environ. Sci. JAFES*, vol. 73, n° 1, 2019.
- [3] J. S. Gómez-Jeria, « 45 Years of the KPG Method: A Tribute to Federico Peradejordi », *J Comput Methods Mol Des*, vol. 7, n° 1, p. 17-37, 2017.
- [4] GIRAUD Romain, « Bacillus : une bactérie auxiliaire pour la santé du gazon Par Romain GIRAUD -6 mai 2019 », 2019.
- [5] J. T. Turner, « Factors Relating to Peanut Yield Increases After Seed Treatment with *Bacillus subtilis* », *Plant Dis.*, vol. 75, n° 4, p. 347, 1991, doi: 10.1094/PD-75-0347.
- [6] H. Zhang *et al.*, « Biodegradation of triazine herbicide metribuzin by the strain *Bacillus* sp. N1 », *J. Environ. Sci. Health Part B*, vol. 49, n° 2, p. 79-86, févr. 2014, doi: 10.1080/03601234.2014.844610.
- [7] V. P. Salunkhe, I. S. Sawant, K. Banerjee, P. N. Wadkar, S. D. Sawant, et S. A. Hingmire, « Kinetics of degradation of carbendazim by *B. subtilis* strains: possibility of in situ detoxification », *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, n° 12, p. 8599-8610, déc. 2014, doi: 10.1007/s10661-014-4027-8.
- [8] E. R. El-Helow, M. E. I. Badawy, M. E. M. Mabrouk, E. A. H. Mohamed, et Y. M. El-Beshlawy, « Biodegradation of Chlorpyrifos by a Newly Isolated *Bacillus subtilis* Strain, Y242 », *Bioremediation J.*, vol. 17, n° 2, p. 113-123, avr. 2013, doi: 10.1080/10889868.2013.786019.
- [9] P. Chowdappa, S. P. Mohan Kumar, M. Jyothi Lakshmi, et K. K. Upreti, « Growth stimulation and induction of systemic resistance in tomato against early and late blight by *Bacillus subtilis* OTPB1 or *Trichoderma harzianum* OTPB3 », *Biol. Control*, vol. 65, n° 1, p. 109-117, avr. 2013, doi: 10.1016/j.biocontrol.2012.11.009.
- [10] J. Shafi, H. Tian, et M. Ji, « *Bacillus* species as versatile weapons for plant pathogens: a review », *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 31, n° 3, p. 446-459, mai 2017, doi: 10.1080/13102818.2017.1286950.
- [11] M. Ongena et P. Jacques, « *Bacillus* lipopeptides: versatile weapons for plant disease biocontrol », *Trends Microbiol.*, vol. 16, n° 3, p. 115-125, mars 2008, doi: 10.1016/j.tim.2007.12.009.
- [12] Patrick Berche, « Une histoire des microbes », *Livre*.
- [13] « Rapport d'évaluation finale de *Bacillus cereus* et de *Bacillus subtilis* », *Rapp. Can.*, août 2018.
- [14] Suman Bala, Goldie Uppal, Anu Kajal, Sunil Kamboj, et Vaibhav Sharma, « Hydrazones as Promising Lead with Diversity in Bioactivity-therapeuticPotential in Present Scenario », *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, vol. 18, n° 10, p. 65-74, 2013.
- [15] A. R. Katritzky, « Advances in Quantitative Structure Property Relationships. Volume 2 Edited by Marvin Charton (Pratt Institute) and Barbara I. Charton (St. John's University). JAI Press Inc.: Stamford, CT. 1999. xi + 257 pp. \$109.50. ISBN 0-7623-0067-1. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 8, p. 1846-1846, mars 2000, doi: 10.1021/ja995762c.
- [16] G. A. Kpotin *et al.*, « Relationship between electronic structures and antiplasmodial activities of xanthone derivatives: a 2D-QSAR approach », *Struct. Chem.*, vol. 30, n° 6, p. 2301-2310, déc. 2019, doi: 10.1007/s11224-019-01333-w.
- [17] J. S. Gomez-Jeria et J. Valdebenito-Gamboa, « A quantum-chemical analysis of the antiproliferative activity of N-3-benzimidazolephenylbisamide derivatives against MGC803, HT29, MKN45 and SW620 cancer cell lines », *Pharma Chem.*, vol. 7, n° 12, p. 103-121, 2015.
- [18] A. Robles-Navarro et J. Gómez Jeria, « A quantum-chemical analysis of the relationships between electronic structure and cytotoxicity, GyrB inhibition, DNA supercoiling inhibition and antitubercular activity of a series of quinoline-aminopiperidine hybrid analogues », *Pharma Chem.*, vol. 8, n° 1, p. 417-440, 2016.
- [19] G.-J. JS, « New set of local reactivity indices within the Hartree-Fock-Roothaan and density functional theory frameworks », *Canad Chem Trans*, vol. 1, p. 25-55, 2013.
- [20] G.-J. JS, « Modeling the drugreceptor interaction in quantum pharmacology in molecules. In Physics, Chemistry, and Biology », *J Maruani Ed. Neth. Springer*, 1989.
- [21] B.-U. C, N.-G. S, et G.-J. JS, « Model-based quantum chemical study of the uptake of some polychlorinated pollutant compounds by Zucchini subspecies. », *J Chil Chem Soc*, vol. 57, p. 1497-503, 2012.
- [22] B.-L. T et G.-J. JS, « A DFT and semiempirical model-based study of opioid receptor affinity and selectivity in a group of molecules with a morphine structural core », *Int J Med Chem*, p. 1-16, Article ID 682495, 2012.
- [23] Gómez-Jeria JS, « A DFT analysis of the inhibition of carbonic anhydrase isoforms I, II, IX and XII by a series of benzenesulfonamides and tetrafluorobenzenesulfonamides », vol. 2, p. 66, 2015.
- [24] G.-J. JS, « Tables of proposed values for the orientational parameter of the substituent I. Monoatomic, Diatomic, Triatomic, n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, O-n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, NRR', and Cycloalkanes (With a Single Ring) Substituents », *Res J Pharmac Biol Chem Sci*, vol. 7, n° 2, p. 288-94, 2016.
- [25] G. J. JS, « La Pharmacologie Quantique », *Boll Chim Farm.*, vol. 121, p. 619-25. French, 1982.

- [26] Jankulovska M.S. et Dimova V., « Pratical application of QSAR technique for prediction of biological activity of selected hydrazones », *J. Agric. Food Environ. Sci.*, vol. 73, n° 1, 2019.
- [27] Frisch MJ *et al.*, *Rega N G03 Rev E01 Gaussian Pittsburgh PA USA*, 2007.
- [28] Gómez-Jeria JS, « An empirical way to correct some drawbacks of mulliken population analysis », *J Chil Chem Soc*, vol. 54, p. 482-85, 2009.
- [29] Gómez-Jeria JS., « D-Cent-QSAR: A program to generate local atomic reactivity indices from Gaussian 03 log files », *V 10 Santiago Chile*, 2014.
- [30] « Statistica v. 8.0. 2300 East 14 th St. Tulsa, OK 74104 », *USA*, 2007 1984.

## **Groupe Thématique 5 (GT5) : Eau, Mines et Environnement**



# **Evolution des émissions de polluants liés au trafic routier dans la ville de Lomé (Togo) de 2010 à 2019**

**SONLA Hèzouwè, SABI Kokou, KORIKO Moursalou, GBEDJANGNI Kokou Eric, YAYA Bahéma, AYASSOU Koffi**

Laboratoire de Chimie Atmosphérique (LCA), Faculté Des Sciences (FDS), Université de Lomé (UL)  
Personne de contact : **SONLA Hèzouwè**, B.P. 1515, Lomé (Togo), email : [audesonlat@gmail.com](mailto:audesonlat@gmail.com)

## **Résumé :**

Le parc automobile au Togo a connu une remarquable augmentation dans les dernières décennies avec une mosaïque d'engins dont la majorité est vieille de plus de dix (10) ans. Jusqu'en 2019, le parc automobile au Togo est quasi dépendant de produits pétroliers, et par conséquent, source d'émission de polluants atmosphériques. Lomé est la capitale du Togo avec une plus forte densité du trafic routier qui impacte sensiblement la qualité de l'air. Conformément au guide EMEP/EEA air pollutant emission inventory et à la méthode COPERT, les émissions de monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et des matières particulaires (PM) sont estimées respectivement à : 2621,674 tCO ; 82,444 tNO<sub>x</sub> ; 558,778 tCOVNM et 7,241 tPM. Sur la période 2010-2019, les émissions de CO, COVNM et NO<sub>x</sub> ont globalement régressé avec des taux annuels moyens de 83,0234 ; 66,4888 ; et 0,8073 t/an respectivement alors que les PM ont connu une augmentation d'émission (0,8208 t/an).

**Mots clés :** Emissions, polluants atmosphériques, transport routier

## **Abstract:**

The automobile fleet in Togo has experienced a remarkable increase in recent decades with a mosaic of machines, the majority of which are over ten (10) years old. Until 2019, the automobile fleet in Togo is almost dependent on petroleum products, and therefore, a source of atmospheric pollutant emissions. Lomé is the capital of Togo with a higher density of road traffic which significantly impacts air quality. In accordance with the EMEP/EEA air pollutant emission inventory guide and the COPERT method, emissions of carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), non-methane volatile organic compounds (NMVOCs) and particulate matter (PM) are estimated respectively at: 2621.674 tCO; 82.444 tNO<sub>x</sub>; 558.778 tCOVNM and 7.241 tPM. Over the period 2010-2019, CO, NMVOCs and NO<sub>x</sub> emissions have globally declined with average annual rates of 83.0234; 66.4888; and 0.8073 t/year respectively, while the PM experienced an increase in emissions (0.8208 t/year).

**Key words:** Emissions, atmospheric pollutants, road transport

## **Introduction**

La pollution atmosphérique est aujourd'hui l'une des grandes sources de problème de santé publique. Elle résulte du rejet direct de composés gazeux ou sous forme de particules, nocifs pour l'homme et la biosphère, qui proviennent des diverses activités humaines, industrielles, domestiques, agricoles, des transports, des combustions diverses. La pollution atmosphérique est à l'origine de certaines maladies respiratoires comme les troubles respiratoires et cardiovasculaires. Elle provoque également des désagréments oculaires et des pluies acides et se traduit aussi par les effets des changements climatiques. Au Togo, les effets de la pollution atmosphérique sont très remarquables dans la capitale Lomé. La pollution liée au transport routier dominé par de vieux engins approvisionnés essentiellement en carburant parfois d'origine douteuse, s'illustre des fois par des fumées provenant des gaz d'échappement des engins. L'état des lieux sur la pollution atmosphérique liée au transport à Lomé n'est pas réellement connu, raison pour laquelle cette étude est conduite pour estimer les polluants chimiques pour la série temporelle 2010-2019 avec 2019 prise comme année de référence afin de ressortir des pistes de réduction.

## **Méthodologie**

### **Méthode de collecte de données**

Les données collectées sont relatives aux paramètres météorologiques et aux paramètres caractéristiques du transport routier à Lomé : Températures minimales ; Températures maximales ; humidité ; débit moyen de véhicules ; proportion des poids lourds ; profils de vitesse de chaque véhicule ; parc roulant de l'année et autres paramètres (Aumont, 2012). Les paramètres météorologiques ont été fournis par le Service Météo de Lomé et les données sur la consommation des carburants sont celles de la Direction générale des transports à Lomé. Les données sur le transport collectées à l'INSEED (Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques) et à la direction générale des transports sont d'ordre national. Celles de Lomé ont été calculées par des hypothèses basées sur le jugement des experts. Ainsi le jugement des experts estime le nombre de véhicules et de motos à 70% par rapport au nombre total de ces engins sur le plan national. Ce pourcentage du nombre de véhicules et de motos est aussi affecté au calcul des autres paramètres du trafic routier à Lomé comme le calcul des distances parcourues, la quantité de carburants consommée par les engins dans la ville.

### Méthode d'estimation

L'analyse de l'évolution des émissions de substances chimiques en lien avec le transport routier circonscrit à Lomé, a été menée conformément aux orientations fournies dans le guide EMEP/EEA air pollutant emission inventory (EMEP/EEA, 2020) et à la méthode COPERT. Les données d'entrées nécessaires compilées pour l'estimation des émissions proviennent des institutions nationales et couvrent la série temporelle 2010-2019. Elles ont été désagrégées sur la base du jugement d'experts pour respecter la zone d'étude limitée à la ville de Lomé. Les calculs ont été effectués au logiciel COPERT Version V avec 2019 choisie comme année de base pour l'interprétation des résultats. Les estimations des émissions de polluants sont basées sur l'équation fondamentale qui combine les données d'activité aux facteurs d'émission :

$$E_i = \sum_j (\sum_m (FC_{j,m} \times EF_{i,j,m}))$$

Où :

$E_i$  = Emission de polluant  $i$  [g],

$FC_{j,m}$  = Consommation de carburant du véhicule de catégorie  $j$  utilisant du carburant  $m$  [kg],

$EF_{i,j,m}$  = Facteur d'émission spécifique à la consommation de carburant du polluant  $i$  pour le véhicule de catégorie  $j$  et carburant  $m$  [g/kg].

## Résultats et discussion

### Résultats

Les polluants considérés comme sources de la mauvaise qualité de l'air sont : le CO, les NOx, les COVNM et les PM. Leurs estimations pour le compte de l'année 2019 et la tendance de la série temporelle 2010 à 2019 sont respectivement compilées dans les Tableaux (1et 2).

Tableau 1: Emissions de polluants dans la ville de Lomé en 2019

Polluants (t)	Carburants	VP	VUL	PL	BUS	Motos	TOTAL
CO	Essence	111,28	24,93	-	-	2476,51	2612,73
	Diésel	3,13	1,76	2,34	1,69	-	8,93
CO <sub>2</sub>	Essence	44309,72	5884,14	-	-	42766,78	92960,64
	Diésel	8902,21	1192,82	2236,58	1461,92	-	13793,53
NO	Essence	9,5	1	-	-	9,4	19,9
	Diésel	15,9	1,9	11,3	7,8	-	36,9
NO <sub>2</sub>	Essence	0,29	0,029	-	-	0,38	0,712
	Diésel	19,47	2,38	1,84	1,26	-	24,96
NOX	Essence	9,75	0,99	-	-	9,748	20,49
	Diésel	35,4	4,33	13,15	9,07	-	61,94
COVNM	Essence	3,03	0,18	-	-	554,78	557,99
	Diésel	0,43	0,14	0,11	0,08	-	0,78
PM	Essence	0,32	0,03	-	-	4,84	5,19
	Diésel	1,75	0,18	0,11	0,07	-	2,05

**Tableau 2:** Tendence des émissions de polluants de 2010 à 2019

Polluant (t)	CO	CO <sub>2</sub>	NOX	COVNM <sub>s</sub>	PM
2010	3451,91	109876,91	90,52	747,33	7,67
2011	3828,45	146435,02	170,84	819,71	11,21
2012	3946,4	147275,03	156,3	847,67	10,57
2013	3788,76	143953,04	129,69	810,5	10,16
2014	4612,99	120446,98	176,41	990,48	12,29
2015	5920,39	214239,2	158,98	1270,41	15,45
2016	4162,95	177356,19	135,98	879,91	11,78
2017	3816,72	175680,04	145,26	800,17	11,26
2018	3996,82	187073,77	155,94	836,84	11,91
2019	2621,67	106754,17	82,44	558,78	7,24

### Discussion des résultats

L'analyse des résultats montre que les principaux polluants émis par le trafic routier dans la ville de Lomé sont : le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils non méthaniques ; les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les matières particulaires (PM).

Les 72% d'émissions de polluants liés au transport routier à Lomé proviennent des engins consommant l'essence, ce qui s'explique par leur nombre très élevé par rapport aux engins consommant le diesel.

Les engins diesel émettent plus les oxydes d'azote (61,95 tonne/an) tandis que les engins essence génèrent plus le monoxyde carbone (2612,74 tonne/an). Ce phénomène peut dépendre des caractéristiques des moteurs, du type de carburant et de la nature de la combustion. En effet dans les conditions optimales, la combustion dans le moteur automobile produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

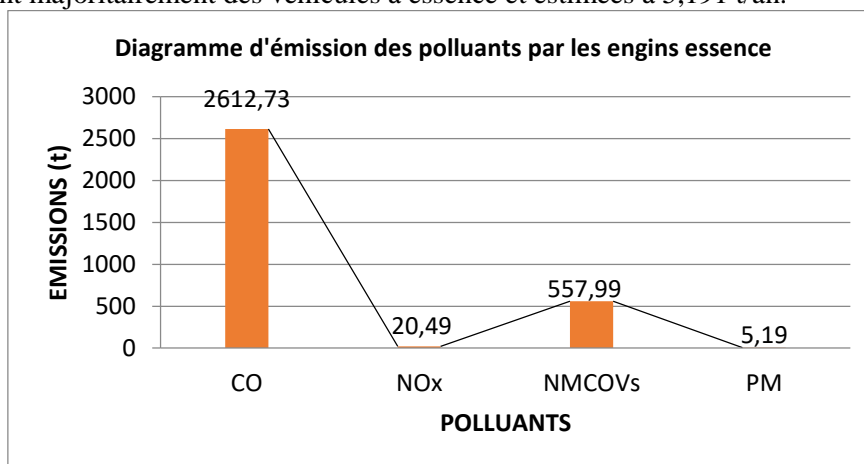
Pour le compte de l'année 2019, dans la ville de Lomé, les quantités de polluants émis et leurs sources sont les suivantes :

CO : majoritairement émis par les VP, les VUL et les motos et estimé à 2612,739 t/an,

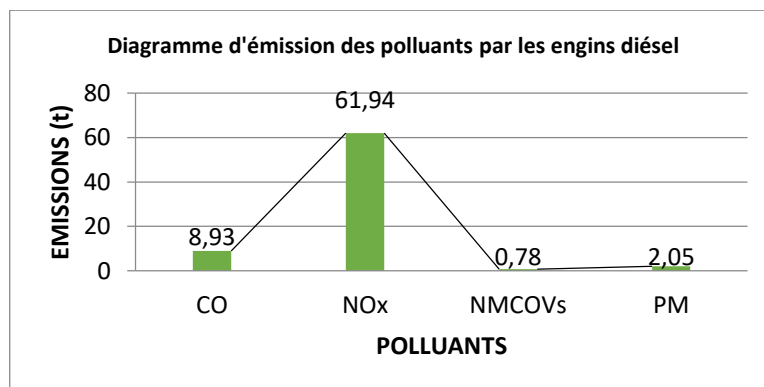
COVNM : émis en grande partie par les véhicules à essence et évalué à 557,997 t/an,

Oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) : majoritairement émis par les véhicules diesel évaluée à 61,949 t/an, et

PM : provenant majoritairement des véhicules à essence et estimées à 5,191 t/an.

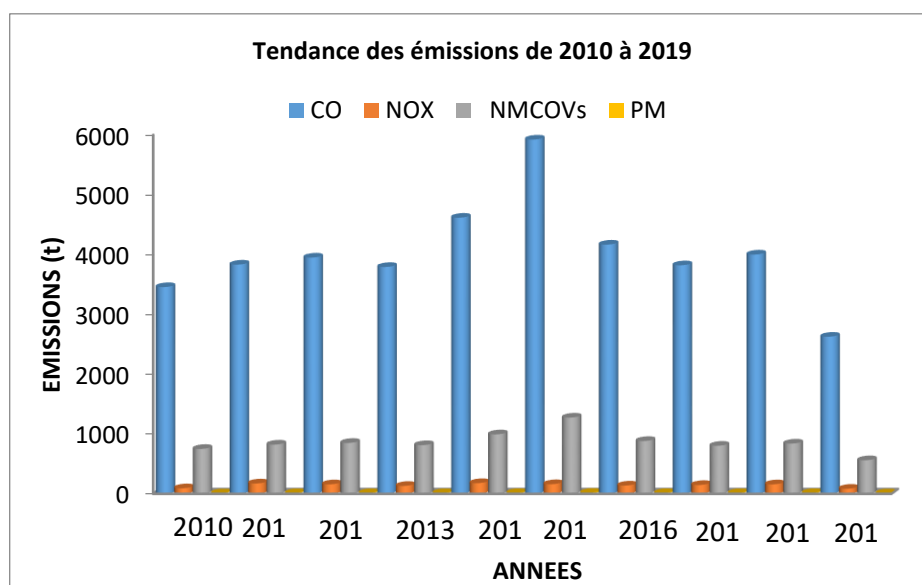


**Figure 1:** Diagramme des polluants émis par les engins essence



**Figure 2: Diagramme d'émission des polluants par les engins diesel**

Les tendances montrent d'une part les régressions des émissions en CO, COVNM, NO<sub>x</sub> et d'autre part l'augmentation des émissions en CO<sub>2</sub> et PM. Les émissions de l'année 2015 dominent la tendance (Figure 3). Cette année a connu un nombre d'engins vétuste plus élevé que les autres années. En termes de quantité d'émissions des quatre polluants chimiques considérés, le CO est le polluant le plus émis de la série temporelle suivis des COVNM, NO<sub>x</sub> et les PM. Les émissions du CO ont varié en deux séries avec une progression de 2010 à 2015 avant la régression de 2016 à 2019. La régression domine la variation, ainsi les émissions ont diminué de 83,0234t/an. La variation des émissions en COVNM présente les caractéristiques semblables à ceux de CO avec une régression de 66,4888t/an. Les émissions des oxydes d'azote ont varié en dents de scie en régressant de 0,8073t/an. Contrairement aux polluants précédents la variation des émissions de PM a connu une progression avec une augmentation de 0,8208t/an. La tendance des émissions de polluants chimiques par le transport routier dans la ville de Lomé de 2010 à 2019 est représentée par la Figure 5. Globalement, le pic des émissions est obtenu en 2015 avec une baisse relative jusqu'en 2019. Cette baisse peut s'expliquer par le changement de mode de transport. On pourrait dire que le parc automobile très vétuste connaît de mieux en mieux d'amélioration avec la réflexion des routes et la mise à exécution des mesures et lois régissant l'état des engins au Togo et particulièrement à Lomé. Il est quasi-difficile de justifier les fluctuations des émissions de polluants à Lomé avec les objectifs fixés pour cette étude. D'autres études plus approfondies permettront par la suite d'apporter d'éléments de réponse.



**Figure 3: Tendances des émissions de polluants de 2010 à 2019**

Pour mieux caractériser la pollution du trafic routier à Lomé, une étude comparative des émissions a été effectuée avec la norme euro4 (tableau3) suivant la directive des travaux précédentes (Inchaouh, 2016). Les résultats présentés dans le tableau3 indiquent que les émissions des véhicules particuliers sont en dessous du seuil de la norme euro4 par contre les émissions des matières particulaires par ces engins dépassent leur seuil, conséquence de leur vétusté ainsi que de leur activité moyenne élevée. Ces émissions ont des impacts chimiques atmosphériques qui provoquent des effets sur l'homme et sur l'environnement. Les polluants émis dans la ville de Lomé peuvent générer d'autres polluants appelés polluants secondaires comme l'ozone, les peroxyacétonitrates plus dangereux par le phénomène photochimique. Les réactions physico-chimiques entre composants chimiques (polluants primaires et autres constituants de l'atmosphère) sont régies par les conditions météorologiques.

**Tableau 3: Comparaison d'émission des principaux polluants avec la norme euro4**

Carburants	Polluants	CO		NO <sub>x</sub>		COVNM <sub>s</sub>		PM	
		norme	résultat	norme	résultat	norme	résultat	norme	résultat
Essence	VP (g/km)	1	0,439	0,08	0,038	0,1	0,0119	-	0,00128
	VP (g/km)	0,5	0,049	0,25	0,55	-	0,0017	0,025	0,0276
Diésel	PL (g/KWh)	1,5	0,015	3,5	0,083	0,46	0,0007	0,02	0,0006
							1	8	

## Conclusion

Dans cette étude, il ressort que le trafic routier à Lomé contribue à la pollution de l'air avec l'émission des polluants comme les oxydes de carbone, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils non méthaniques et des matières particulaires par les engins automobiles circulant cette ville. Les quantités d'émission de polluants en 2019 ont été de 2621,674 t pour le CO; 82,444 t pour les NO<sub>x</sub>; 558,778 t pour les COVNM<sub>s</sub>; 7,241 t pour les PM. La tendance des émissions indique relativement une régression de 2010 à 2019 des quantités de CO (83,0234 t/an), de COVNM (66,4888 /an), des NO<sub>x</sub> (0,8073t/an) et une augmentation d'émission des PM (0,8208 t/an). Bien que la pollution de l'air par le transport routier à Lomé soit en dessous de la norme, il faudra dès lors prendre des dispositions afin d'éviter les problèmes sanitaires et environnementaux. Pour mieux cerner la contribution du transport routier aux émissions de polluants atmosphériques, les prochaines études devront aborder la caractérisation physico-chimique des types de carburants consommés et des gaz d'échappement émis directement par les engins au cours de la circulation et de la détermination du nombre réel d'engins par catégorie ainsi que la caractérisation du parc automobile.

## Bibliographie

- [1] (2013). MCA-Togo Document de stratégie nationale de promotion de la participation du secteur privé dans les projets d'infrastructures au Togo. Lomé: MCA-Togo.
- [2] Aumont, B. O.-E. (2012). Aumont, Bernard, Modélisation de la qualité de l'air: Évaluation des paramétrisations chimiques et météorologiques . 167.
- [3] Dahrouchl, Z. (2018). Utilisation du logiciel copert dans la détermination des polluants atmosphériques générés par le parc automobile de la ville de Tanger. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 1-8.
- [4] EMEP/EEA. ( 2020). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019.
- [5] EMISIA. (s.d.). *COPERT/EMISIA*. Consulté le Avri 10, 2020, sur Google: <https://www.emisia.com>
- [6] France, E. (2018). Expert technique international auprès de la ville chargé du renforcement capacités institutionnelles, administratives et finances. Agence France d'expertise technique internationale.
- [7] Inchaouh, M. M. (2016). Transport urbain et pollution atmosphérique dans la région du Grand Casablanca : quote-part des grands taxis.
- [8] MIURA, K. (2013). Projet d'étude sur le développement du corridor logistique du Togo en republique Togolaise (rapport final).
- [9] NGUYEN, Q.-N. (2014, Decembre 16). Articulation temporelle des mobilités individuelles et impact CO2 dans les différents espaces résidentiels en France. Paris, université Paris, France.Serge LEPELTIER. (2002). Rapport d'information(environnement).

# Présence de pesticides dans les sols agricoles du bassin versant de Sinani (94 km<sup>2</sup>, région de Sikasso, Mali)

Amadou M<sup>\*1</sup>, Amadou F<sup>1</sup>, Souleymane D<sup>1</sup>, Ibrahima M D<sup>2</sup>, Habi S<sup>2</sup>, Amakon D<sup>3</sup>, Hamadoun B M<sup>3</sup>, Keletigui D<sup>1</sup>, Aboudou D<sup>4</sup>, Hady D<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), BPE 423 Bamako, Mali

<sup>2</sup> Institut Polytechnique Rural de Formation et de Recherche Appliquée (IPR/IFRA), BP 06 Koulikoro, Mali

<sup>3</sup> École Nationale d'Ingénieur Abderhamame Baba TOURÉ, BP 242 Bamako, Mali

<sup>4</sup> Institut des Sciences Appliquées, Bamako, Mali

<sup>5</sup> Institut Supérieur de Formation et de Recherche Appliquée (ISFRA, Mali).

\* Auteur de toutes correspondances : [amaigaml2003@yahoo.fr](mailto:amaigaml2003@yahoo.fr)

## Résumé :

La contamination des sols agricoles du bassin versant de Sinani (94 km<sup>2</sup>, Sikasso, Mali) par l'usage de pesticides dans la production cotonnière a été étudiée de 2018 à 2021. Avant chaque campagne cotonnière, des enquêtes ont été conduites auprès des cotonculteurs pour recenser les pesticides fréquemment utilisés à l'échelle dudit bassin versant. De même, l'ensemble des champs de coton a été suivi et échantillonné. Après chaque campagne cotonnière, des échantillons de sol ont été prélevés à l'horizon 0-20cm. Les analyses chromatographiques de ces derniers ont montré la présence de différents types de résidus de pesticides. Cette contamination semble être due aux multiples usages ancien et/ou récent de pesticides organochlorés et organophosphorés lors des campagnes cotonnières. D'une manière générale, les principaux contaminants déterminés sont pp'DDT (< 0,1 à 1,66 µg/kg), pp'DDE (< 0,1 à 0,21 µg/kg), dieldrine (< 0,1 à 3,0 µg/kg), endrine (< 0,1 à 7,51 µg/kg) et profenofos (< 0,1 à 0,48 µg/kg).

**Mots-clés :** sols agricoles ; pesticides organochlorés et organophosphorés ; bassin versant de Sinani ; Mali.

## Abstract:

The contamination of agricultural soils in the Sinani watershed (94 km<sup>2</sup>, Sikasso, Mali) by the use of pesticides in cotton production was studied from 2018 to 2021. Before each cotton campaign, surveys were carried out among cotton growers to identify the pesticides frequently used at the scale of the watershed. Similarly, all the cotton fields were monitored and sampled. After each cotton campaign, soil samples were taken at the horizon 0-20cm. Chromatographic analyzes of these showed the occurrence of different types of pesticide residues. This contamination seems to be due to old and/or recent uses of organochlorine and organophosphorus pesticides during cotton campaigns. In general, the main contaminants determined are pp'DDT (< 0.1 to 1.66 µg/kg), pp'DDE (< 0.1 to 0.21 µg/kg), dieldrin (< 0.1 to 3.0 µg/kg), endrin (< 0.1 to 7.51 µg/kg) and profenofos (< 0.1 to 0.48 µg/kg).

**Keywords:** agricultural soils; organochlorine and organophosphorus pesticides; watershed of Sinani; Mali.

## 1. Introduction

Au Mali, l'essor économique est principalement basé sur certaines cultures de rente comme le coton qui procure de nos jours plus de 65% des recettes à l'exportation [1]. Le développement de cette culture a toujours nécessité une forte extension de surfaces agricoles et aussi de l'usage intensif d'intrants chimiques notamment les pesticides. En Afrique subsaharienne, en particulier au Mali, les pesticides sont fréquemment utilisés en zones cotonnières [2]. Dans un contexte de climat sahélien en général, l'usage intensif de ces produits chimiques est lié aux conditions climatiques qui favorisent la prolifération de différents types d'insectes. Au Mali, 80% des pesticides utilisés sont des insecticides. Toutefois, l'usage de tels produits chimiques n'est pas sans conséquences sur la santé des utilisateurs ni sur le milieu environnant [3]. En effet, des études ont révélé la présence de résidus de pesticides dans des sols agricoles, sédiments, eaux de surface et souterraines au Burkina Faso [4], au Sénégal [5], en Côte d'Ivoire [6] et au Mali [7 ; 8]. Des études similaires ont également affirmé une contamination de sols agricoles par les résidus du pesticides endosulfan et ses métabolites dans certains pays africains comme le Togo [9], le Benin [10], le Burkina Faso [11] et la Tanzania [12]. Au Mali, la contamination de sols agricoles en zone cotonnière par le β-endosulfan (métabolite de l'endosulfan) a été mesurée à 65% pour une teneur maximale de 37 µg.kg<sup>-1</sup> [7]. Pareille situation a été aussi signalée dans les études conduites par [13] dans le bassin versant agricole de Korokoro (région de Koulikoro, Mali) où les recherches ont montré une contamination des sols agricoles dudit bassin versant par des pesticides

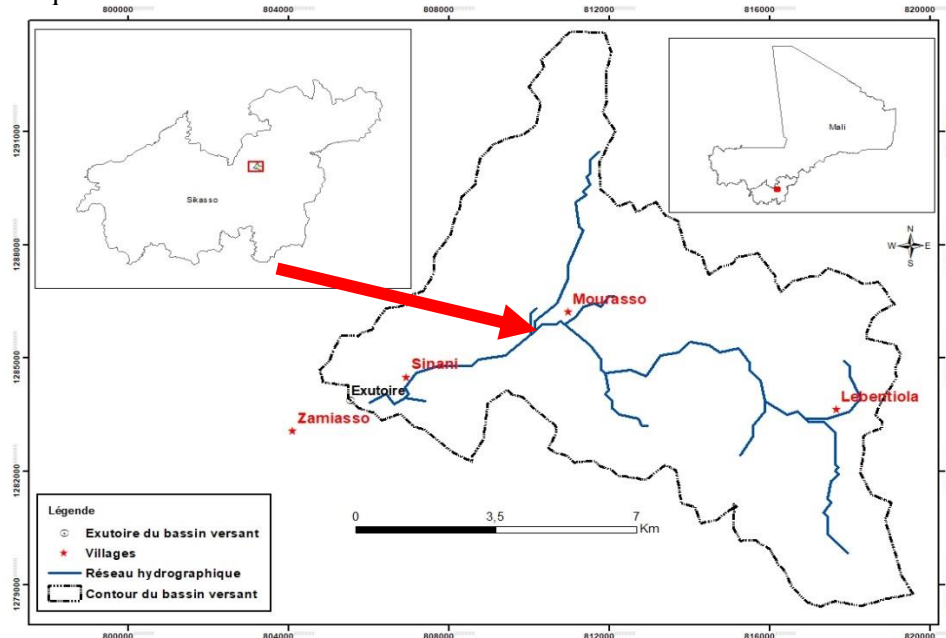
organochlorés (DDT et métabolites, endosulfan etc.) et pyréthrinoïdes (cyperméthrine). Selon cette même étude, la majorité des eaux de consommation (celles des puits domestiques) dudit bassin versant a été contaminée par l'usage ancien et/ou récent de pesticides organochlorés pendant la production cotonnière.

Au Mali, les études sur la contamination de l'air, des eaux et des sols agricoles par l'usage de pesticides sont peu connues. Il est donc d'une grande nécessité d'entamer avec efficacité des recherches scientifiques plus poussées dans ces différents milieux respectifs. Ce présente étude s'inscrit dans ce cadre et vise à organiser annuellement au sein du bassin versant de Sinani (région de Sikasso) des enquêtes auprès de l'ensemble des cotonculteurs, des campagnes d'échantillonnage dans les ressources hydriques et champs de coton. Ceci, afin de mettre en évidence l'impact de l'usage de pesticides en zones cotonnières sur la qualité des différents milieux dudit bassin versant.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Localisation de la zone d'étude

Le bassin versant agricole de Sinani (94 km<sup>2</sup>) est situé dans la partie Ouest du Cercle de Sikasso (Mali) à environ 68 km de cette ville. Il est principalement situé dans la commune de Kofan dont le chef-lieu est Kafana (sous-préfecture de N'Kourala). Il regroupe 4 villages ou hameaux de culture qui sont Zamiasso, Sinani, Mourasso et Lebentiola (Fig. 1). Depuis plusieurs décennies, la mécanisation agricole est bien affichée dans ces villages ou hameaux de culture avec l'intervention de la Compagnie Malienne du Développement de Textiles (CMDT) pour intensifier le développement de la culture cotonnière dans une rotation coton-céréales (maïs, mil, sorgho). Toutefois, l'essor de la culture cotonnière est essentiellement basé sur l'usage intensif d'intrants chimiques notamment les pesticides qui ne sont pas souvent sans conséquences sur la santé des cotonculteurs, la qualité des ressources hydriques et les sols agricoles dudit bassin versant. Le choix de ce petit bassin versant dans cette étude s'inscrit dans ce cadre et il vise essentiellement le suivi annuel des différents cotonculteurs pendant les différentes campagnes cotonnières. Ceci, afin de déterminer les pesticides fréquemment utilisés et leur impact sur la qualité physico-chimiques des sols dudit bassin versant.



### 2.2 Identification des pesticides utilisés dans le bassin versant de Sinani

Dans le but d'étudier la contamination des sols agricoles du bassin versant de Sinani, nous avons procédé annuellement à l'identification des pesticides qui sont réellement utilisés pendant chaque campagne cotonnière à l'échelle dudit bassin versant. Pour cela, de 2018 à 2021, des enquêtes ont été toujours conduites auprès des principaux cotonculteurs de chacun des 4 villages (Zamiasso, Sinani, Mourasso et Lebentiola) du bassin versant

de Sinani. De plus, elles ont été échelonnées avant, pendant et après chaque campagne agricole. Afin de faciliter le bon déroulement de ces enquêtes et aussi obtenir le maximum d'informations pour constituer une solide base de données, au sein de chacun des 4 villages visités, les cotonculteurs ont été conviés en réunion dans la concession de chaque chef de village respectif. Ainsi, notre questionnaire a été adressé à l'ensemble des personnes qui ont pu participer à chacune des réunions organisées. Par exemple, la figure 2 ci-dessous illustre les séries d'entretiens réalisés dans chacun des 4 villages visités lors de nos différentes enquêtes au sein dudit bassin versant. D'une manière générale, ces différentes enquêtes ont permis de lister les formulations de pesticides, les doses, les fréquences de traitements phytosanitaires, les périodes d'application, les sources d'approvisionnement des paysans en pesticides etc. Par la suite, les données issues de ces enquêtes ont été complétées auprès de la Compagnie Malienne de Développement de Textiles (CMDT) du secteur de Niéna (région de Sikasso).

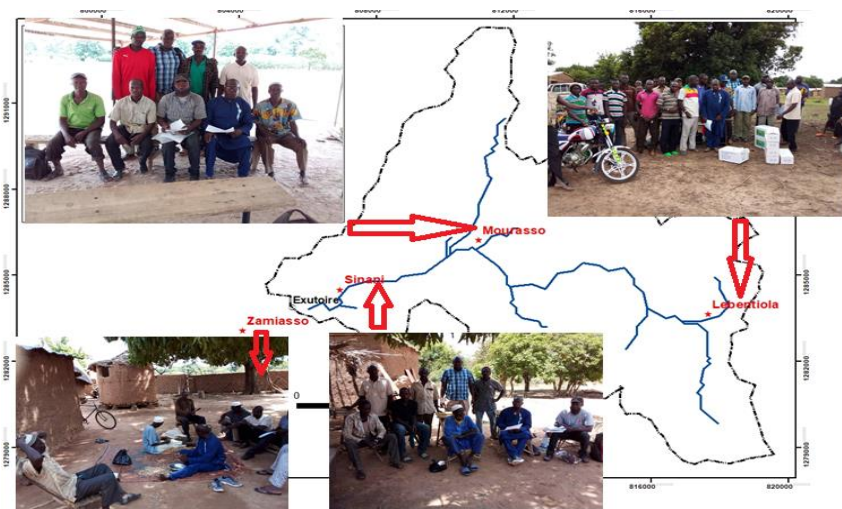


Figure 2 : Localisation des villages enquêtés sur la carte du bassin versant de Sinani (mission, 06-10 juin 2021).

### 2.3 Campagne de prélèvement d'échantillons de sol dans le bassin versant de Sinani

Dans le bassin versant de Sinani, après l'application complète des pesticides sur les cotonniers, l'ensemble des champs de coton recensés et géoréférencés lors de nos différentes enquêtes au sein de chacun des 4 villages dudit bassin versant a été échantillonné. Ceci, afin d'étudier l'impact de l'usage des pesticides dans la production du coton sur la qualité physico-chimique des sols agricoles dudit bassin versant. D'une manière générale, dans chaque camp de coton visité, les prélèvements d'échantillons de sol ont été réalisés manuellement au moyen d'une tarière à l'horizon 0-20cm. Par exemple, la figure 3 est un exemple de prélèvements d'échantillons de sol dans des champs de coton après usage de pesticides sur les cotonniers.



Figure 3 : Prélèvement d'échantillons de sol à l'horizon 0-20cm dans des champs de coton après usage de pesticides (mission du 3-7 octobre 2021).

Afin d'obtenir des échantillons représentatifs dans chaque champ de coton, suivant le sens d'écoulement superficiel de l'eau, les échantillons de sol ont été prélevés sur les sillons, entre sillons, au pied des cotonniers, entre pieds de cotonniers distants de 50 à 100m etc. Chaque composite de sol ainsi réalisé est automatiquement étiqueté ou codé avec les premières lettres du prénom et nom du propriétaire du champ de coton suivi de la première lettre du nom du village correspondant, et aussi du mois dans lequel



le prélèvement s'est effectué et des deux derniers chiffres de l'année en cours (exemple **PNZC1021** avec **P** = Prénom, **N** = Nom, **Z** = Zamiasso (nom du village), **C** = champ de Coton, **10** = mois d'octobre et **21** = l'année 2021). À titre illustratif, la figure 4 ci-dessous présente quelques champs de coton dans lesquels les prélèvements d'échantillons de sol ont été effectués à l'échelle du bassin versant de Sinani.

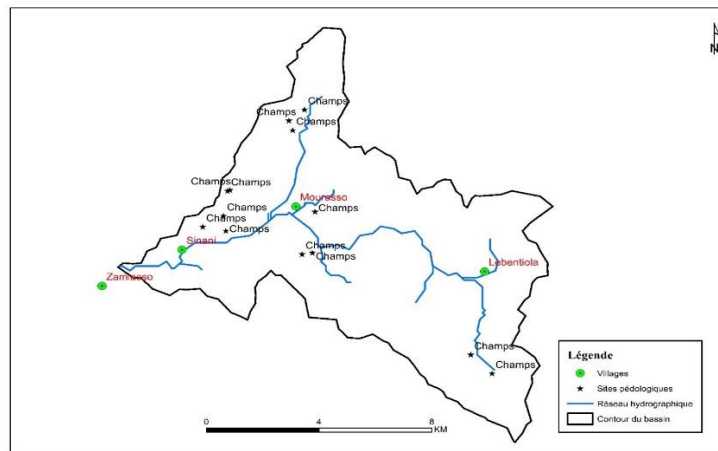


Figure 4: champs de coton dans lesquels les prélèvements d'échantillons de sol ont été effectués au sein du bassin versant de Sinani (03-07 octobre 2021).

## 2.4 Analyses physico-chimiques des sols

L'ensemble des 47 échantillons de sols collectés dans cette présente étude a été soumis à des analyses physico-chimiques.

D'une manière générale, les échantillons de sol ont été soumis à des analyses granulométriques suivant la méthode internationale de Robinson dont le principe est basé sur la loi de Stocke. Cinq (05) fractions ont été recherchées pendant l'application de cette méthode : Argile (< 2 µm), limon fin (2-20 µm), limon grossier (20-50 µm), sable fin (50 à 200 µm) et sable grossier (200 µm à 2 mm). Le degré d'acidité (pH et pHKCl) a été aussi mesuré dans l'ensemble des échantillons de sols par la méthode électrométrique au pH-mètre (Hach SENSION 156). De même, la teneur en carbone organique (CO) de ces échantillons de sol a été aussi déterminée par la méthode analytique modifiée d'ANNE (1945). Et aussi, les teneurs en phosphore assimilable et en azote total (N total), ont été également mesurées avec l'analyseur, P-MANIFOLD BRAY après minéralisation de tous les échantillons de sols. La technique analytique utilisée est la méthode Kjeldahl. Les bases échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ont été également mesurées dans ces mêmes échantillons de sol au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

## 2.5 Extraction des résidus de pesticides dans les échantillons de sol

Après séchage complète à la température du laboratoire, tous les quarante-sept (47) échantillons de sol collectés dans le bassin versant de Sinani ont été concassés avec une spatule puis tamisés avec un tamis d'un millimètre de diamètre. Après, cinq (5) grammes de chaque échantillon ont été pesés et ajoutés dans des tubes ambrés à centrifugation de 50 mL suivi de l'ajout de 15 mL du solvant binaire acétone/hexane (50 :50, v/v) dans chaque tube. Ensuite, tous les tubes ont été aussitôt mixés au vortex puis centrifugés à 2500 tours pendant 5 mn. Dans chaque tube, le surnageant a été transvasé à l'aide d'une pipette pasteur dans un tube ambré en verre de 40 mL. Cette opération a été répétée deux fois. La troisième fois a été réalisée avec 5 mL d'hexane dans chaque tube. Ensuite, tous les extraits recueillis ont été concentrés sur un évaporateur rotatif (Büchi Rotavapor) à 1 mL puis purifiés sur des cartouches purifiées au préalable avec 10 mL hexane/acétate d'éthyle (80 :20, v/v). Le dépôt immédiat de chaque extrait concentré dans chaque cartouche a été réalisé suivi du rinçage de chaque tube avec 100 µL d'hexane au moyen d'une micropipette (Piperman, Gilson). Par la suite, chaque extrait a été élué avec 10 mL d'hexane/acétate d'éthyle (80 :20), v/v) dans chaque cartouche. Les éluas ont été récupérés dans des tubes ambrés en verre de 15 mL et reconcentrés à nouveau sur le même évaporateur rotatif à 0,5 mL puis transvasés dans des vials et complétés à 1 mL avec de l'hexane. Enfin, ces extraits ont été analysés

avec un chromatographe en phase gazeuse (Agilent Technologies 5977 MSD) associé à un spectromètre de masse (5975C inert XL MSD).

## 2.6 Analyses chromatographiques des échantillons de sol

Les échantillons de sols ont été analysés avec un chromatographe en phase gazeuse (Agilent Technologies 5977 MSD) associé à un spectromètre de masse (5975C inert XL MSD) avec détecteur d'ionisation à impact électronique (EI), d'énergie d'activation, 70 eV et opérant en mode sélectif d'ions (SIM). La colonne capillaire utilisée dans l'analyse des pesticides est du type HP-5 (MS UI) de longueur 30m, de diamètre intérieur 0,250mm et 0,25µm d'épaisseur du film. Le gaz vecteur est l'hélium (He), de haute pureté (99,99%) dont le débit a été fixé à 1 mL/mn. L'injection a été réalisée en mode Splitless avec 1µL comme volume d'injection pour chaque échantillon. La température du four a été programmée comme suit, une température initiale de 100°C pendant 3 mn, puis de 100°C à 200 °C avec une montée de 20°C.mn<sup>-1</sup>, à 200°C pendant 1 mn, puis de 200°C à 250°C à 4°C. mn<sup>-1</sup>, puis de 250°C à 280°C à 8°C. mn<sup>-1</sup> et à 280°C pendant 5 mn.

Au niveau du spectromètre de masse, les températures de la source quadripolaire ont été fixées respectivement à 230°C et 150°C. Le délai du solvant a été fixé à 5 mn. Les pesticides analysés ont été identifiés dans les échantillons par comparaison de leurs temps de rétention à ceux des standards de pesticides utilisés et ils ont été aussi quantifiés par méthode d'étalonnage externe. La linéarité a été également étudiée avec 11 standards de pesticide utilisés dans cette présente étude. Avec chaque standard de pesticide, la linéarité a été testée avec cinq (05) concentrations différentes (1µg/L ; 10 µg/L ; 20 µg/L ; 50µg/L et 100µg/L) obtenues suite à des dilutions de la solution mère du standard du pesticide correspondant. D'une manière générale, les coefficients de linéarité obtenus avoisinent l'unité ( $0,993519 < R^2 > 0,999745$ ).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Les pesticides utilisés dans le bassin versant de Sinani

Les résultats obtenus des différentes enquêtes conduites auprès des agriculteurs du bassin versant de Sinani ont montré que plusieurs formulations de pesticides sont utilisées pendant les campagnes cotonnières. Au total, 27 pesticides ont été recensés dont 2 non pu être identifiés sur les listes de la Compagnie Malienne de Développement de Textiles (CMDT) (tableau 1). À l'échelle dudit bassin versant, les 25 formulations de pesticides sont constituées de quatorze (14) herbicides et onze (11) insecticides. D'une manière générale, 50% des herbicides ne sont pas fournis par la CMDT c'est-à-dire que certains agriculteurs vont s'approvisionner dans le secteur informel alors que 90,9% des insecticides utilisés dans la production cotonnière sont fournis par la CMDT. Ces résultats mettent en évidence une diversité dans les sources d'approvisionnement des cotonculteurs dudit bassin versant en pesticides. Par conséquent, les pesticides utilisés ne sont pas toujours ceux qui sont autorisés dans la production cotonnière par le Comité Sahélien de Pesticides ni par la Compagnie Malienne de Développement de Textiles. L'ensemble des formulations de pesticides recensées auprès des agriculteurs du bassin versant de Sinani est présenté dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Formulations de pesticides recensées auprès des agriculteurs du bassin versant de Sinani (03-07 octobre 2021).

Spécialités Commerciales	Types de produits	Matières actives	Famille chimique
Pendaf 500 EC	Herbicide	Pendiméthaline (500 g/L)	Dinitroaniline
Super Gallant	Herbicide	Haloxypop-P methyl (104 g/L)	Aryloxyphenoxypropionate
<b>Glyphotex</b>	Herbicide	Glyphosate (480 g/L)	Phosphonoglycine
Kalach 360 SL	Herbicide	Glyphosate (360 g/L)	Phosphonoglycine
		Fluométuron (250 g/L)	Phenylurée

Fluoralm P 500 SC	Herbicide	Prométhryne (250 g/L)	Triazine
Meprodaf	Herbicide	Métolachlore (380 g/L)	Chloroacétamide
		Prométryne (130 g/L)	Triazine
Stomp 455 CS	Herbicide	Pendimethaline (455 g/L)	Dinitroaniline
Befago 11 OD	Herbicide	Trifloxysulfuron sodium (11g/L)	Sulfonylurea
Douna 108 EC	Herbicide	Haloxyfop R methyl Ether (108g/L)	Aryloxyphenoxypropionate
Niconet 40 SC	Herbicide	Nicosulfuron (40 g/L)	Sulfonylurea
Benfor Fene Pix 5% SL	Herbicide (regulateur de croissance)	Chlorure de mepiquat (50 g/L)	Composé d'ammonium quaternaire
Glypho Moultazan	Herbicide	Glyphosate (480g/L)	Organophosphate
Acecool	Herbicide	Acétochlor (250g/L)	Chloroacetamide
		Promethryne (250g/L)	Triazine
Prodas	Herbicide	Glyphosate (360g/L)	Organophosphate
Emir Fort 104 EC	Insecticide	Acétamipride (32 g/L)	Néonicotinoïde
		Cyperméthryne (72 g/L)	Pyréthroïde
Conquest C 176 EC	Insecticide	Acétamipride (32 g/L)	Néonicotinoïde
		Cyperméthryne (144 g/L)	Pyréthroïde
Emapride 56 EC	Biopesticide (insecticide, acaricide et bactericide)	Acétamipride (32 g/L)	Néonicotinoïde
		Emamectine benzoate (24 g/L)	Micro-organisme
Calife 500 EC	Insecticide	Profénofos (500 g/L)	Organophosphoré
Lambda Super 2,5 EC	Insecticide	Lambda cyhalothrine (25g/L)	Pyréthroïde
Calfos 500 EC	Insecticide	Profénofos (500 g/L)	Organophosphoré
Indoxan	Insecticide	Indoxacarb (50g/L)	Oxadiazine
Tangana 104 EC	Insecticide	Cyperméthrine (72g/L)	Pyréthroïde
		Acétamipride (32g/L)	Néonicotinoïde
Califan extra 152 EC	Insecticide	Bifentherine (120g/L)	Pyrethroïde
		Acétamipride (32g/L)	Néonicotinoïde
Attaquant C 344 SE	Insecticide	Cyperméthryne (144 g/L)	Pyréthroïde
		Imidaclopride (200 g/L)	Néonicotinoïde
Nomolt 150 SC	Insecticide	Teflubenzuron (150 g/L)	Benzoylurée

“Cytone”	ND	-	-
“Alkole”	ND	-	-

ND = Non Déterminer dans la liste des pesticides autorisés par le Comité Sahélien de Pesticides (CSP, Version Mai 2018)

### 3.2 Analyses physico-chimiques des sols

Au regard des résultats obtenus, tous les échantillons de sol sont extrêmement acides à faiblement acides ( $3,9 < \text{pH} < 6,3$ ). D'une manière générale, ces échantillons de sol présentent des teneurs faibles en matière organique ( $< \text{seuil critique de } 0,6\%$ ), en capacité d'échange cationique ( $< 12 \text{ meq}/100\text{g}$ ) et aussi en bases échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Par contre, les teneurs obtenues en phosphore assimilable sont significatifs car ils demeurent au-dessus du seuil critique de 7 ppm. Par ailleurs, ces mêmes échantillons de sol ont aussi montré un taux significatif en potassium c'est-à-dire le taux obtenu est resté au-dessus du seuil critique de 0,20 meq pour K à hauteur de 53% au-dessous duquel les réserves du sol ne supportent pas les besoins de la plante. Toutefois, des apports complémentaires de matière organique contribueraient à améliorer valablement une gestion durable de la fertilité de ces sols au sein du bassin versant de Sinani. Le détail des analyses physico-chimiques des 47 échantillons de sol sont présenté dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Analyses physico-chimiques des 47 échantillons de sol collectés dans le bassin versant de Sinani (03-07 octobre 2021).

Codes échantillons	pHeau	pHKCL	CO (%C)	MO (%)	(Ntotal (%))	P C/N (ppm)	CEC (meq/100g)	Ca <sup>2+</sup> (meq/100g)	Mg <sup>2+</sup> (meq/100g)	K <sup>+</sup> (meq/100g)	Na <sup>+</sup> (meq/100g)	
DDZC11021	4,6	4,1	0,24	0,41	0,02	12	5,85	1,05	0,58	0,28	0,1	0,05
DDZC2 1021	4,7	4,3	0,2	0,34	0,01	10	5,82	1,05	0,58	0,28	0,1	0,05
DDZC31021	4,8	4,3	0,45	0,77	0,03	15	12,25	0,9	0,48	0,25	0,1	0,05
SeDZC11021	4,6	3,8	0,45	0,77	0,03	15	12,25	0,9	0,48	0,25	0,1	0,05
SeDZC21021	4,5	3,8	0,25	0,43	0,02	12	5,85	1,86	1,06	0,5	0,2	0,08
SeDZC31021	4,7	3,8	0,2	0,34	0,01	10	5,82	1,05	0,58	0,28	0,1	0,05
SiDZC11021	4,7	4,1	0,27	0,46	0,02	13	5,85	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
SiDZC21021	4,6	3,9	0,32	0,55	0,03	10	7	1,4	0,77	0,38	0,15	0,06
SiDZC31021	4,6	3,9	0,17	0,29	0,01	17	5,75	1,4	0,77	0,38	0,15	0,06
DZC1021	4,6	4,1	0,46	0,79	0,03	15	12,25	2,65	1,54	0,78	0,25	0,06
DSSC1021	4,8	4,3	0,22	0,38	0,02	11	5,82	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
KSSC 1021	4,7	4	0,24	0,41	0,02	12	5,85	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
LSSC 1021	4,2	3,6	0,21	0,36	0,01	10	5,82	2,15	1,15	0,57	0,2	0,08
KTSC 1021	4,7	4	0,21	0,36	0,01	10	5,82	2,25	1,25	0,62	0,25	0,1
SSSC 1021	5,9	5,5	0,31	0,53	0,02	15	7	6,95	3,84	1,92	0,85	0,3
KTLC1 1021	4,1	3,3	0,27	0,46	0,02	13	5,85	2,15	1,15	0,57	0,2	0,08
KTLC2 1021	4,1	3,5	0,2	0,34	0,01	10	5,82	1,05	0,58	0,28	0,1	0,05
KTLC3 1021	4,5	3,8	0,19	0,33	0,01	19	5,75	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
LSLC1 1021	4,3	3,4	0,32	0,55	0,02	16	7	1,4	0,77	0,38	0,15	0,06
LSLC2 1021	3,9	3,2	0,18	0,31	0,01	18	5,75	0,9	0,48	0,25	0,1	0,05
LSLC3 1021	4,4	3,5	0,23	0,4	0,01	23	5,85	1,4	0,77	0,38	0,15	0,06
LPSLC <sup>1</sup> 1021	4,2	3,57	0,21	0,36	0,01	21	5,85	1,86	1,06	0,5	0,2	0,08
LPSLC <sup>2</sup> 1021	6,3	5,86	0,2	0,34	0,01	20	5,83	4,6	2,3	1,14	0,85	0,3
LPSLC31021	4,5	3,9	0,26	0,45	0,02	13	5,86	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
NTLCI 1021	4,7	4,17	0,22	0,38	0,01	11	5,82	1,86	1,06	0,5	0,2	0,08
NTLC2 1021	5,1	4,63	0,21	0,36	0,01	10	5,82	2,05	1,15	0,57	0,2	0,08
NTLC3 1021	4,3	3,56	0,26	0,45	0,02	13	5,86	1,86	1,06	0,5	0,2	0,08

DSL1 1021	4,2	3,44	0,2	0,34	0,01	10	5,83	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
DSL2 1021	4,1	3,51	0,23	0,4	0,01	11	5,85	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
DSL3 1021	4,8	4,2	0,2	0,34	0,01	20	5,83	2,05	1,15	0,57	0,2	0,08
ASMC <sup>1</sup> 1021	5,9	5,5	0,37	0,64	0,02	18	7,05	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
ASMC <sup>2</sup> 1021	4,6	3,9	0,61	1,05	0,03	20	14,15	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
ASMC <sup>3</sup> 1021	4,5	3,6	0,21	0,36	0,01	21	6,25	1,4	0,77	0,38	0,15	0,06
SKMC <sup>1</sup> 1021	4,3	3,3	0,66	1,14	0,03	22	14,5	1,05	0,58	0,28	0,1	0,05
SKMC <sup>2</sup> 1021	4,7	3,7	0,28	0,48	0,02	14	6,3	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
SKMC <sup>3</sup> 1021	4,7	3,9	0,2	0,34	0,01	10	5,83	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
STMC1 1021	4,9	4,4	0,25	0,43	0,02	12	5,85	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
STMC2 1021	4,3	3,5	0,26	0,45	0,02	13	5,86	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
STMC3 1021	4,3	3,4	0,23	0,4	0,01	23	5,85	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
ACMC <sup>1</sup> 1021	4,3	3,4	0,22	0,38	0,01	22	5,82	0,9	0,48	0,25	0,1	0,05
ACMC <sup>2</sup> 1021	4,6	3,4	0,32	0,55	0,03	11	7	2,05	1,15	0,57	0,2	0,08
ACMC <sup>3</sup> 1021	4,7	3,9	0,26	0,45	0,02	13	5,86	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06
ISMC1 1021	4,6	4,5	0,59	1,01	0,03	20	13,01	1,73	0,96	0,47	0,2	0,08
ISMC2 1021	4,8	4,1	0,61	1,05	0,03	20	14,15	1,73	0,96	0,47	0,2	0,08
ISMC3 1021	4,8	4,2	0,23	0,4	0,01	23	5,85	1,86	1,06	0,5	0,2	0,08
ZDMC 1021	4,4	3,4	0,49	0,84	0,03	16	12,25	1,6	0,86	0,42	0,2	0,08
Z <sup>a</sup> DMC 1021	4,2	3,4	0,35	0,6	0,02	17	7,05	1,25	0,67	0,33	0,15	0,06

### 3.3 Résidus de pesticides dans les sols du bassin versant de Sinani

Les résultats des analyses chromatographiques ont montré une contamination de certains sols agricoles du bassin versant de Sinani. D'une manière générale, la contamination est due à la présence de résidus de pesticides organochlorés et organophosphoré. Les pesticides organochlorés sont le DDT (pp'DDE et pp'DDT), l'endrine et la dieldrine. Le profénofos est le seul pesticide organophosphoré détecté dans nos analyses par rapport aux 20 matières actives utilisées dans la production du coton. Toutefois, lors de nos différentes enquêtes dans le bassin versant de Sinani, nous n'avons pas recensé de pesticides organochlorés auprès des agriculteurs dudit bassin versant. Par contre l'usage du profénofos dans la production du coton a été à maintes fois observé auprès de certains cotonculteurs des 4 villages visités. Concernant les organochlorés, leurs teneurs mesurées dans l'ensemble des échantillons de sol analysés varient de 0,11 à 7,51 µg/kg, poids sec. Celles du profénofos varient de 0,11 à 0,48 µg/kg, poids sec. Par contre, les teneurs des pesticides Acétamipride, Cyperméthrine, Imidaclopride, Aldrine et Endosulfan  $\alpha$  et  $\beta$ , sont restées inférieures à la limite de détection. L'ensemble des teneurs mesurées en résidus de pesticides dans les 47 échantillons de sols est présenté dans le tableau 3 ci-dessous.

Dans le cadre de cette présente étude, l'usage ancien de pesticides organochlorés dans le bassin versant de Sinani peut être l'une des causes principales de contamination de la majorité des échantillons de sol. Aussi, la présence de ces pesticides dans ces sols peut se justifier par leur capacité de persistance environnementale et de non biodégradabilité. C'est d'ailleurs, à cause de ces caractéristiques dangereuses qu'ils ont été interdits d'usage agricole à travers le monde en particulier dans huit (08) pays de l'Afrique de l'Ouest (Mali, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Niger, Sénégal, Togo, Bénin et la Mauritanie). Cependant, la présence du profénofos peut être due aux multiples doses appliquées de ce dernier sur les cotonniers ce qui peut occasionner d'avantage une accumulation de la matière active dans les premiers horizons des sols dudit bassin versant.

Tableau 3 : teneurs ( $\mu\text{gkg}^{-1}$ , poids sec) en résidus de pesticides dans les échantillons de sols collectés dans le bassin versant de Sinani (03-07 octobre 2021).

Code échantillons	Profénofos ( $\mu\text{g/kg}$ )	pp' DDE ( $\mu\text{g/kg}$ )	PP' DDT ( $\mu\text{g/kg}$ )	Dieldrine ( $\mu\text{g/kg}$ )	Endrine ( $\mu\text{g/kg}$ )
ACMC1 1021	<b>0,15</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ACMC2 1021	<b>0,34</b>	<b>0,21</b>	<b>0,54</b>	<0,1	<0,1
ACMC3 1021	<b>0,11</b>	0,1	<b>1,66</b>	<0,1	<b>0,30</b>
ASMC1 1021	<b>0,48</b>	<0,1	<b>0,72</b>	<0,1	<b>0,59</b>
ASMC2 1021	0,1	<0,1	<b>0,23</b>	<0,1	<b>0,85</b>
ASMC3 1021	<b>0,21</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,70</b>
DDZC1 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DDZC2 1021	<0,1	<0,1	<b>0,94</b>	<0,1	<0,1
DDZC3 1021	0,1	<b>0,15</b>	<b>0,16</b>	<b>0,40</b>	<0,1
DSL1 1021	<0,1	<b>0,16</b>	<b>0,73</b>	<0,1	<b>0,93</b>
DSL2 1021	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,30</b>
DSL3 1021	0,1	<0,1	<b>0,13</b>	<0,1	<b>0,41</b>
DSSC 1021	<0,1	<0,1	<b>0,12</b>	<0,1	<b>0,12</b>
ISMC1 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ISMC2 1021	<0,1	<0,1	0,1	<b>2,91</b>	<0,1
ISMC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,36</b>
KSSC 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<b>2,32</b>	<b>0,15</b>
KTSC 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<b>2,11</b>	<b>0,62</b>
KTLC1 1021	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,14</b>
KTLC2 1021	<0,1	<b>0,15</b>	<b>0,97</b>	2,75	<b>0,15</b>
KTLC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
LPSLC1 1021	<0,1	<0,1	<b>0,52</b>	<b>0,89</b>	0,1
LPSLC2 1021	<0,1	<0,1	<b>0,63</b>	<b>2,35</b>	<0,1
LPSLC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<b>1,04</b>	<0,1
LSSC 1021	<0,1	<0,1	0,667	0,1	<b>0,21</b>
LSLC1 1021	<0,1	<0,1	<0,1	0,347	<0,1
LSLC2 1021	0,1	<0,1	<b>0,11</b>	<0,1	<0,1
LSLC3 1021	0,1	<0,1	<b>0,12</b>	<0,1	0,1
NTLC1 1021	<0,1	<0,1	<b>0,27</b>	0,377	<0,1
NTLC2 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,19</b>
NTLC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	0,632	<b>0,57</b>
SDZC 1021	<0,1	<0,1	<b>1,12</b>	<0,1	<b>0,19</b>
SeDZC1 1021	<0,1	<0,1	<b>0,64</b>	<0,1	<b>0,19</b>
SeDZC2 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,28</b>
SeDZC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<b>3,00</b>	<0,1
SiDZC1 1021	0,1	<0,1	<b>1,12</b>	<0,1	<0,1
SiDZC2 1021	<0,1	<0,1	<b>0,90</b>	<0,1	<0,1
SiDZC3 1021	<0,1	<0,1	<b>0,95</b>	<0,1	<b>0,31</b>
SKMC1 1021	0,1	<0,1	<b>0,94</b>	<0,1	<0,1
SKMC2 1021	<0,1	<0,1	<b>0,43</b>	<0,1	0,1
SKMC3 1021	0,1	<0,1	<b>0,46</b>	<0,1	0,374
SSSC 1021	<b>0,35</b>	<b>0,19</b>	<b>0,76</b>	<b>1,18</b>	<b>7,51</b>
STMC1 1021	<0,1	<0,1	<b>0,45</b>	<0,1	0,1
STMC2 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
STMC3 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
ZaDMC 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<b>0,91</b>	<0,1
ZDMC 1021	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Limite détection (0,1 $\mu\text{g/kg}$ )	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

## 4. Conclusion

Les résultats obtenus des différentes enquêtes conduites auprès des cotonculteurs du bassin versant de Sinani ont montré que plusieurs familles chimiques de pesticides sont utilisées pendant les campagnes cotonnières. Cela est due au fait que certains cotonculteurs dudit bassin versant achètent les pesticides autorisés auprès de la compagnie malienne de développement de textiles alors que d'autres vont s'approvisionner dans le secteur informel.

Les analyses physico-chimiques ont montré des teneurs faibles en matière organique contrairement à celles du phosphore assimilable et du potassium. De même, des taux très faibles en capacité d'échange cationique et en bases échangeables (calcium (Ca), magnésium (Mg) et en sodium (Na)). Au regard de ces résultats obtenus, des apports complémentaires de matière organique contribueraient à améliorer valablement la gestion de la fertilité de ces sols au sein du bassin versant de Sinani.

Les résultats obtenus des analyses chromatographiques ont montré une présence majoritaire de résidus de pesticides organochlorés dans les sols du bassin versant de Sinani. Cette contamination peut être due à l'usage ancien de ces pesticides et aussi à leur capacité de persistance environnementale et de non biodégradabilité. Contrairement aux organochlorés, la contamination des sols par les organophosphorés notamment par le profénofos peut être due aux doses intenses appliquées du pesticide sur les cotonniers ce qui par conséquent peut accentuer l'accumulation du pesticide dans les horizons de surface des sols dudit bassin versant.

## 5. Remerciements

Nos sincères remerciements au fonds compétitif pour la recherche et l'innovation technologique (FCRIT) du centre national de recherche scientifique et de technologie du Mali (CNRST-Mali) pour avoir financé entièrement les activités scientifiques de cette présente étude.

## 6. Références

- [1] Hugon, P (2005). "Les réformes de la filière coton au Mali et les négociations internationales. *Afr Contemp* 4 (216):203-225."
- [2] Hayat K, Ashfaq M, Ashfaq U, Saleem MA (2010). Determination of pesticide residues in blood samples of villagers involved in pesticide application at District Vehari (Punjab), Pakistan. *African Journal of Environmental Science and Technology* Vol 4(10), pp 666-684
- [3] Elleingand EF, Wandan EN, Ernest K, Clément BN, Charles B (2010). Impact of the insecticide endosulfan on growth of the African giant snail *Achatina achatina* (L.). *African Journal of Environmental Science and Technology* Vol 4(10), pp 685-690
- [4] Savadogo PW, Traoré O, Topan M, Tapsoba KH, Sedogo P, Bonzi CM, Yvonne L (2006). Variation de la teneur en résidus de pesticides dans les sols de la zone cotonnière du Burkina Faso. *J Afr Sci Environ* (1) : 29-39.
- [5] Cissé I, Fall ST, Badiane M, Diop YM, Diouf A (2006) Horticulture et usage des pesticides dans la zone des Niayes au Sénégal, ISRA/LNERV, EISMV, LAC. Document de travail n°8, <http://www.ecocite.org> (mars 2012).
- [6] Traoré SK, Koné M, Dembélé A, Lafrance P, Mazellier P, Houenou P (2006). Contamination de l'eau souterraine par les pesticides en régions agricoles en Côte d'Ivoire (centre, sud et sud-ouest) *J Afr Sci Environ* 1:1-9
- [7] Berthé SD, Cobb MJ, Mullins ED (2007). Pesticide Residues in Soil and Water from Four Cotton Growing Areas of Mali, West Africa. *J Agr Food Environ Sci* (1) 1:1-15
- [8] Boubacar Madio dit Aladiogo MAIGA, Amadou MAIGA, Ibrahima KONE, Kalifa TOURE, Fatoumata YARO, Adama TOLOFOUDYE (2019). Pesticides residues in shallow ground waters from five cotton growing areas of Mali. <https://www.ijae.org>, *International Journal of Agriculture, Environment and Bioresearch* Vol. 4, No. 03 ISSN: 2456-8643.
- [9] Mawussi G (2008). Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café (*Hypothenemus hampei* Ferrari). Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse. Discipline : Sciences des Agroressources, 207p.
- [10] Assogba-Komlan F, Anihouvi P, Achigan E, Sikirou R, Boko A, Adje C, Ahle V, Vodouhe R, Assa A (2007). Pratiques culturales et teneur en éléments anti nutritionnels (nitrates et pesticides) du *Solanum macrocarpum* au sud du Bénin. *African Journal of Food Agriculture Nutrition and development* 7, ISSN 1684-5374.
- [11] Ondo ZAN, Alibert P, Dousset S, Savadogo PW, Savadogo M, Sedogo M (2011). Insecticide residues in cotton soils of Burkina Faso and effects of insecticides on fluctuating asymmetry in honey bees (*Apis mellifera* Linnaeus). *Chemosphere* 83 (4):585-592. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.021>
- [12] Kihampa C, Rubhera RM, Hussein M (2010) Residues of Organochlorinated Pesticides in Soil from Tomato Fields, Ngarenanyuki, Tanzania. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* September, 2010. Vol. 14 (3): 37- 40.
- [13] Amadou Maïga, Hélène Blanchoud, Drissa Diallo, Fabrice Alliot, Abdoulaye S.Cissé, Marc Chevreuil (2014). Pesticides Occurrence in an Alfisol of Sudano-Sahelian Agricultural Watershed (Korokoro, Mali). *Journal of Engineering Research and Applications*, ISSN: 2248-9622, Vol. 4, Issue 8 (Version 1), August 2014, pp.130-141

# Effet d'un charbon actif à base du palmier *borassus* sur la décomposition de l'ozone

Konan Affoué Tindo Sylvie<sup>1</sup>, Richard Romain<sup>2</sup>, Andriantsiferana Caroline<sup>2</sup>, Yao Kouassi Benjamin<sup>3</sup>, Manero Marie-Hélène<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny ; BP 1093 Yamoussoukro

## Résumé

L'ozone est un oxydant capable de dégrader de nombreux composés minéraux et organiques [1]. Cependant, les doses d'ozone appliquées pour le traitement des eaux usées n'entraînent qu'une dégradation partielle des substances [2]. Une autre limitation de l'utilisation de l'ozonation est la forte consommation d'énergie couplée à une courte durée de demi-vie [3]. Les recherches ont montré que les sites actifs des charbons actifs sont capables, sous certaines conditions opératoires, de décomposer la molécule d'ozone en radicaux libres, plus oxydants que l'ozone moléculaire[4].

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité d'un charbon actif à base de branches du palmier rônier sur la décomposition de l'ozone en des radicaux libres.

Pour ce faire, la cinétique de décomposition de l'ozone a été suivie et les constantes de vitesse en absence et en présence de charbon actif ont été calculées. Les résultats ont montré que l'augmentation de la masse de charbon entraîne une augmentation du taux de décomposition de l'ozone.

La présence de charbon actif accélère la décomposition de l'ozone. Il existe donc une interaction entre le charbon actif et l'ozone. D'autres essais seront effectués afin de déterminer la masse optimale de charbon actif.

**Mots clés :** ozone ; charbon actif ; radicaux hydroxyles

## Effect of *borassus* palm activated carbon on ozone decomposition

### Abstract

Ozone is an oxidant that is able to degrade many mineral and organic compounds [1]. However, the doses of ozone applied for wastewater treatment result in partial degradation of the substances [2]. Another limitation of the use of ozonation is the high energy consumption coupled with a short half-life [3]. Research has shown that the active sites of activated carbons are capable, under certain operating conditions, of breaking down the ozone molecule into free radicals, which are more oxidizing than molecular ozone [4].

The objective of this study is to test the effectiveness of an activated carbon based on branches of the palm tree on the decomposition of ozone into free radicals.

For this purpose, the kinetics of ozone decomposition were followed and the rate constants in the absence and presence of activated carbon were calculated. The results showed that increasing the mass of carbon leads to an increase in the rate of ozone decomposition.

The presence of activated carbon accelerates the decomposition of ozone. There is therefore an interaction between activated carbon and ozone. Further tests will be carried out to determine the optimum mass of activated carbon.

**Keywords:** ozone; activated carbon; hydroxyl radicals

### 1. Introduction

L'émergence des polluants a entraîné une émergence des méthodes de traitement. Les polluants sont généralement traités dans des stations d'épuration mais les traitements classiques (traitement par boue activée, filtration membranaire...) ne sont pas suffisants. Dans l'objectif de produire une eau sans risque potentiel pour l'environnement, il devient nécessaire de mettre en place de nouvelles démarches. La première est la limitation de la pollution à la source par des traitements spécifiques ce qui demande de repenser complètement les filières et s'adapter au cas par cas. La seconde consiste à proposer des traitements plus poussés de manière à obtenir la qualité de l'eau nécessaire à son utilisation (effluents de rejet sans risques pour le milieu naturel, eau de réutilisation à des fins industrielles ou agricoles et eau potable). Si on s'intéresse à la seconde démarche, plusieurs traitements complémentaires ont été mis en



place. Parmi ceux-ci, nous distinguons l'ozonation. L'ozone est un puissant oxydant capable de dégrader de nombreux composés minéraux et organiques [1]. L'ozonation présente l'avantage de détruire les polluants directement dans la phase aqueuse. Cependant, les doses d'ozone appliquées pour le traitement des eaux usées n'entraînent qu'une dégradation partielle des substances [2]. Une autre limitation de l'utilisation de l'ozonation est la forte consommation d'énergie couplée à une courte durée de demi-vie [3]. La combinaison de l'ozone et de charbon actif a été utilisée avec succès pour traiter les effluents contenant des composés peu biodégradables [4,5]. Les recherches ont montré que les sites actifs des charbons actifs sont capables, sous certaines conditions opératoires, de décomposer la molécule d'ozone en radicaux libres, plus oxydants que l'ozone moléculaire [4]. Cependant, il n'est pas économiquement intéressant car son étape de production ou de régénération thermique nécessite de grands moyens. Par conséquent, trouver un adsorbant à faible coût a été d'un grand intérêt ces dernières années. Cependant les charbons actifs industriels rendent le procédé coûteux. Dans un contexte de développement durable, une nouvelle voie suscite l'intérêt de la valorisation de déchets. En effet, réutilisés en tant que matières premières, ils n'induisent plus le surcoût dû à leur traitement, et pourraient même générer des bénéfices [6]. Le domaine de la production des charbons actifs est particulièrement concerné par ces axes de développement [7,8]. En effet, les précurseurs utilisés industriellement pourraient être remplacés par de nouveaux matériaux bon marché, accessibles et disponibles en quantité abondante. C'est dans ce cadre qu'un très grand nombre de déchets de toutes origines fait l'objet d'études d'adsorption en tant que précurseur de charbon actif. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité d'un charbon actif à base de branches du palmier rônier sur la décomposition de l'ozone.

## 2. Matériel et méthodes

Pour déterminer la constante de vitesse de décomposition de l'ozone, le réacteur est préalablement rempli avec 1 L d'eau pure tamponnée à pH 7 par du phosphate à 0,1 M. Différentes masses de CA (1 g ; 2 g ; 4 g) ont été utilisées. Le réacteur est ensuite alimenté par le gaz ozoné à un débit de 30 L.h<sup>-1</sup> et à une concentration de 30 g.m<sup>-3</sup>. L'agitation est mise simultanément en fonctionnement dès l'introduction du matériau. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la concentration en ozone dissous dans chaque échantillon est déterminée immédiatement après leur prélèvement. La constante de vitesse de décomposition  $k_c$  de l'ozone est alors calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$k_c = \frac{Q_G([O_3]_{G,E} - [O_3]_{G,S}^\infty)}{[O_3]_L^\infty \times V_L} \quad (1)$$

Avec :

$V_L$  : volume de liquide dans le réacteur (m<sup>3</sup>)

$Q_G$  : débit volumique de gaz (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

$[O_3]_{G,E}$  : concentration en ozone dans la phase gazeuse en entrée (g.m<sup>-3</sup>)

$[O_3]_{G,S}^\infty$  : concentration en ozone dans la phase gazeuse en sortie en régime stationnaire (g.m<sup>-3</sup>)

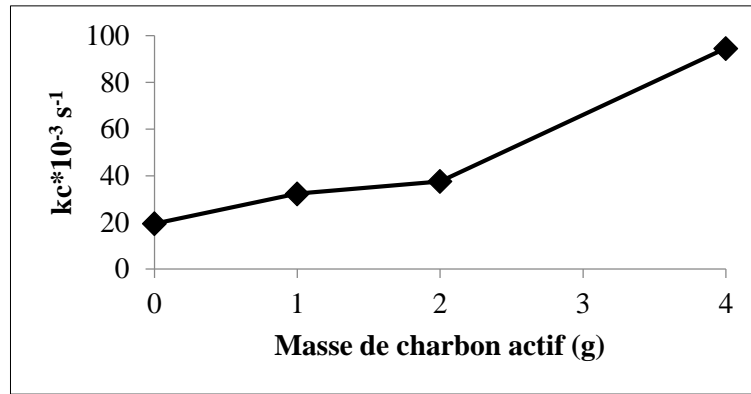
$[O_3]_L^\infty$  : concentration en ozone dissous dans la phase liquide en régime stationnaire (g.L<sup>-1</sup>)

Une expérience supplémentaire a été réalisée dans les mêmes conditions mais en absence de matériau pour déterminer la valeur de référence de  $k_c$ . Le charbon actif utilisé dans cette étude a été produit à partir de branche de rônier. La technique de fabrication est décrite dans les travaux antérieurs [9].

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Influence du charbon actif sur la décomposition de l'ozone en solution

Cette étude vise à identifier l'existence ou non d'effet catalytique du CA vis-à-vis de la décomposition de l'ozone en phase aqueuse. La figure ci-après donne l'évolution de la constante de décomposition de l'ozone en fonction de la masse de charbon actif.



**Figure** : Evolution de la constante de décomposition de l’ozone en fonction de la masse de charbon actif. pH 7 ;  $[O_3]_{G,E} = 30 \text{ g.m}^{-3}$  ;  $Q_G = 30 \text{ L.h}^{-1}$

La valeur de  $k_c$  obtenue en absence de CA est de  $19,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par d’autres auteurs pour la même valeur de pH [4,10]. Les valeurs des constantes cinétiques obtenues en ajoutant du charbon actif sont comprises entre  $32,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $94,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour des masses allant de 1 à 4 g. En effet, lorsque la dose de charbon actif augmente, le nombre de sites disponibles à la surface du charbon actif augmente, favorisant l’accélération de la vitesse de décomposition de l’ozone. Le charbon actif favorise également l’adsorption de  $HO^\bullet$  sur la surface, ce qui accélère l’initiation de la décomposition de l’ozone [5,11]. La comparaison entre ces valeurs et la valeur de référence montre que la présence de charbon actif augmente la cinétique de décomposition de l’ozone dans l’eau. Cette accélération peut être expliquée par deux phénomènes :

la décomposition de l’ozone à la surface du charbon actif par réaction entre l’ozone et les groupements oxygénés de surface [12]

la participation de l’ozone à des mécanismes radicalaires engendrant la formation de radicaux hydroxyles [13].

Merle *et al.*, (2009) [4] ont montré que pour un ajout de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de charbon actif commercial (PICA S-23), la constante de décomposition est multipliée par 5 ; elle est multipliée par 7,3 en utilisant le charbon actif F-22 et par 15,9 avec le charbon actif L-27. A pH 2, Reungoat, (2007) [14] a montré qu’une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de charbon actif L-27 augmente d’un facteur 100 la constante de décomposition de l’ozone.

### 3.2. Contribution des interactions entre l’O<sub>3</sub> et le CA

La décomposition de l’O<sub>3</sub> peut être réalisée par auto-décomposition dans l’eau ou sur le CA. La contribution des interactions entre l’O<sub>3</sub> et le CA ( $\delta_{CA} (\%)$ ) sur la cinétique de décomposition de l’O<sub>3</sub>, peut être estimée par la relation suivante [12] :

$$\delta_{CA} = \frac{k_{c(CA)} - k_c}{k_{c(CA)}} \times 100 \quad (2)$$

où  $k_c$  et  $k_{c(CA)}$  sont les constantes de vitesse de décomposition de l’O<sub>3</sub> respectivement en absence et en présence de CA. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

**Tableau** : Contribution du charbon actif sur la décomposition de l’ozone

	Absence de CA	1 g de CA	2 g de CA	4 g de CA
$k_c \times 10^3 (\text{s}^{-1})$	19,5	32,3	37,6	94,5
$\delta_{CA} (\%)$	0	39,63	48,14	79,36

Les résultats montrent que pour 4 g de CA, le charbon actif participe à environ 80 % à la décomposition de l’ozone. Ce charbon actif préparé à partir de déchets peut donc être utilisé en couplage avec l’ozone pour générer des radicaux hydroxyles.

#### 4. Conclusion

Dans cette étude, le charbon actif issu des branches de rônier a été utilisé pour décomposer l’ozone en solution aqueuse. La présence de charbon actif accélère la décomposition de l’ozone. Il existe donc une interaction entre le charbon actif et l’ozone. D’autres essais seront effectués afin de déterminer la masse optimale de charbon actif. Des Tests de dégradation de polluants organiques seront effectués en utilisant le procédé de couplage de l’ozone avec ce charbon actif.

#### Références bibliographiques

- [1] Jung Y, Hong E, Kwon M, et al. A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O<sub>3</sub> dose, salinity, pH, and temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2017;312:30–38.
- [2] Hübner U, von Gunten U, Jekel M. Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Research*. 2015;68:150–170.
- [3] Lin SH, Lai CL. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*. 2000;34:763–772.
- [4] Merle T, Pic JS, Manero MH, et al. Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation. *Water Sci Technol*. 2009;60:2921–2928.
- [5] Gümüş D, Akbal F. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. *Chemosphere*. 2017;174:218–231.
- [6] Collard F. L’économie circulaire. *Courrier hebdomadaire du CRISP*. 2020;24552456:5–72.
- [7] Ghani ZA, Yusoff MS, Zaman NQ, et al. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*. 2017;62:177–187.
- [8] Zhu Y, Jiang Y, Zhu Z, et al. Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb(II) removal. *Journal of Cleaner Production*. 2018;187:650–661.
- [9] Konan ATS, Richard R, Andriantsiferana C, et al. Recovery of borassus palm tree and bamboo waste into activated carbon: application to the phenolic compound removal. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2020;11:1584–1598.
- [10] Aboussaoud W, Manero M-H, Pic J-S, et al. Combined Ozonation Using Alumino-Silica Materials for the Removal of 2,4-Dimethylphenol from Water. *Ozone: Science & Engineering*. 2014;36:221–228.
- [11] Xing L, Xie Y, Cao H, et al. Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites. *Chemical Engineering Journal*. 2014;245:71–79.
- [12] Valdés H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach. *Chemosphere*. 2006;65:1131–1136.
- [13] Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into \*OH radicals: influence of operational parameters. *Water Res*. 2005;39:3189–3198.
- [14] Reungoat J. Etude d’un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l’ozone : application au traitement d’effluents aqueux industriels [Internet] [These de doctorat]. Toulouse, INSA; 2007 [cited 2022 Mar 11]. Available from: <http://www.theses.fr/2007ISAT0044>.

## Restauration du site minier de Komabangou (Niger)

<sup>1</sup>\* ALASSANE BOUKARI Soumaila ; <sup>1</sup>SORO Yaya ; <sup>2</sup>TANKARI DAN BADJO Abdourahamane

<sup>1</sup> Ecole Doctorale Polytechnique de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny. Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), <sup>2</sup>Département Science des sols, Faculté d'Agronomie, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger, BP: 10960 Niamey.

\* **Email :** [boukari.alassane20@inphb.ci](mailto:boukari.alassane20@inphb.ci)

L'exploitation minière artisanale de l'or occupe une place prépondérante dans l'économie Nigérienne et celles de certains pays de l'Afrique de l'Ouest (Burkina Faso, Mali, Ghana, Sénégal), au regard des recettes considérables qu'elle génère[1].

Au Niger, l'orpaillage est une activité très ancienne. Elle demeure dans certaines régions une source de revenus et d'emplois malgré l'impact causé sur l'environnement. A Komabangou, la recherche d'or coexiste avec les activités d'agroforesterie. Les artisans mineurs utilisent des techniques peu adaptées et des outils rudimentaires, ce qui entraîne la pollution de l'environnement en éléments traces métalliques (ETM) [2]. L'objectif de cette étude, est d'appliquer la phytoremédiation comme méthode afin de garantir le retour de couvert végétal, la dépollution des sols en utilisant certaines espèces végétales in situ. La technique consiste à évaluer le traitement de ces espèces végétales, les teneurs en ETM dans les sols par spectrométrie (ICP-MS). Les analyses au Fluorescence à Rayon X des sols prélevés ont donné ces résultats: Zn (5552,88 mg/kg) ; As (11,51 mg/kg) ; Cu (166,13 mg/kg) ; Pb (12,34 mg/kg). Leurs Index de Pollution IP > 1, les teneurs dépassent les normes [3]. Un programme de surveillance et de traitement des sols dans cette zone serait nécessaire.

**Mots clés :** Orpaillage ; Métaux lourds ; Komabangou.

## Remediation of contaminated soil at the Komabangou gold panning site (Niger)

### Abstract

Artisanal gold mining occupies a predominant place in the economy of Niger and certain West African countries (Burkina Faso, Mali, Ghana, Senegal), in view of the considerable revenue it generates [1].

In Niger, gold panning is a very old activity. In some regions, it remains a source of income and employment despite the impact it has on the environment. In Komabangou, gold mining coexists with agroforestry activities. Artisanal miners use unsuitable techniques and rudimentary tools, which leads to environmental pollution of trace metals (TMEs) [2]. The objective of this study is to apply phytoremediation as a method to ensure the return of vegetation cover, soil remediation using certain plant species in situ. The technique consists of evaluating the treatment of these plant species and the levels of TMEs in the soil by spectrometry (ICP-MS). The X-ray Fluorescence analyses of the collected soils gave these results: Zn (5552.88 mg/kg); As (11.51 mg/kg); Cu (166.13 mg/kg); Pb (12.34 mg/kg). Their IP Pollution Index > 1, the levels exceed the standards [3]. A soil monitoring and treatment programme in this area would be necessary. **Keywords:** Gold panning; Heavy metals; Komabangou.

### Introduction

La question sur le changement climatique, la contamination de l'environnement et la dégradation du milieu naturel, sont au centre des débats dans le monde (Gado et al., 2018). L'une des plus grands facteurs économiques qui constitue une source de revenus pour un nombre important des populations dans plusieurs pays africains tout en suscitant de nombreux espoirs de développement est l'exploitation minière (Tankari Dan-Badjo et al., 2019). Les principales sources de pollution atmosphérique sont les productions industrielles, la combustion de combustibles fossiles. Aujourd'hui l'exploitation minière artisanale de l'or est reconnue par tous utilise des méthodes inadéquates et des substances peu respectueuses de l'environnement comme le mercure et le cyanure (Tankari Dan-Badjo et al., 2015). Elle génère énormément de pollution des sites dont la contamination du sol et de l'eau par divers produits chimiques. Pour réduire les polluants contenus dans les sols, tout en favorisant un aménagement paysager, la phytoremédiation est utilisée comme méthode moins onéreuse.

### Matériels et méthodes

La zone d'étude est le site d'orpaillage de Komabangou, situé dans la région de Tillabéri, à environ 150 km au Nord-Ouest de la ville de Niamey. De Niamey, il est accessible via la route bitumée de Tillabéri,

ou celle de Namaro, le bac Farié, la route nationale N°103 vers Dargol et Boura, puis par la piste (26 km) latéritique à sablonneuse jusqu'au site. C'est une vaste zone à forte densité d'indices et d'anomalies géochimiques aurifères. Les échantillons des sols ont été collectés sur les trois sites différents. Le Site se trouvant entre la latitude 14°01'41'' et 14°07'56'' Nord et la longitude 01°02'12'' et 01°10'00'' Est (Figure 1).

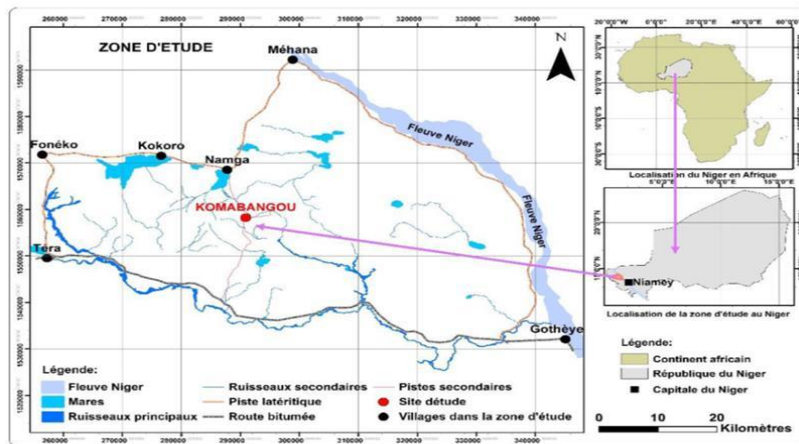


Fig.1: Localisation du site aurifère de Komabangou. (Tankari Dan-Badjo et al., (2019)

### Prélèvement des échantillons des sols

Les échantillons sont prélevés sur la classe de sol, ces prélèvements sont effectués de deux manières suivantes :

Pour les échantillons destinés aux analyses, le sol (de 0 à 1 kg) est prélevé suivant une profondeur de 0 à 30 cm de manière graduelle.

Pour les échantillons destinés aux tests de cultures des espèces végétales, le prélèvement de sol d'une quantité d'environ 10 kg est effectué sur une profondeur (0 à 30 cm), acceptable pour les cultures maraichères.

### Détermination des taux des métaux lourds dans les sols

La concentration des métaux lourds dans les échantillons des sols a été déterminée par spectrométrie de Fluorescence à Rayon X.

### Résultats

Les résultats obtenus par l'analyse à la spectrométrie de Fluorescence à Rayon X des sols prélevés sur la profondeur variant de 0-30 cm sont présentés dans le tableau 1. La figure 2 donne la représentation en Histogramme des certains éléments traces métalliques (Zinc, Arsenic Cuivre Plomb).

Tab. 1. Teneur (mg/kg) des éléments traces métalliques de sols (0-30 cm)

Metaux lourds	Zinc	Arsenic	Cuivre	Plomb
Teneur (mg/kg)	5552,88	11,51	166,13	12,34
		IP = 5,55		

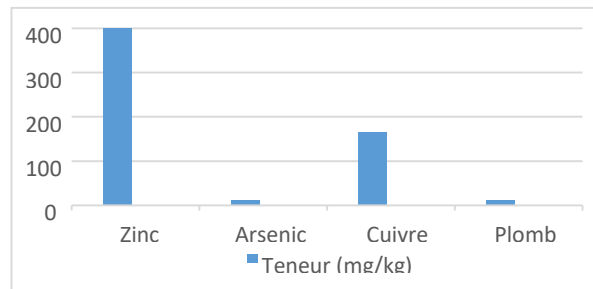


Fig. 2. Histogramme des ETM (0-30cm)

## Discussion

L'étude révèle la présence de métaux lourds dans le sol. Les concentrations en Zinc en plomb et en arsenic en cuivre.

L'interprétation du tableau nous permet de dire que l'index de pollution calculé de la zone minière à savoir le site de Komabangou est pollué. L'index de pollution IP est supérieur à 1 ( $IP > 1$ ).

Le calcul de l'index de pollution de ces éléments est donné selon Chon *et al.* (1998) :  $IP = ((Pb/100) + (As/6) + (Zn/300) + (Cu/100))/4$ .

On constate, au niveau des échantillons la teneur en Pb enregistrée ne dépasse pas valeur critique en Pb qui est 100 mg/kg indiquée par l'OMS. Les plus fortes concentrations en ETM obtenues sont détectés dans la zone minière montre que l'orpaillage est une source de pollution des sols. Les teneurs élevées en Zn peuvent s'expliquer non seulement par le fait que les minerais de Zn comme la blende (ZnS) sont intimement associés aux minerais d'or mais aussi par l'utilisation des copeaux de zinc pour la cémentation de l'or ; copeaux qui sont parfois déversés au sol sur les sites miniers (Tankari Dan-Badjo *et al.*, 2019).

## Conclusion

Cette étude a montré que les sols avaient des concentrations élevées en Zinc, Cuivre et en Arsenic. De manière générale, les valeurs des métaux dans le sol ont dépassé les valeurs normes notamment celui de l'Arsenic fixé à 6 mg/kg, et celui de zinc fixé à 300 mg/kg comme seuil par OMS. Cependant, à valeurs de Plomb ne dépasse pas la limite qui est de 100mg/kg. Le calcul de l'index de pollution a indiqué qu'il y avait une pollution des métaux (Zinc, Cuivre, plomb et arsenic) dans le sol de Komabangou.

## 6. Références bibliographiques :

IPEC, « Sécurité et optimisation des techniques d'exploitation et de traitement sur les sites d'orpaillage de Komabangou et M'Banga », Organisation Internationale du Travail, Projets

BIT/IPEC Mines (Afrique de l'Ouest) RAF/05/54/USA, 51 p, 2009.

Z. I. Ousseini, « Impacts environnementaux et sanitaires des pollutions liées à l'exploitation artisanale de l'or dans la Région de Tillabéry : Cas du site de Komabangou », Thèse de Doctorat,

Université Abdou Moumouni (UAM/Niamey), Faculté d'Agronomie, pp. 30-41, 2019.

A. Tankari Dan-Badjo, O. Z. Ibrahim, Y. Guéro, J. L. Morel, C. Feidt, et G. Echevarria, « Impacts of artisanal gold mining on soil, water and plant contamination by trace elements at Komabangou, Western Niger », *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 205, p. 106328, oct.

2019, doi: 10.1016/j.gexplo.2019.06.010.

## **Evaluation de la concentration des éléments traces métalliques et des risques sanitaires dans les eaux de surfaces de la rivière Kossan, Sud de la Côte d'Ivoire**

Ahbeauriet Ahmed OUATTARA<sup>1\*</sup>, Koffi Pierre dit Adama N'GORAN<sup>2</sup>, Horo KONE<sup>1</sup>, Maley-Pacôme SORO<sup>3,4</sup>, Kouassi Beranger N'GUESSAN<sup>2</sup>, Victorien KOUAKOU<sup>1</sup>, Koffi Marcellin YAO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Département de Sciences et Techniques, Université Alassane Ouattara, BP V 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire.*

<sup>2</sup>*Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*

<sup>3</sup>*Département de Chimie, Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Felix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

<sup>4</sup>*Centre de Recherches Océanologiques (CRO), 29 Rue des pêcheurs, BP V 18 Abidjan, Côte d'Ivoire.*

**Courriel de l'auteur correspondant** : [ahbeauriet@gmail.com](mailto:ahbeauriet@gmail.com)

### **Résumé :**

Les métaux traces s'accumulent dans les systèmes aquatiques et peuvent présenter une menace pour la santé humaine et la faune. Ces dernières décennies l'activité humaine est devenue la principale source de métaux dans l'environnement. Afin de mieux comprendre la contamination des cours d'eau ivoiriens impactées par les activités humaines en métaux et contribuer à la mise en place d'une base de données, nous avons étudié la distribution du Cd, Cu, Hg, Pb et Zn dans l'eau de surface de la rivière Kossan. Les résultats ont montré que les métaux Cd, Cu, Pb, Hg et Zn ont été détectés dans les échantillons d'eau prélevés avec des valeurs variant de nd à 0,45 ; 1,09 à 242 ; 1,75 à 10,10 ; 0,03 à 15,1 et de 0,86 à 2,30 µg/L, respectivement. Les résultats des mesures des indices de risques non-cancérigènes ont révélé que les métaux ne présentent aucun risque sanitaire majeur pour l'Homme à travers la consommation des eaux. Cependant l'intensification des activités anthropique peut à long terme présenter un risque majeur pour l'homme et son environnement, d'où la nécessité de la mise en place d'un système de surveillance des cours d'eau fluviaux.

**Mots clés :** Métaux traces, rivière, eau, risque sanitaire.

### **Introduction**

Au cours des dernières décennies, l'utilisation abusive des engrais dans les pratiques agricoles, les activités urbaines et industrielles sont devenues des sources majeures des métaux lourds dans les milieux aquatiques particulièrement des eaux de surfaces [1-2]. Les métaux lourds introduits dans les milieux aquatiques peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et entraîner des effets néfastes sur la santé humaine et les organismes vivants [3]. Par exemple l'arsenic, le cadmium et le plomb peuvent entraîner le cancer [4]. En Côte d'Ivoire, le bassin versant de la rivière abrite une faune et une flore diversifiée. Cette rivière prend sa source dans la forêt sacrée Kossan, exempte de toute activité humaine. Cependant à la lisière de la forêt, cette rivière reçoit d'énormes quantités de contaminants provenant des activités agricoles et de l'orpaillage clandestin et des activités de charbon de bois. La rivière Kossan est également un affluent du fleuve Comoé donc une source en polluant pour ce fleuve. Les eaux de cette rivière et du fleuve Comoé sont utilisées par la population locale vivant aux alentours, comme eau de boisson, de baignade et pour d'autres usages. Ainsi, une grande attention doit être portée à l'étude de la contamination des eaux du fleuve par les métaux lourds.

Notre travail a pour objectif d'étudier l'impact des activités humaines sur le niveau de contamination des métaux lourds cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les eaux de la rivière Kossan. Pour atteindre cet objectif, l'étude portera sur la détermination de la concentration totale des métaux lourds dans la colonne d'eau.

## 2-matieriel et méthodes

### 2.1-Sites d'échantillonnage

La zone d'échantillonnage couvre une grande partie de la rivière Kossan. Les principales activités économiques sont l'agriculture, l'extraction clandestine de l'or et la pêche. L'utilisation des terres est dominée par les cultures commerciales et de subsistance, principalement le cacao, le café, l'hévéa, l'anacarde, le palmier à huile, l'ananas, la banane, les mangues, le coton, l'igname, le manioc, le riz, le maïs et la canne à sucre.

Kossan est un cours d'eau et est situé dans les Lagunes, en Côte d'Ivoire. L'altitude estimée du terrain au-dessus du niveau de la mer est de 11 mètres. Le Kossan traverse la partie Est de la réserve naturelle de Mabi-Yaya est située entre 05°36' et 05°48'05" de latitude Nord et 3° 25' et 3° 40' de longitude Ouest Dans notre étude cinq stations ont été sélectionnées le long de la rivière.

### 2.2-Echantillonnages et traitement des échantillons

Les échantillons d'eau de surface ont été prélevés dans cinq stations de la rivière (KO) (figure 1). Les échantillons d'eau de surface ont été prélevés à une profondeur de 25 cm pendant la saison des pluies (juin 2016) en utilisant une bouteille Niskin de 5 L. La méthode utilisée pour le traitement des échantillons est celle décrite par [5]. Les échantillons ont été conservés à 4 ° C jusqu'à l'analyse. Afin de tenir compte de la variabilité locale, deux échantillons répétés ont été prélevés à chaque station. Tous les verres et récipients ont été soigneusement rincés avec de l'eau Milli-Q, nettoyés avec de l'acide nitrique à 30% (65%, E. Merck, Darmstadt, Allemagne) pendant une semaine et rincés cinq fois avec de l'eau Milli-Q avant utilisation.

Les concentrations totales en métaux traces ont été directement mesurées par spectroscopie d'absorption atomique par génération d'hydrure (HG-AAS) pour As et par spectroscopie d'absorption atomique par four graphite (SpectrAA100 Varian spectrometer, Japon) pour Pb, Cd, Cu et Zn.

Les limites de détection ont été de 0,05 µg / L pour le Pb, de 0,02 µg / L pour le Cu et le Zn, de 0,13 µg / L pour l'As et de 0,01 µg / L pour le Cd. Les mesures répétées ont présenté des erreurs inférieures à 6%.

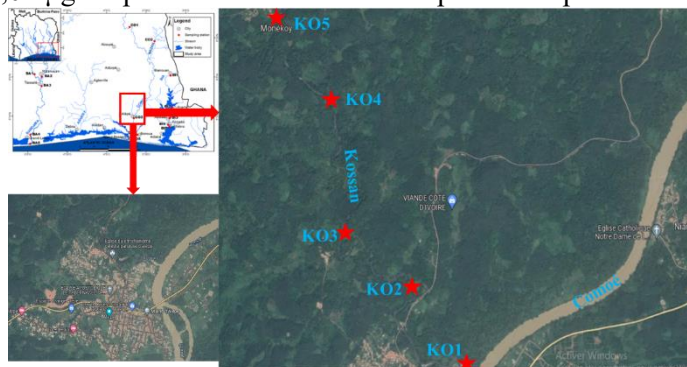


Figure I: Localisation des sites d'échantillonnage sur la rivière Kossan

## 3-Résultats et discussion

### 3.1-Résultats

#### Distribution des métaux traces Cd, Cu, Pb et Zn dans les eaux

Les valeurs des concentrations totales des métaux lourds cadmium, cuivre, plomb, mercure et zinc (µg / L) dans la rivière Kossan sont présentées dans le **Tableau I**.

Les résultats ont montré que les métaux Cd, Cu, Pb, Hg et Zn ont été détectés dans les échantillons d'eau prélevés avec des valeurs variant de nd à 0,45 ; 1,09 à 242 ; 1,75 à 10,10 ; 0,03 à 15,1 et de 0,86 à 2,30 µg/L, respectivement



La moyenne spatiale de la concentration totale en plomb des eaux de surface a été comprise entre 1,75 et 10,11 µg/L avec une moyenne de  $4,99 \pm 2,77$  µg/L. L'ordre de contamination s'est établi comme suit : KO2 < KO4 < KO5 < KO3 < KO1. Aucune tendance n'a été observée le long la rivière, mais les plus fortes concentrations totales ont été observées aux stations KO2 et KO4 près des plantations de cacao, de café et d'hévéa.

Les concentrations totales de cadmium n'ont pas été détectées dans toutes les stations et ont varié de 0,06 à 0,45µg/L avec une moyenne de  $0,14 \pm 0,11$  µg/L. L'ordre de contamination s'est établi comme suit : KO1 < KO5 < KO2 < KO3 < KO4.

La concentration spatiale totale en mercure dans les eaux de surface ont varié de 0,03 à 15,09 µg/L avec une moyenne de  $3,44 \pm 4,25$  µg/L. L'ordre de contamination s'est établi comme suit : KO2 < KO3 < KO5 < KO1 < KO4. Aucun gradient apparent n'a été trouvé dans la concentration totale de mercure le long la rivière, mais la concentration totale la plus élevée a été observée à la station KO1 situées dans la ville de Alépé.

La concentration spatiale totale en cuivre dans les eaux de surface ont varié de 1,09 à 242,43 µg/L avec une moyenne de  $58,50 \pm 71,22$  µg/L. L'ordre de contamination s'est établi comme suit :

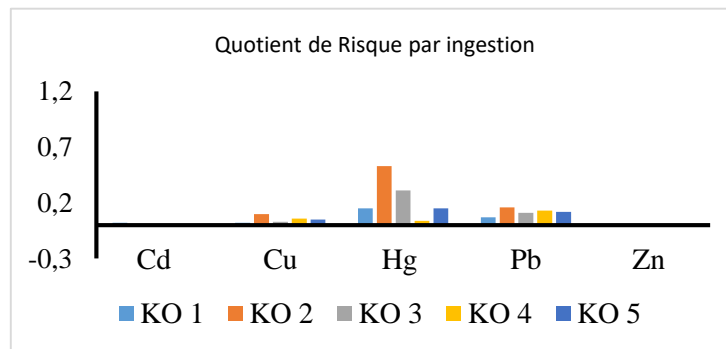
KO2 < KO5 < KO4 < KO3 < KO1. Aucun gradient apparent n'a été trouvé dans la concentration totale de cuivre le long de la rivière, mais les concentrations totales les plus élevées ont été observées aux stations KO2 située près des plantations industrielles de cultures commerciales telles que le cacao et l'hévéa et KO5 située près de la forêt classée.

La concentration spatiale totale en zinc dans les eaux de surface ont varié de 2,30 à 0,38 µg/L avec une moyenne de  $1,88 \pm 0,38$  µg/L. L'ordre de contamination s'est établi comme suit :

KO3 < KO5 < KO2 < KO4 < KO1.

**Tableau I** : Concentration des éléments traces Cd, Cu, Pb et Zn (µg/L)

Stations	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn
KO 1	2,28 ±1,10	2,83 ±1,52	0,27 ±0,26	21,94 ±5,64	1,50 ±0,90
KO 2	7,98 ±10,05	6,80 ±4,68	0,11 ±0,06	121,76 ±170,65	1,92 ±0,21
KO 3	4,70 ±1,79	4,73 ±2,17	0,10 ±0,02	36,78 ±23,22	2,15 ±0,21
KO 4	0,66 ±0,88	5,44 ±5,07	0,09 ±0,03	73,55 ±46,17	1,83 ±0,09
KO 5	2,28 ±2,74	4,98 ±2,35	0,16 ±0,06	55,49 ±75,11	2,02 ±0,16
Moyenne	3,44	4,98	0,13	58,50	1,88
Ecart-type	4,25	2,77	0,11	71,22	0,38
<b>WHO</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>2000</b>	<b>3000</b>
<b>USEPA</b>		<b>15</b>	<b>5</b>	<b>1300</b>	<b>5000</b>



**Figure 2** : Variation du quotient de risque par voie orale ( $QD_{i_{ing}}$ ).

Les valeurs  $QD_i$  pour les métaux Cd, Cu, Pb et Zn sont inférieures à 1 dans tous les échantillons.

Ces résultats démontrent que les métaux ne peuvent causer des effets néfastes par ingestion de l'eau contaminée et qu'il n'y a pas de risque de santé par ingestion de la population pour tous les ETM étudiés [6-7]. En outre, les QD<sub>i</sub> dans la zone d'étude ont été trouvés dans l'ordre suivant : Hg> Pb> Cu> Cd> Zn.

### 3.2-Discussions

Dans l'ensemble, en ce qui concerne les variations saisonnières, les résultats de la présente étude ont démontré que la rivière Kossan a montré des concentrations plus ou moins élevées en métaux lourds pendant la saison des pluies. Des concentrations élevées en mercure et en plomb, des concentrations modérées en cuivre et en cadmium et de faibles concentrations en Zn ont été observés. Ainsi, les concentrations mesurées pendant les saisons des pluies peuvent être dues aux rejets provenant des terres agricoles par ruissellement des eaux de pluies [8]. Les concentrations élevées en mercure et en plomb pendant la saison des pluies pourraient être la conséquence d'importants apports de métaux provenant des écoulements de surface et des déversements en amont. La concentration en métaux lourds diminue la plupart du temps de l'amont vers l'aval par suite de dépôts rapides dus à des processus de floculation sous l'influence graduelle de la salinité. Dans quelques cas, des tendances inverses ou nuls ont été observées, attribuables à la contamination locale causée par des activités anthropiques telles que les activités urbaines, agricoles, de transport et minières. Comme la plupart des communautés locales utilisent les eaux de la rivière comme eau de boisson, pour se laver et cuisiner sans aucun traitement préalable, les concentrations totales ont été comparées aux normes de WHO (2006) [4] pour la santé.

Tous les échantillons prélevés dans la rivière ont des concentrations totales en cadmium, de cuivre et de zinc inférieures aux limites autorisées par WHO (2006). Cependant des concentrations en mercure et en plomb sont proches des valeurs limites de WHO (2006). Les résultats du calcul de l'indice quotient de risque ont montré que l'utilisation des eaux de la rivière ne cause aucun risque sanitaire. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de ces eaux ne représente aucun risque sanitaire pour la population, cependant si le niveau de contamination augmente, un risque sanitaire pourrait apparaître.

### Conclusion

Les concentrations totales obtenues en Hg et en Pb dans les eaux de la rivière Kossan ont été proches de la limite permise de WHO (2006) pendant la saison des pluies. Cette forte contamination peut être due aux activités anthropiques pratiquées dans la zone. L'étude révèle la nécessité de mettre en place des programmes de recherches solides et des systèmes de surveillance dans les eaux de surface pour comprendre et anticiper la pollution de la rivière Kossan et en amont le fleuve Comoé où se jette la rivière.

### Références bibliographiques

- [1] Ouattara AA, Yao KM, Kinimo KC, Trokourey A. 2020. Assessment and bioaccumulation of arsenic and trace metals in two commercial fish species collected from three rivers of Côte d'Ivoire and health risks. *Microchemical Journal*, 154: 104604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104604>.
- [2] Muhammad, S., Shah, M.T., Khan, S., 2011. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal*, 98, 334–343.
- [3] Ouattara AA, Yao KM, Soro MP, Diaco T, Trokourey A. 2018. Arsenic and Trace Metals in Three West African rivers: Concentrations, Partitioning, and Distribution in Particle-Size Fractions. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(3): 449-463. DOI: 10.1007/s00244-018-0543-9.
- [4] World Health Organization (WHO)., 2006. Guidelines for drinking water quality. 2nd Edn, Recommendations, WHO, Geneva 1.
- [5] Sadeghi S., Harchegani M.K. & Younesi H., 2012. Suspended sediment concentration and particle size distribution, and their relationship with heavy metal content. *Journal of Earth System Sciences* 121: 63–71.
- [6] United States Environmental Protection Agency (USEPA)., 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund (Volume 1) - Human Health. Evaluation Manual Part A Interim Final.EPA/540/1-89/002.Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, USA.
- [7] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing China. *Environmental Pollution*, 152, 686–692.
- [8] Islam M.S., Ahmed M.K., Habibullah-Al-Mamun M. & Hoque M.F., 2015. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh. *Environ Earth Sciences* 73: 1837–1848.

## Distribution du cadmium dans les sédiments des zones aurifères de M'bengué et Tengréla

Koffi Pierre Dit Adama N'goran<sup>1\*</sup>, Kouassi N'guessan Louis Bérenger<sup>1</sup>, Ahbeauriet Ahmed Ouattara<sup>4</sup>, Donourou Diabate<sup>2</sup>, Kakou Charles Kinimo<sup>1</sup>, Koffi Marcellin Yao<sup>3</sup>, Albert Trokourey<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Peleforo Gon Coulibaly, UFR Sciences Biologiques, Département de Mathématiques Physique Chimie BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup> Université Félix Houphouët Boigny, Laboratoire de Chimie Physique, 22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

<sup>3</sup> Centre de Recherches Océanologiques (CRO), Département Environnement, 29 rue des Pêcheurs, BP V 18 Abidjan

<sup>4</sup> Université Alassane Ouattara, UFR Sciences Médicales, Département Sciences et techniques, BP 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire

**Courriel de l'auteur correspondant : ngorankoffipierre@gmail.com**

### Résumé

La contamination métallique de l'environnement par les activités minières est un problème majeur, en raison des risques d'exposition de la population et de la faune [1 ; 2]. Cependant, peu de données sont disponibles sur la contamination métallique des ressources en eau en Afrique de l'Ouest [3 ; 4]. L'objectif de ce travail est de comprendre la distribution, la mobilité et la toxicité potentielle du cadmium dans les sédiments des zones aurifères au Nord de la Côte d'Ivoire. La méthodologie consiste à déterminer les concentrations et la mobilité du cadmium. Les résultats ont montré que les concentrations totales moyennes en cadmium ( $0,32 \pm 0,17$  à  $0,61 \pm 0,4$   $\mu\text{g/g}$ ) ont été supérieures aux données de référence ( $0,1$   $\mu\text{g/g}$ ) de la croûte terrestre. Les sédiments sont contaminés avec un enrichissement anthropique en cadmium. Le cadmium est principalement lié à la structure cristalline des sédiments (56,11 à 78,25 %) indiquant sa faible mobilité. L'évaluation de la toxicité potentielle a montré que le cadmium présente un faible risque de toxicité. Des études ultérieures portant sur la détermination des concentrations totales du cadmium dans les poissons et l'évaluation du potentiel de transfert métallique du sédiment au poisson achèveront ce travail.

**Mots clés :** Zones aurifères ; cadmium ; toxicité ; mobilité.

### Distribution of cadmium in the sediments of the gold zones of M'bengue and Tengrela

#### Abstract

Metallic contamination of the environment by mining activities is a major problem, due to the risks of exposure of the population and wildlife [1; 2]. However, few data are available in West Africa water resources contamination by cadmium [3; 4]. The objective of this work is to understand the distribution, the mobility and the potential toxicity of cadmium in the sediments of gold-bearing areas in northern Côte d'Ivoire. The methodology consists to determine the total concentrations and the mobility of cadmium. The results showed that the average total cadmium concentrations ( $0.32 \pm 0.17$  to  $0.61 \pm 0.4$   $\mu\text{g/g}$ ) were higher than the upper continental crust value ( $0.1$   $\mu\text{g/g}$ ) Sediments in the study areas were contaminated with anthropogenic cadmium enrichment. Cadmium is mainly bound to the crystalline structure of the sediments (56.11 to 78.25%) indicating its low mobility. The assessment of potential toxicity showed that cadmium has a low toxicity risk. Further studies including the determination of cadmium totals concentrations in fish and the assessment of the ability of fish to accumulate metal from the sediment.

**Key words:** Gold-bearing areas; cadmium; toxicity; mobility.

#### 1. Introduction

Au cours de ces trois dernières décennies on assiste à une véritable ruée minière, que ce soit sur l'or, l'argent, le cuivre ou les métaux plus rares et spécifiques. Ces ressources minières peuvent en effet s'avérer décisives, puisque de leur détention dépend le développement économique d'un pays, d'une région ou même d'une localité. Cependant, la gestion des activités minières dans les pays en développement se fait le

plus souvent sans tenir compte des conséquences environnementales et sociales sur les populations directement impactées par ces activités.

Les activités minières peuvent engendrer d'énormes quantités des polluants chimiques dans l'environnement dont figurent les éléments traces métalliques (ETM) [5]. La pollution de l'environnement par les ETM constitue un problème majeur, en raison de leur non biodegradabilité et de leur toxicité [7]. Parmi ces ETM, figurent le cadmium (Cd). Le Cd provoque chez l'homme le cancer de la peau, des fractures osseuses, l'hypertension et les dysfonctionnements rénaux [8]. Ces ETM émis dans l'environnement sont susceptibles de se retrouver dans les sédiments constituant ainsi un réservoir ultime pour ces polluants. De ce fait, il est important de surveiller le niveau de contamination des ETM dans les sédiments et plus particulièrement dans les régions impactées par l'extraction de l'or. Plusieurs études ont montré que les sédiments aux alentours des sites miniers sont contaminés en Cadmium [9]. Ces études se sont plus focalisées sur les sites d'extraction d'or situés en Asie et en Amérique. Peu d'études ont concerné les sites miniers en Afrique plus précisément en Afrique Subsaharienne [4]. Les données sur la contamination métallique des sédiments dans les zones minières sont rares en Côte d'Ivoire. Récemment, Kinimo et al. [3] ont réalisé une étude sur la contamination métallique des sédiments dans les zones d'exploitation aurifères situées dans le Centre-Ouest et le Sud-Est de la Côte d'Ivoire, précisément à Afema (Aboisso), Agbaou (Divo) et Bonikro (Divo). Cette étude a montré que les concentrations en cadmium (variant entre 0,4 µg/g et 1,24 µg/g) dans les sédiments des différentes stations ont été largement supérieures à la valeur pré-industrielle (0,1 µg/g) [10]. Cette étude ne permet pas de prédire ni la mobilité, ni la toxicité potentielle des métaux. De plus, la distribution des métaux dans les sédiments peut varier en fonction du temps selon la variation des conditions physico-chimiques du milieu (pH, salinité, potentiel redox, force ionique, etc.) [11]. En Côte d'Ivoire, les études portant sur la mobilité des métaux traces dans les sédiments se sont plus focalisées sur la lagune Ebrié. Ces études ont montré que le cadmium présente des potentiels de mobilité importants dans les sédiments [12]. Par conséquent, l'étude de la spéciation chimique des métaux traces dans les sédiments des zones minières s'avère nécessaire pour mieux comprendre leur disponibilité et leur toxicité potentielle.

L'objectif de ce travail est de comprendre la distribution, la mobilité et la toxicité potentielle du cadmium (Cd) dans les sédiments à proximité des zones minières au Nord de la Côte d'Ivoire, à travers l'étude de la spéciation chimique des métaux traces (cadmium). Les objectifs spécifiques sont : (i) représenter la distribution spatiale du Cd dans les sédiments des zones d'exploitation aurifères du Nord et d'évaluer la mobilité du cadmium dans les sédiments.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Zone d'étude**

Le district des savanes (90 25 '00 " Nord et 50 35' 00 " Ouest) est situé au nord de la Côte d'Ivoire, à proximité du Mali et du Burkina Faso. Il a une superficie de 40323 km<sup>2</sup> et une population estimée à 1,607 million d'habitants en 2014 [13]. Le climat est soudanais chaud et sec avec deux saisons distinctes : une saison des pluies de mi-juin à octobre et une saison sèche de novembre à mi-juin. La saison sèche est caractérisée par la présence de l'harmattan (décembre à février) avec une température moyenne de 30°C. Dans le nord de la Côte d'Ivoire, la géologie est principalement constituée de sols ferreux [20]. Korhogo se trouve dans le bassin du fleuve Bandama, tandis que Tengréla est drainé par le fleuve Bagoé. Le district de la savane est bien connu à travers des activités telles que l'élevage, le coton, l'anacarde et les activités alimentaires [13], en plus d'un certain nombre d'extractions industrielles et artisanales et artisanales d'or [14]. Dans cette étude, deux villes ont été sélectionnées dans le district des savanes (Korhogo et Tengréla) pour avoir une idée de l'état de contamination en éléments traces métalliques de leurs environnements. Les sites sélectionnés sont la zone aurifère de Korhogo (station R1 à R5, M1 à M5 et K1 à K10) et la zone aurifère de Tengréla (station T1 à T10). Cette situation a été favorisée par l'implantation de deux industries minières aurifères, Ran gold (Korhogo) et Perseus Mining (Tengréla) dans ces villes, ainsi que par l'existence de plusieurs extractions d'or artisanales et à petite échelle. Pour mener à bien notre étude,

plusieurs échantillons ont été collectés dans les zones d'exploitation aurifère de Korhogo. Les stations R1 à R5 sont très éloignées de l'extraction industrielle d'or de Tongon de la forêt classée de Badénoú et non loin d'une zone d'exploitation artisanale abandonnée. En revanche, les stations M1 à M5 sont situées à proximité de l'industrie aurifère de Rand, une mine d'or à ciel ouvert en activité. Les autres stations sont situées dans deux villages d'exploitation artisanale de l'or, Taoura (K1 à K5) et Bévogo (K6 à K10).

## 2.2. Caractérisation des sédiments et analyse du cadmium

Les campagnes d'échantillonnage ont eu lieu en 2016 pendant une saison. La collecte des échantillons de sédiments, la digestion et les mesures de concentration en métaux totaux ont été décrites par N'goran et al. [15]. Cinq (5) échantillons de sédiments de surface (0-5cm) ont été collectés sur chaque site (Figure 1). Au total, 30 échantillons de sédiments ont été collectés par saison. Afin de prendre en compte la variabilité locale, chaque échantillon (300 g) a été composé de cinq sous-échantillons collectés à l'aide d'une benne Van Veen en acier inoxydable (d'une surface de 0,02 m<sup>2</sup>) [16]. Sans vider la benne, un échantillon a été prélevé au centre avec une cuillère en polyéthylène (lavée à l'acide) pour éviter toute contamination par les parties métalliques de la drague. Les échantillons ont ensuite été mis dans des sacs de glace et transportés au laboratoire, stockés dans une unité de congélation avant la procédure de séchage. Les échantillons de sédiments ont été séchés à l'air à température ambiante [17], broyés avec un mortier en agate pour passer à travers un tamis de 63 µm, puis stockés dans des sacs en polyéthylène de type zip et expédiés au Laboratoire de Chimie Organique Bioorganique Réactivité et Analyse (COBRA), Université de Rouen, France pour des analyses plus poussées. Les échantillons de sédiments ont été digérés à l'aide d'un système de digestion assistée par micro-ondes (micro-ondes Milestone Ethos 1, Shelton, US), selon la méthode 3051 A [18].

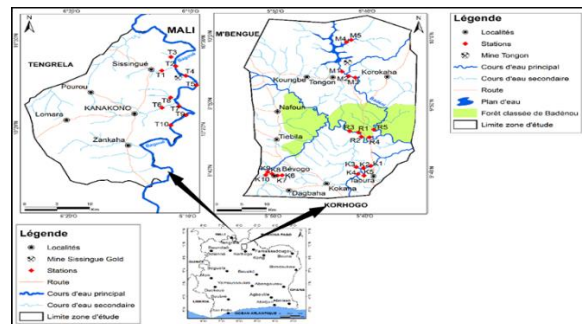


Figure 1: Localisation de la zone d'étude et des stations de prélèvement

## 2.3. Évaluation environnementale des sédiments

Le facteur d'enrichissement (FE) est un outil utile pour déterminer le degré de pollution anthropique par les métaux lourds [19]. Le FE est calculé à l'aide de la relation ci-dessous :

$$EF = \frac{\left(\frac{C_s}{[Fe]_s}\right)}{\left(\frac{C_{ref}}{[Fe]_{ref}}\right)} \quad (1)$$

Où  $C_s$  et  $[Fe]_s$  sont les concentrations du métal et du fer dans le sédiment, et  $C_{ref}$  et  $[Fe]_{ref}$  sont les concentrations de référence du métal et de fer dans la haute croûte continentale (UCC) [15]. Les valeurs de FE comprises entre 0,5 et 1,5 indiquent une origine naturelle des métaux, alors que celles supérieures à 1,5 sont attribuées à des apports anthropiques [20].

## 2.4. Evaluation du risque de toxicité

Le code d'évaluation des risques (RAC) a été utilisé pour évaluer les risques environnementaux et les effets biologiques délétères que pourraient occasionner certaines concentrations des polluants métalliques dans les sédiments [21 ;22]. L'évaluation de ce risque est faite en considérant la fraction échangeable et liée aux carbonates (F1). Cette fraction représente la fraction la plus toxique pour l'environnement [21 ; 22]. Le taux de risque est déterminé selon la relation suivante:

$$\text{RAC (\%)} = \frac{F_1}{F_1+F_2+F_3+F_4} \times 100 \quad (2)$$

Quand le pourcentage de risque (RAC) est inférieur à 1 %, le sédiment ne présente pas de risque pour l'environnement aquatique. Les pourcentages de  $1 < \text{RAC} < 10$  reflètent un faible risque. Ceux de  $11 < \text{RAC} < 30$  et de  $31 < \text{RAC} < 50$  indiquent respectivement un risque moyen et un haut risque. Au-delà de 50%, le sédiment peut provoquer un très haut risque et est considéré comme dangereux parce que les métaux peuvent être assimilés facilement par les espèces aquatiques.

## 2.5. Méthodes statistiques

Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide des logiciels Sigma plot version 12.0 et STATISTICA version 7.1.

## 3. Résultat et Discussions

### 3.1. Distribution du cadmium dans les sédiments de M'bengué et de Tengrela

Les variations des concentrations du cadmium dans les sédiments de M'bengué sont représentées par la Figure 2 et celles dans les sédiments de Tengrela par la figure 3. Les concentrations du cadmium dans les sites de M'bengué varient de 0,1 à 2,03 µg/g avec une moyenne de  $0,61 \pm 0,4$  µg/g. A Tengrela, les valeurs ont oscillé entre 0,09 à 0,60 µg/g avec une moyenne de  $0,32 \pm 0,17$  µg/g. L'analyse Anova ( $p < 0,05$ ) n'a montré aucune différence significative entre les différentes stations. Les valeurs moyennes obtenues sont largement supérieures aux données du cadmium (0,1 µg/g) de la croûte terrestre (UCC) [15], suggérant que les sédiments des zones étudiées sont le siège d'une contamination d'origine anthropique en cadmium. Cette accumulation peut être due à l'agriculture (utilisation des engrais phosphatés et pesticides), l'extraction minière industrielle et artisanale. Selon, Lane et al. [23] l'utilisation des engrais phosphatés à long terme pour pratiquer l'agriculture peut entraîner une forte contamination de l'environnement par le cadmium. Signalons qu'à Tengrela pendant notre période d'échantillonnage, les activités d'extraction de l'or à Sissingué où est implantée la société industrielle d'extraction n'avaient pas véritablement débuté de façon pratique. Ainsi, les concentrations élevées du cadmium à Sissingué pourraient s'expliquer par la géologie de site dominée par les roches sédimentaires [3 ;24]. Les concentrations du cadmium dans les sédiments de M'bengué ont varié entre 0,1 µg/g et 1,90 µg/g avec une moyenne de  $0,61 \pm 0,40$  µg/g en saison sèche. En saison des pluies à M'bengué, les concentrations se sont trouvées dans la gamme de 0,11 - 2,03 µg/g avec une moyenne de  $0,62 \pm 0,43$  µg/g. Dans les sédiments de Tengrela, les gammes ont été de 0,1 - 0,6 µg/g et de 0,09 - 0,73 µg/g respectivement en saison sèche et en saison de pluie avec des moyennes respectives de  $0,29 \pm 0,14$  µg/g et  $0,35 \pm 0,20$  µg/g. Aucune variation saisonnière significative (ANOVA,  $p < 0,05$ ) n'a été observée ni à M'bengué, ni à Tengrela. D'une manière générale, les concentrations du cadmium suivent la même variation saisonnière au sein d'une même station. En effet, les concentrations augmentent de la saison sèche à la saison des pluies. Les fortes concentrations obtenues en saison des pluies s'expliqueraient par le phénomène de pluviolessivage. En effet, en période pluvieuse, le pluviolessivage entraîne des quantités importantes des matières en suspension due au transport de particules organiques et minérales. Ces particules en suspension sont également chargées en éléments traces métalliques [25]. D'une manière générale, les concentrations du cadmium obtenues dans les sédiments de M'bengué et de Tengrela

sont dans la gamme que celles obtenues par Agyarko et al. [26] et Chibunda et al.[27] respectivement au Ghana et en Tanzanie (Tableau 1). Nos données sont supérieures à celles obtenues à Nevada (USA) [28] et en Corée du Sud [29]. Les activités d'extractions minières exercées dans les zones de M'bengué et de Tengréla seraient d'importantes sources de contamination des sédiments en cadmium. Alors que, les études menées au Japon [30], en Roumanie [31] et en Thaïlande [32] ont révélé des concentrations en cadmium plus élevées que celles de la présente étude.

Aucune variation saisonnière (ANOVA,  $p < 0,05$ ) des concentrations du cadmium n'a été observée dans cette étude. De ce fait la moyenne des concentrations totales du cadmium sera utilisée dans la suite du travail. Cependant, une étude sur une très longue période s'avère nécessaire pour une meilleure compréhension de la distribution saisonnière du cadmium. Les concentrations totales enregistrées ne fournissent aucune information sur le degré de contamination et sur la qualité des sédiments étudiés. Par conséquent, une étude plus approfondie prenant en compte le calcul des indices métalliques et la comparaison des concentrations aux normes de la qualité des sédiments s'avère nécessaire.

**Tableau 1: Comparaison des concentrations du cadmium avec celles la littérature**

Pays	Types	Cadmium ( $\mu\text{g/g}$ )	Auteurs
M'bengué	Sédiment	0,10-2,03	Présente étude
Tengréla	Sédiment	0,09-0,73	Présente étude
Tanzanie	Sédiment	0,43-0,86	[27]
Japon	Sédiment	0,6-2,29	[30]
Ghana	Sédiment	0,17-0,63	[26]
Corée du sud	Sédiment	0,3-0,5	[29]
Nevada, USA	Sédiment	0,01-0,474	[28]
Roumanie	Sédiment	3,14-6,30	[31]
Thaïlande	Sédiment	0,11-2,38	[32]

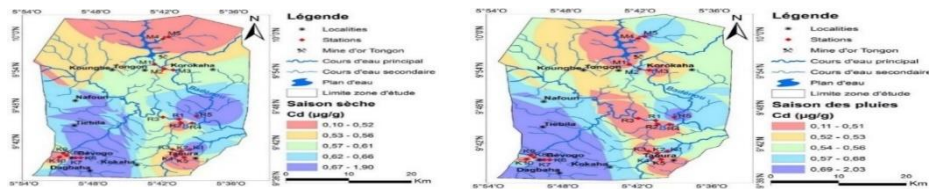


Figure 2: Distribution du Cadmium dans les sédiments de M'bengué

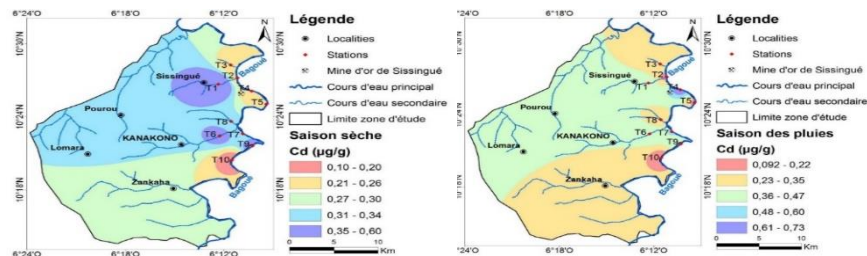


Figure 3: Distribution du cadmium dans les sédiments de Tengréla

### 3.2. Facteur d'Enrichissement (FE)

Les différents niveaux d'état de contamination observés nécessitent la détermination de la valeur du bruit de fond géochimique (Bn) du milieu. De plus, l'indice de géoaccumulation a permis d'établir un classement

de nos sédiments en fonction des concentrations métalliques. Néanmoins, le coefficient « 1,5 » qui doit à priori tenir compte de l'hétérogénéité du sédiment est discutable. En effet, les métaux sont principalement associés aux particules fines (argiles, oxydes de fer, matières organiques, sulfures, etc.) [33]. Il serait donc nécessaire d'exprimer les concentrations en fonction d'un paramètre lié à la structure du sédiment. Dans le cas du présent travail, nous avons normalisé les concentrations du Cd par rapport au fer que nous avons trouvé très abondant dans nos sédiments. De plus, le fer étant reconnu comme un élément d'origine terrigène [34], la normalisation nous permettra de discriminer les apports anthropiques des sources naturelles à partir du Facteur d'Enrichissement (FE). Les valeurs du FE calculées sont représentées sur la figure 5. Les valeurs de la figure 5 montrent que les facteurs d'enrichissement du cadmium excèdent largement 1,5 ( $3,35 \leq FE \leq 9,71$ ) dans les sédiments dans les différentes zones. Cela indique un enrichissement anthropique en cadmium.

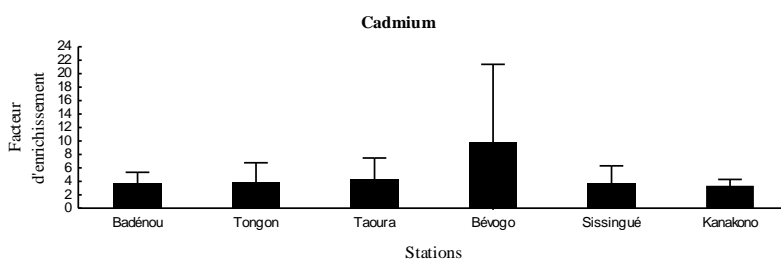


Figure 5: Variations du facteur d'enrichissement dans les sédiments

### 3.3. Evaluation de la mobilité potentielle du cadmium dans les sédiments

Dans le but de valider la méthode d'extraction séquentielle utilisée, les taux de recouvrement T(%) ont été calculés en divisant la somme des concentrations d'un élément pour les quatre étapes d'extraction (F1+F2+F3+R) par la concentration totale déterminée par digestion acide.

La répartition du cadmium dans les différentes fractions des sédiments est présentée par la figure 6.

Le cadmium est majoritairement lié à la fraction résiduelle (R) avec des pourcentages variant entre  $56,11 \pm 7,43$  % (Tongon) et  $78,25 \pm 8,63$  % (Taoura). Soit une concentration variant entre  $0,29 \pm 0,05$   $\mu\text{g/g}$  et  $0,41 \pm 0,17$   $\mu\text{g/g}$ . Ces résultats suggèrent qu'une part importante du cadmium est liée à la structure cristalline du sédiment. L'analyse ANOVA montre qu'il y a une différence significative à  $p < 0,05$  à M'bengué entre les stations de Tongon, Taoura et de Bévogo. Les proportions les plus élevées ont été obtenues à Taoura et Bévogo. A l'opposé, aucune différence significative (ANOVA,  $p < 0,05$ ) n'a été observée entre les stations de Tengréla. Nos résultats sont en accord avec ceux de Sebei et al. [35], qui ont montré que le cadmium est majoritairement lié à la fraction résiduelle (60 %) dans les sédiments de la rivière de Tessa dans les environs d'une mine en Tunisie. De même, Olujimi et al. [36] ont montré que la fraction résiduelle contrôle la distribution du cadmium dans les fractions des sédiments collectés aux alentours de la mine Igoun au Nigéria. En revanche, Makinde et al. [37] ont montré que le cadmium n'était pas principalement lié à la fraction résiduelle dans les sédiments des cours d'eau dans les environs d'une mine d'or située à Osun State au Sud-ouest du Nigéria. Ce qui est contraire à nos résultats.

Les proportions du cadmium liées à la matière organique et aux sulfures (F3) se trouvent dans la gamme de  $8,38 \pm 5,44$  % (Bévogo) à  $17,11 \pm 9,85$  % (Tongon). Ces pourcentages correspondent à des concentrations variant entre  $0,06 \pm 0,04$   $\mu\text{g/g}$  et  $0,09 \pm 0,02$   $\mu\text{g/g}$ .

Ces faibles proportions de la fraction F3 suggèrent qu'une faible quantité de cadmium liée à la matière organique serait disponible dans les conditions oxydantes.

La fraction (F2) de cadmium liée aux oxydes de fer et de manganèse oscille entre  $5,44 \pm 2,97$  % (Kanakono) et  $13,48 \pm 10,51$  % (Sissingué). Cela équivaut à une gamme de concentration totale de  $0,02 \pm 0,01$   $\mu\text{g/g}$  à



0,04±0,03 µg/g. Cette fraction liée aux oxydes représente la fraction réactive la plus importante dans les sédiments de Badénou, Taoura, Bévogo et Sissingué. Ainsi, une part importante du cadmium dans les sédiments de ces zones peut être fixée par les oxydes de fer et de manganèse. Par conséquent, une modification des conditions d'oxydoréduction entrainerait la solubilisation du cadmium par dissolution de ces oxydes.

Les pourcentages du cadmium liés à la fraction acido-soluble (F1) sont compris entre 5,24±1,58% (Taoura) et 15,61±4,54% (Tongon), correspondant à une concentration de 0,02±0,01µg/g à 0,08±0,03 µg/g. La zone d'extraction industrielle de Tongon a enregistré le pourcentage le plus élevé avec une différence significative (p<0,05) par rapport aux autres sites. Ce qui équivaut à une concentration de 0,08±0,03 µg/g pouvant être disponible. La distribution du cadmium dans les différentes phases des sédiments de M'bengué et de Tengréla est le suivant :

**Badénou:** fraction résiduelle (R) > fraction liée aux oxydes (F2) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1).

**Tongon:** Fraction résiduelle (R) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1) > fraction liée aux oxydes (F2),

**Taoura:** fraction résiduelle (R) > fraction liée aux oxydes (F2) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1),

**Bévogo:** Fraction résiduelle (R) > fraction liée aux oxydes (F2) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1),

**Sissingué:** Fraction résiduelle (R) > fraction liée aux oxydes (F2) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3),

**Kanakono:** Fraction résiduelle (R) > fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F3) > fraction échangeable et liée aux carbonates (F1) > fraction liée aux oxydes (F2).

Dans les stations de M'bengué, l'ordre de répartition du cadmium dans les sédiments est identique dans les stations de Badénou, Taoura et Bévogo. Cet ordre est différent de celui de Tongon. Cette différence pourrait s'expliquer par les différents types d'activités d'extraction dans ces zones. Les activités à Tongon sont industrielles alors que ceux de Bévogo, Taoura et Badénou sont de nature artisanale.

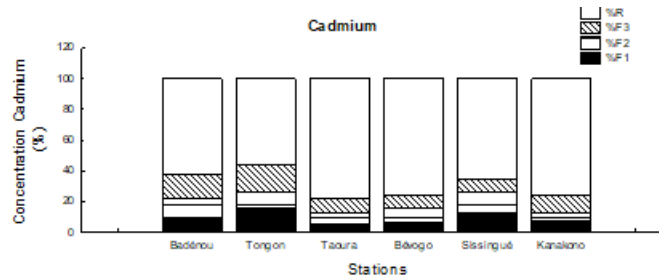


Figure 6 : pourcentages du cadmium liés aux différentes fractions des sédiments

F1: fraction échangeable liée aux carbonates

F2: fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse

F3: fraction liée à la matière organique et aux sulfures

R: fraction résiduelle

### 3.4. Evaluation du risque de toxicité liée au cadmium

Le tableau 2 donne les valeurs des risques de toxicité du cadmium dans les sédiments des différentes stations.

Les résultats montrent que les sédiments de Badénou, Taoura, Bévogo et Kanakono peuvent présenter un faible risque de toxicité par le cadmium avec des pourcentages variant entre 5,24 et 9,60%. Tandis que les

sédiments de Tongon et Sissingué peuvent présenter un risque moyen de toxicité par le cadmium ( $12,28 \leq \text{RAC} (\%) \leq 15,61$ ).

Tableau 2 : les valeurs des risques de toxicité du cadmium

Station		cadmium
Badénou	RAC(%)	9,60
Tongon	RAC(%)	15,61
Taoura	RAC(%)	5,24
Bévogo	RAC(%)	6,11
Sissingué	RAC(%)	12,28
Kanakono	RAC(%)	7,08

#### 4. Conclusion

Le travail visait à étudier le niveau de contamination du cadmium des sédiments des zones aurifères de M'bengué et de Tengréla. L'évaluation du degré d'accumulation du cadmium a été faite à travers la détermination des concentrations totales et le calcul des indices de pollution. Les résultats ont aussi montré que les concentrations totales moyennes du cadmium (entre 0,32  $\mu\text{g/g}$  et 0,61  $\mu\text{g/g}$ ) dans les sédiments des différentes zones étaient plus élevées que celles de la croûte terrestre (0,01  $\mu\text{g/g}$ ), suggérant une contamination d'origine anthropique de ces sédiments. Les sédiments de M'bengué ont été plus contaminés en cadmium que ceux de Tengréla. La mobilité du cadmium dans les sédiments a été évaluée à travers la méthode d'extraction séquentielle. Il ressort que le cadmium est principalement associé à la phase résiduelle des sédiments avec des pourcentages variant entre 56,11 % et 78,25 % pour le cadmium. Ces résultats suggèrent qu'une part importante de ces métaux est liée à la structure cristalline des sédiments. L'évaluation de la toxicité potentielle a montré que le cadmium étudié présente un faible risque de toxicité pouvant provoquer rarement des effets néfastes sur la vie aquatique. Néanmoins, des proportions importantes des fractions non-résiduelles du cadmium (entre 0,082 et 0,238  $\mu\text{g/g}$ ) ont été obtenues dans les différents sédiments. Ces concentrations étant supérieures à celles de la croûte terrestre (0,1  $\mu\text{g/g}$ ), le cadmium pourrait constituer une menace pour les organismes.

#### 5. Bibliographie

- [1] Ali, H., Khan, E. et Ilahi, I. J. chem. (2019) 2019 ; 1.
- [2] Kortei, N. K., Heymann, M. E., Essuman, E. K., Kpodo, F. M., Akonor, P. T., Lokpo, S. Y. et Tettey, C. Toxicol. Rep. (2020) 7 ; 360.
- [3] Kinimo, K.C., Yao, K.M., Marcotte, S., Kouassi, N.B.L. et Trokourey, L. J. Geochem. Explor. (2018) 190;265.
- [4] Niane, B., Moritz, R., Guédron, S., Ngom, P. M., Pfeifer, H. R., Mall, I. et Poté, J. J. Geochem. Explor. (2014) 144; 517.
- [5] Ngure, V., Davies, T., Kinuthia, G., Sitati, N., Shisia, S. et Oyoo-Okoth, E. J. Geochem. Explor. (2014) 144; 511.
- [7] Cai, L.M, Xu, Z.C, Qi, J.Y, Feng, Z.Z. et Xiang, T.S. Chemosphere (2015) 127 ; 127.
- [8] Zukowska, J. et Biziuk, M. J. Food Sci. (2008) 73; 2.
- [9] Intamat, S., Phoonaploy, U., Sriuttha, M., Tengjaroenkul, B. et Neeratanaphan, L. Hum. Ecol. Risk Assess. (2016) 22; 1418.
- [10] Wedepohl, K. H. Geochim. Cosmochim. Acta (1995) 59; 1217.
- [11] Barik, S. K., Muduli, P. R., Mohanty, B., Rath, P. et Samanta, S. Environ. Sci. Pollut. Res. (2018) 25 ; 572.
- [12] Kouassi, N. L. B., Yao, K. M., Sangare, N., Trokourey, A. et Metongo, B. S. J. Soils Sediments (2019) 19 ; 929.
- [13] N'goran, K. P. D. A., Diabate, D., Kouassi, N., Yao, K. M., Kinimo, K. C., Ouattara, A. A. et Trokourey, A. Environ. Earth Sci. (2022) 81;12, 1-18.
- [14] Sako, A., Semdé, S. et Wenmenga, U. J. Afr. Earth Sci. (2018) 145,297-316.
- [15] N'goran, K.P.D.A., Kouassi, N.L.B., Diabate, D., Ouattara, A. A., Kinimo, K. C., Yao, K. M. et Trokourey, A. Sci. J. Chem. (2022) 10;3,61-72.
- [16] Saleem, M., Iqbal J. et Shah, M.H. Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. (2015) 4 ; 27.

- [17] Zahra, A., Hashmi, M.Z., Malik, R.N. et Ahmed, Z. *Sci. Total Environ* (2014) 470 ; 925.
- [18] USEPA, *Für Anal Chem*, (2007) 1; 30.
- [19] Kowalska, J., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Setlak, M., Zaleski, T. et Waroszewski, J. *Environ. Pollut.* (2016) 218 ; 1023.
- [20] Zhang, J. et Liu, C.L. *Estuar. Coast* (2002) 54; 1051.
- [21] Canuto, F.A.B., Garcia, C.A.B., Alves, J.P.H. et Passos, E.A. *Environ. Monit. Assess.* (2013) 185 ; 6173.
- [22] Nemati, K., Bakar, N.K.A., Abas, M.R. et Sobhanzadeh, E. *Journal Hazard. Mater.* (2011) 192; 402.
- [23] Lane, E. A., Canty, M. J. et More, S. J. *Vet. Sci. Res. J.* (2015) 101; 132.
- [24] Liu, Y., Xiao, T., Perkins, R.B., Zhu, J., Zhu, Z., X. et Yan, N.Z. *J. Geochem. Explor.* (2016) 176; 42.
- [25] Muhammad, I., Ashiru, S., Ibrahim, I.D., Salawu, K., Muhammad, D.T. et Muhammad, N.A. *J. Environ. Treat. Tech.* (2014)1; 174.
- [26] Agyarko, K., Dartey, E., Kuffour, A.R. et Sarkodie, A.P. *Curr. World Environ.* (2014) 9; 7.
- [27] Chibunda, R. T., Pereka, A. E. et Tungaraza, C. *Phys. Chem. Earth.* (2008) 33; 738.
- [28] Sims, D. B. et Francis, A. *International Journal of Soil, Sediment and Water* (2010) 3; 2.
- [29] Lim, H., Lee, J., Chon, H., et Sager, M. J. *Geochem. Explor.* (2008) 96; 223.
- [30] Chernova, E.N., Potikha, E.V. et Nesterenko, O. E. *Achiev. Life Sci.* (2015) 9; 9.
- [31] Paez-Osuna F., Bojorquez-Leyva H. M., Berges-Tiznado, O. A. Rubio-Hernandez, J. F. Fierro-Sanudo, J. Ramirez-Rochin, J. et Leon-Canedo, J.A. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2015) 94; 583.
- [32] Maftai, A.E., Iancu, O.G. et Buzgar, N. J. *Geochem. Explor.* (2014) 145; 25.
- [33] Ho, H. H., Swennen, R. et Van Damme, A. *Geol. Belgica* (2010) 1; 37.
- [34] Zheng, N., Liu, J., Wang, Q. et Liang, Z. *Atmos. Environ.* (2010) 44; 3239.
- [35] Sebei, A., Helali, M.A., Oueslati, W., Abdelmalekbabbou, C. et Chaabani, F. J. *Afr. Earth Sci.* (2017)137; 1.
- [36] Olujimi, O.O., Oputu, O., Fatoki, O., Opatoyinbo, O.E., Aroyewun, O.A. et Baruani, J. J. *Health Pollut.* (2015) 5; 19.
- [37] Makinde, O. W., Adesiyun, T. A., Ogundele, K., Adelowotan, O. et Oluyemi, E. *Int. J. Environ. Sci.* (2016) 11; 139.

## **Performances du meloxicam dans l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique : approches expérimentale et théorique.**

EHOUMAN Ahissan Donatien<sup>1\*</sup>, DIKI N'guessan<sup>2</sup>, BAMBA Amara<sup>2</sup>, MARIKO Kalifa<sup>2</sup>, KOUAKOU Adjoumani Rodrigue<sup>1</sup>, DIARRASSOUBA Fatogoma<sup>1</sup>, BAMBA Kafoumba<sup>1</sup>, NIAMIEN Paulin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 882 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

Le cuivre est un métal beaucoup utilisé dans plusieurs domaines tels que l'industrie, les bâtiments, etc. Ces différents secteurs industriels ont recours aux solutions acides tels que l'acide nitrique ; l'acide chlorhydrique, etc. Cependant, l'usage de celles-ci a un effet néfaste sur les matériaux métalliques créant ainsi leur corrosion qui présente une source de dégradation de matière. Depuis ces dernières décennies, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue très indispensable. L'objectif de notre étude est de tester la performance du méloxicam comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. Les études ont été menées en utilisant la méthode de gravimétrie et la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) au niveau de théorie B3LYP/6-311G (d,p). L'efficacité inhibitrice de la molécule augmente avec l'augmentation de la concentration de Meloxicam, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption de la molécule sur la surface du cuivre suit le modèle de Villamil. Les grandeurs thermodynamiques d'adsorption et d'activation ont été déterminées et discutées. Les calculs de chimie quantique ont permis de déterminer les descripteurs moléculaires. Il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques. Les études d'électrochimie sont envisagées.

**Mots clés :** Cuivre ; inhibition de la corrosion ; Meloxicam ; technique de perte de masse.

## **Performance of meloxicam in the inhibition of copper corrosion in nitric acid medium: experimental and theoretical approaches.**

Copper is a metal that is widely used in many fields such as industry, construction, etc. These different industrial sectors use acid solutions such as nitric acid, hydrochloric acid, etc. However, the use of these solutions has a harmful effect on metallic materials, creating their corrosion which is a source of material degradation. In recent decades, the use of corrosion inhibitors has become very essential. The objective of our study is to test the performance of meloxicam as a copper corrosion inhibitor in nitric acid medium. The studies were conducted using gravimetric method and density functional theory (DFT) at B3LYP/6-311G (d,p) level of theory. The inhibitory efficiency of the molecule increases with increasing concentration of Meloxicam, but decreases with increasing temperature. The adsorption of the molecule on the copper surface follows the Villamil model. The thermodynamic quantities of adsorption and activation were determined and discussed. Quantum chemical calculations have allowed to determine the molecular descriptors. There is a good agreement between the experimental and theoretical results. Electrochemical studies are envisaged.

**Keywords :** Copper; corrosion inhibition; Meloxicam; mass loss technique.

### **Introduction**

La corrosion [1, 2] est la dégradation d'un matériau par réaction chimique ou électrochimique en présence d'un milieu agressif. Elle se produit dans des environnements variables (industriels, urbains, ruraux). C'est un problème industriel important : le coût de la corrosion couvre l'ensemble des moyens de lutte, le remplacement des pièces ou structures corrodées et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la défaillance des composants. En résumé [3-5], la corrosion est un sujet qui mérite des recherches approfondies afin de comprendre comment cette dégradation affecte notre vie.

Le cuivre est un métal relativement noble, mais il est bien connu [6-8] qu'il se dissout facilement dans des solutions d'acide nitrique, par exemple, dans le cas de certaines activités de fabrication de dispositifs électroniques. Cette situation a suscité de nombreuses recherches sur l'inhibition de la corrosion du cuivre. Les inhibiteurs de corrosion [9-11] sont des molécules chimiques qui ralentissent le processus de corrosion des métaux dans un environnement donné. Généralement, ils sont ajoutés en faible concentration dans le

milieu corrosif. Ainsi, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux. Ceci est possible car le traitement s'effectue par l'intermédiaire du milieu corrosif et non sur le métal lui-même. Le choix de l'inhibiteur [12,13] doit respecter les normes et réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Une lecture de la littérature [14-17] montre que les molécules organiques ayant des hétéroatomes (O, S, N, P...) dans leurs structures sont les inhibiteurs de corrosion les plus efficaces, économiques et pratiques.

Ces dernières années, le développement d'outils informatiques fiables couplé à la croissance de la puissance de calcul a permis la mise en œuvre de techniques de modélisation moléculaire. C'est pourquoi plusieurs travaux ont utilisé des méthodes de chimie quantique pour expliquer l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques en milieu acide [18-24].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [25-27] est actuellement considérée comme une méthode très utile pour sonder l'interaction inhibiteur/métal ainsi que l'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Elle permet de mieux comprendre la réactivité chimique et la sélectivité en termes de paramètres globaux (électronégativité ( $\chi$ ), dureté ( $\eta$ ), douceur (S)) et de paramètres locaux tels que la fonction de Fukui ( $r^+$ ) et le descripteur double  $\Delta f_k(r^-)$ .

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la performance du Méloxicom, un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien avec des propriétés analgésiques et antipyrétiques comme inhibiteur de la corrosion du cuivre dans une solution d'acide nitrique 1M.

## 2 Matériel et méthodes :

### Matériel

#### Spécimen en cuivre

Les spécimens utilisés dans les études chimiques se présentaient sous la forme de tiges de dimensions de 10 mm de longueur et 2.2 mm de diamètre. Ces échantillons ont été obtenus à partir d'un cuivre commercial de pureté 95%. Ils ont été polis successivement avec différents papiers émeri et dégraissés avec de l'acétone, lavés soigneusement avec de l'eau doublement distillée et séchés dans un dessiccateur.

#### Produits chimiques

La molécule testée de Meloxicam (figure 1) a été achetée chez Sinopharm Chemical Reagent Co Ltd. Une solution d'acide nitrique à 65% de qualité analytique provenant de Merck a été utilisée pour préparer la solution aqueuse corrosive. La solution a été préparée en diluant la solution commerciale d'acide nitrique avec de l'eau ultrapure. Le blanc était une solution 1 M HNO<sub>3</sub>. Les solutions de Meloxicam préparées avaient des concentrations allant de 0,01 à 0,5 mM.

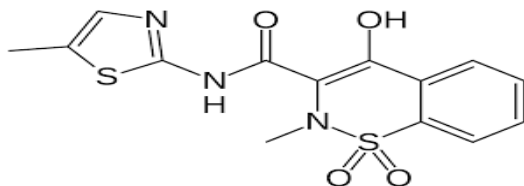


Figure 1:- Structure du Meloxicam

### Méthodes

#### Technique de perte de masse

La méthode de perte de masse [28-30] est l'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer l'inhibition de la corrosion des métaux en raison de sa simplicité et de la fiabilité des mesures. Les mesures de perte de masse ont été effectuées par immersion totale de l'échantillon de cuivre pré-pesé dans des béchers de 100 ml de capacité contenant 50 ml de la solution d'essai maintenue à une température de (298K à 323K). Les

échantillons ont été récupérés une heure plus tard et rincés soigneusement avec de l'eau distillée, nettoyés, séchés dans de l'acétone et repesés à l'aide d'une balance d'une sensibilité de  $\pm 0,1$  mg. Tous les tests ont été effectués en triplicata pour garantir la fiabilité des résultats. La perte de poids a été considérée comme la différence entre le poids initial et le poids après 1 h d'immersion. Les valeurs moyennes des données de perte de masse ont été utilisées pour calculer des paramètres tels que la vitesse de corrosion, l'efficacité d'inhibition et la couverture de surface en utilisant les relations suivantes :

$$W = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

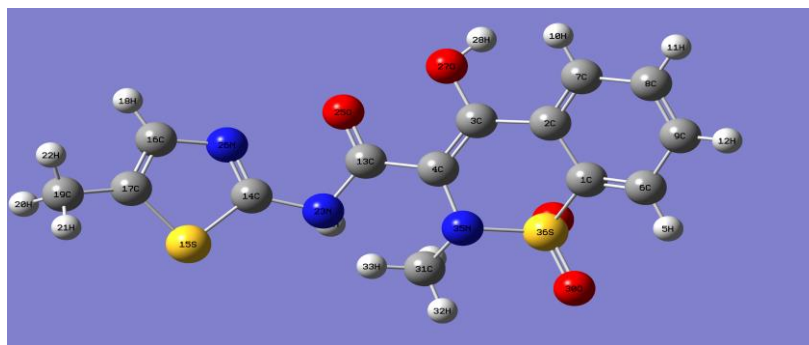
$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (3)$$

Où  $W_0$  et  $W$  sont la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement  $\Delta m$  est la perte de masse,  $S$  est la surface totale de l'échantillon de cuivre et  $t$  est le temps d'immersion.

### Calculs de chimie quantique

Afin d'expliquer les effets électroniques les plus importants manifestés par le Meloxicam dans l'inhibition de la corrosion du cuivre, nous avons calculé les paramètres de chimie quantique. Tous les calculs ont été effectués en phase gazeuse à l'aide du logiciel Gaussian 09 [31]. En améliorant la méthode de calcul, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été largement utilisée en raison de sa précision et de son faible coût de calcul pour calculer une grande variété de propriétés moléculaires et a fourni des résultats fiables qui sont cohérents avec les données expérimentales [32]. La configuration moléculaire de l'inhibiteur a été optimisée géométriquement par cette théorie (DFT) avec la fonction B3LYP [33] (fonction de corrélation hybride à trois paramètres de Becke avec Lee-Yang-Parr) sur un ensemble de base 6-31 G (d) qui a conduit à une énergie totale de la molécule étudiée (Meloxicam) avec une bonne précision et un temps CPU acceptable.



**Figure 2** : Structure optimisée du Meloxicam calculée par B3LYP/6-31 G(d)

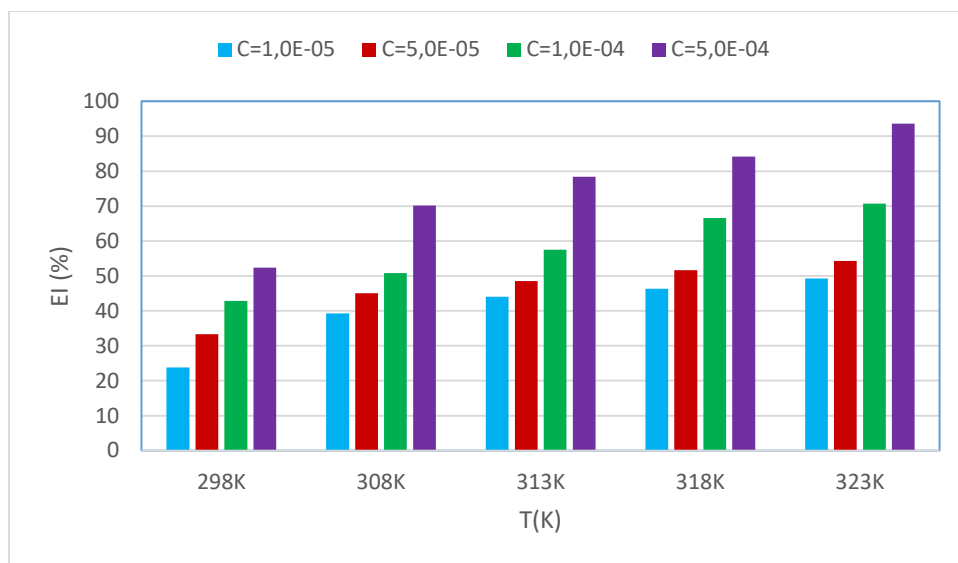
## 3 Résultats et discussion

### Effets de la concentration et de la température

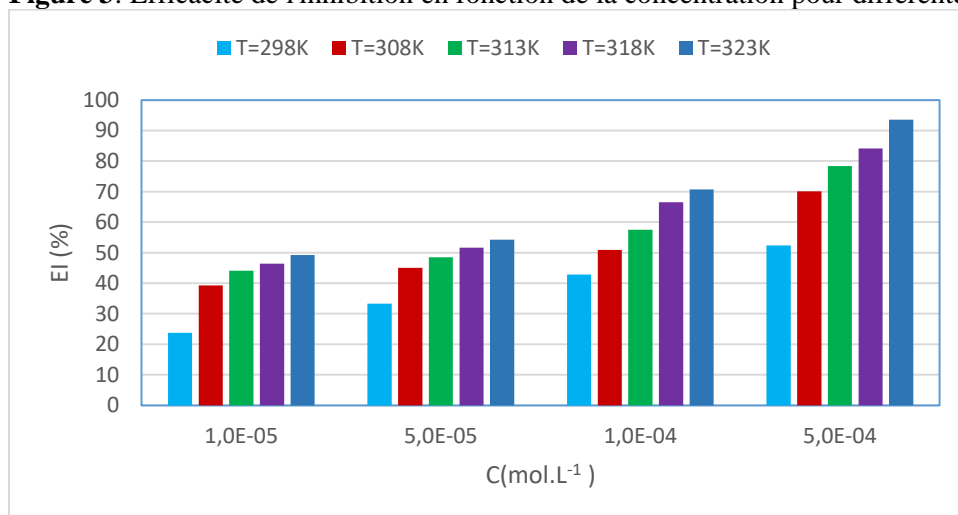
Les figures 3 et 4 nous donnent l'influence de la concentration de la molécule étudiée et de la température du milieu sur l'efficacité de l'inhibition.

Sur ces figures, on peut voir que pour  $C = 10^{-5}$  M et  $C = 5.10^{-4}$  M :

- A  $T = 298$ K, les valeurs de l'efficacité d'inhibition IE (%) sont respectivement de 23,78 et 52,36.
- A  $T = 323$ K, les valeurs de l'efficacité d'inhibition IE (%) sont respectivement 49,26 et 93,57.



**Figure 3:** Efficacité de l'inhibition en fonction de la concentration pour différentes températures.



**Figure 4 :** Efficacité d'inhibition en fonction de la température pour différentes concentrations.

En analysant les figures 3 et 4, on constate que l'efficacité d'inhibition de la molécule étudiée augmente à la fois avec sa concentration et la température du milieu. Ceci pourrait s'expliquer par une plus grande couverture de la surface du cuivre lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente et surtout par la formation d'un film complexe Cu-Meloxicam (les orbitales vacantes des ions  $\text{Cu}^{2+}$  reçoivent des électrons des molécules de Meloxicam). L'augmentation de la température augmente le nombre d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la surface, ce qui favorise un plus grand recouvrement (formation d'une barrière constituée du complexe Cu-Meloxicam) qui isole le métal de son environnement. Ceci conduit à une augmentation de l'efficacité inhibitrice lorsque la température augmente. La présence de la molécule diminue le phénomène de corrosion mais ne l'arrête pas.

### Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption impliquées dans le processus d'inhibition de la corrosion des métaux par des molécules organiques permet de montrer comment ces composés se fixent à la surface d'un métal. En effet, l'adsorption d'un adsorbant organique sur l'interface métal-solution peut être représentée par un

processus d'adsorption substitutive entre les molécules organiques dans la phase de solution aqueuse (Org (sol)) et les molécules d'eau sur la surface métallique (H<sub>2</sub>O (ads)) selon l'équation [34] :



Où Org (sol) et Org (ads) sont respectivement les espèces organiques dissoutes dans la solution aqueuse et adsorbées sur la surface métallique. H<sub>2</sub>O (sol) et H<sub>2</sub>O (ads) sont respectivement la molécule d'eau dans la solution brute et celle adsorbée sur la surface métallique ; x est le rapport de taille représentant le nombre de molécules d'eau remplacées par un adsorbat organique.

Dans ce travail, nous avons essayé différentes isothermes d'adsorption et avons sélectionné celles qui reflètent le mieux le comportement à la surface du cuivre. Nous avons donc retenu les isothermes de Langmuir, Temkin et El-awady. Les équations qui définissent ces isothermes sont exprimées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Equations des isothermes étudiées

Isothermes	Equations
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$
Temkin	$\theta = \frac{2,303}{f} [\log K_{ads} + \log C_{inh}]$
El-Awady	$\log \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) = \log K' + y \log C_{inh}$

C<sub>inh</sub> est la concentration de Meloxicam ;

K<sub>ads</sub> est la constante d'équilibre du processus d'adsorption,

f est un facteur d'inhomogénéité énergétique de la surface ;

θ est la couverture de la surface ;

K<sub>ads</sub>=K'<sup>1/y</sup> ;

1/y est le nombre de sites actifs occupés par une molécule d'inhibiteur.

Les figures 5, 6 et 7 montrent la représentation de ces différentes isothermes.

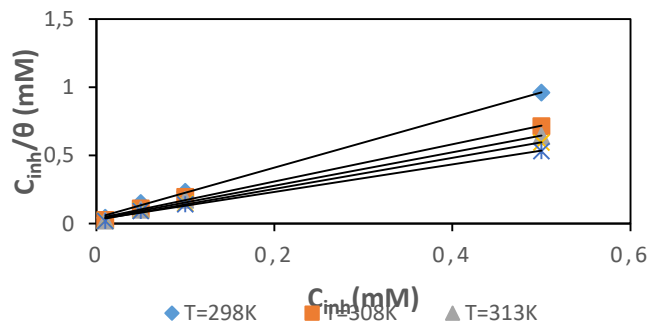
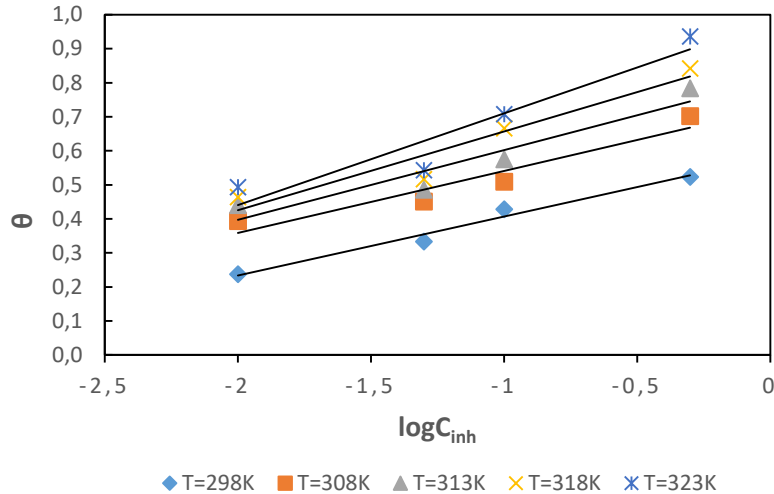
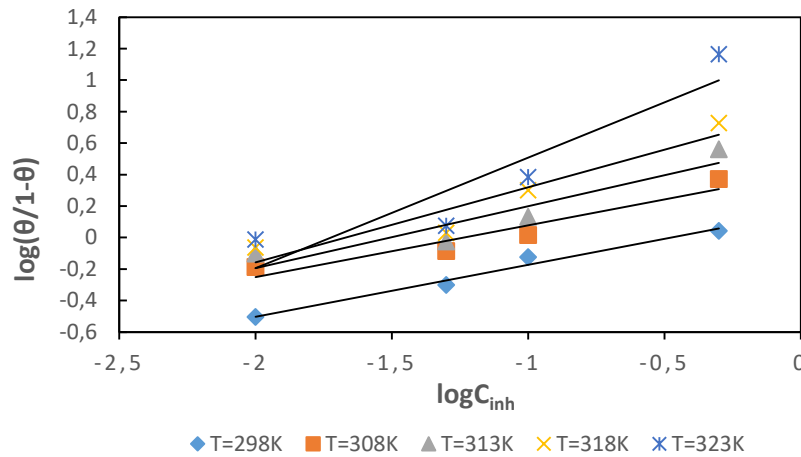


Figure 5 : courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir du Meloxicam sur le cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M.





**Figure 6** : courbes d'isothermes d'adsorption de Temkin du Meloxicam sur le cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M.



**Figure 7** : courbes d'isothermes d'adsorption d' El-awady du Meloxicam sur le cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M

Toutes les isothermes testées donnent des lignes droites comme le montrent les figures 5, 6 et 7. Le tableau 2 donne les différents paramètres des isothermes étudiées. En regardant le tableau 2, il est clair que les coefficients de corrélation de l'isotherme de Langmuir sont plus proches de l'unité que les autres isothermes. Ainsi, cette isotherme reflète mieux le comportement du Meloxicam par rapport à la corrosion du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M. Néanmoins, les modèles de Temkin et d'El-awady peuvent être appliqués.

Pour le modèle de Temkin [35], le paramètre  $f$  (où  $2.303/f$  est la pente des lignes droites) ayant une valeur positive, il y aurait des forces de répulsion entre les molécules adsorbées sur le cuivre. Quant au modèle d'El-Awady [36], l'inverse des pentes ( $1/y$ ) des droites obtenues est supérieur à l'unité, cela signifie qu'une molécule de Meloxicam occupe plus d'un site. Le modèle d'adsorption de Langmuir requiert que les interactions entre les particules adsorbées soient négligeables et que chaque site ne puisse adsorber qu'une seule particule [37]. Dans ce cas, l'adsorption du Meloxicam sur le cuivre ne se fait pas rigoureusement selon le modèle de Langmuir ; elle se fait selon l'isotherme de Langmuir modifié ou modèle de Villamil [38]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (4)$$

$n\theta$  est le taux de recouvrement effectif

**Tableau 2** : Paramètres isothermes pour différentes températures

Isotherme	T(K)	R <sup>2</sup>	Pente	Interception
Langmuir	298	0,999	1,8399	0,0434
	308	0,996	1,3641	0,0367
	313	0,996	1,224	0,033
	318	0,998	1,1398	0,0274
	323	0,996	1,0101	0,0298
Temkin	298	0,979	0,1728	0,5794
	308	0,915	0,1818	0,7226
	313	0,897	0,2048	0,8069
	318	0,918	0,2309	0,8875
	323	0,903	0,2695	0,9795
El-Awady	298	0,979	0,3299	0,1566
	308	0,910	0,3295	0,4068
	313	0,881	0,3939	0,5938
	318	0,903	0,4778	0,7971
	323	0,855	0,7022	1,2095

### Fonctions d'adsorption thermodynamiques

La connaissance de l'isotherme d'adsorption adéquate permet de déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption. La variation de l'enthalpie d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

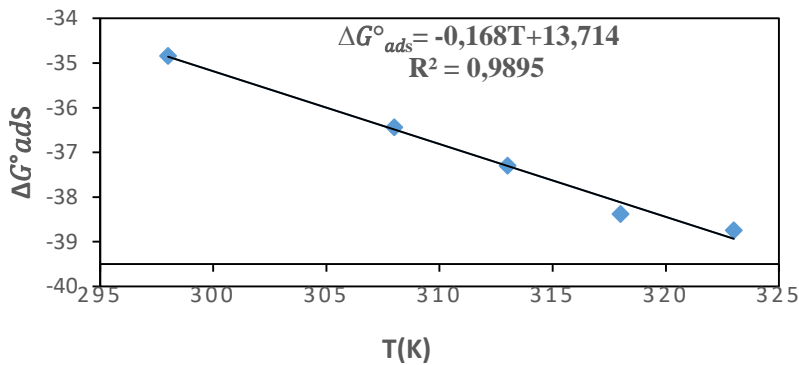
$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (5)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et 55.5 est la concentration de l'eau en mol.L<sup>-1</sup>.

La figure 8 présente le tracé de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température. Le tracé est une ligne droite avec une pente ( $-\Delta S_{ads}^0$ ) et une ordonnée à l'origine ( $\Delta H_{ads}^0$ ). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 3.

Les valeurs de la variation d'enthalpie ( $\Delta H_{ads}^0$ ) et de la variation d'entropie ( $\Delta S_{ads}^0$ ) sont obtenues à partir de la relation ci-dessous :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (6)$$



**Figure 8** : Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température

**Tableau 3 :** Fonctions thermodynamiques d'adsorption

T(K)	$K_{ads} (\times 10^3 M^{-1})$	$\Delta G_{ads}^0 (kJ.mol^{-1})$	$\Delta H_{ads}^0 (kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_{ads}^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})$
298	23.04	-34.84	13.71	163
308	27.25	-36.44		
313	30.30	-37.30		
318	36.50	-38.38		
323	33.56	-38.75		

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption montrent le caractère spontané du phénomène d'adsorption. La figure 8 montre que le tracé de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température est une droite avec une pente ( $-\Delta S_{ads}^0$ ) et une ordonnée à l'origine ( $\Delta H_{ads}^0$ ). D'après l'équation de cette droite, on constate que  $\Delta H_{ads}^0 = 13,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta S_{ads}^0 = 168 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Le signe positif de la variation de l'enthalpie d'adsorption indique un processus d'adsorption endothermique tandis que le signe positif de la variation de l'entropie montre que le désordre augmente en phase d'adsorption probablement dû [39] à la désorption des molécules d'eau.

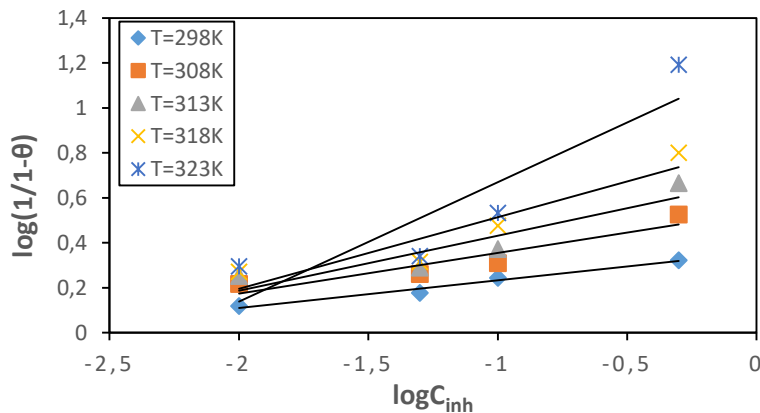
### Type d'adsorption

L'analyse des valeurs de la variation de l'enthalpie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) allant de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , montre que les paramètres thermodynamiques pointent vers une physisorption et une chimisorption. Par conséquent, il y a une ambiguïté à utiliser uniquement les deux variations de l'EI (%) avec la température et les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  comme critères pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique. Pour résoudre cette ambiguïté, nous avons utilisé l'isotherme d'adsorption d'Adejo-Ekwenchi dont l'équation est :

$$\log[1/(1-\theta)] = \log K_{AE} + b \log C \quad (7)$$

Où  $K_{AE}$  et  $b$  sont les paramètres de l'isotherme et  $C$ , la concentration de l'adsorbat.

La figure 9 donne les courbes du  $\log(1/1-\theta)$  en fonction du  $\log C$  et les valeurs de tous les paramètres associés sont listées dans le tableau 4.



**Figure 9:** courbes d'isothermes d' Adejo-Ekwenchi pour le Meloxicam sur la surface du cuivre

**Tableau 4:** Paramètres de l'isotherme d'adsorption Adejo-Ekwenchi

T(K)	Equations	K <sub>AE</sub>	b	R <sup>2</sup>
298	$\log (1/1 - \theta) = 0.1232\log C_{inh} + 0.3564$	2.272	0.1232	0.975
308	$\log (1/1 - \theta) = 0.1806\log C_{inh} + 0.5355$	3.432	0.1806	0.867
313	$\log (1/1 - \theta) = 0.2439\log C_{inh} + 0.6750$	4.731	0.2439	0.842
318	$\log (1/1 - \theta) = 0.3187\log C_{inh} + 0.8323$	6.797	0.3187	0.875
323	$\log (1/1 - \theta) = 0.5315\log C_{inh} + 1.2014$	15.9	0.5315	0.816

Comme le montre le tableau 4, les paramètres b et K<sub>AE</sub> augmentent avec la température, ce qui montre que l'adsorption du Meloxicam sur le cuivre est dominée par la chimisorption [40].

### Paramètres d'activation du processus de corrosion

Les taux de corrosion ont été évalués à différentes températures en l'absence et en présence de Meloxicam ; ils ont été utilisés pour calculer l'énergie d'activation de la dissolution du métal. L'équation d'Arrhenius [41] et l'équation de l'état de transition [42] étaient :

$$W = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

$$W = \frac{R.T}{\kappa.h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{R.T}\right) \quad (9)$$

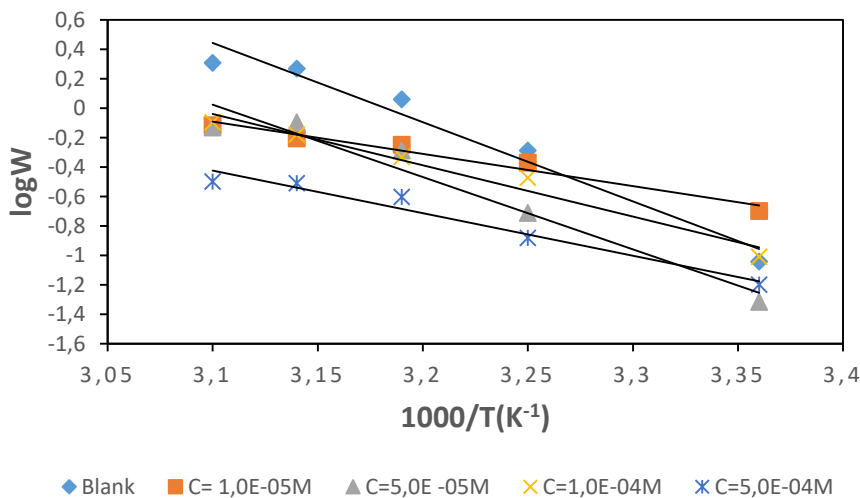
Ces équations peuvent être prises sous les deux formes suivantes :

$$\log W = \log K - \frac{E_a}{2,3RT} \quad (10)$$

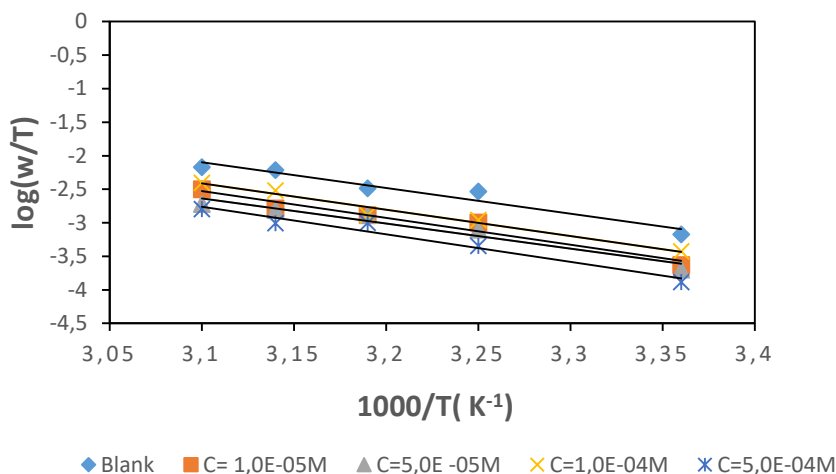
$$W = \frac{R.T}{\kappa.h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{R.T}\right) \quad (11)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue,  $\kappa$  est le nombre d'Avogadro et h est la constante de Planck. Les courbes de  $\log W = f(1/T)$  et  $\log W/T = g(1/T)$  (Figures 10 et 11) ont conduit aux paramètres d'activation ( $E_a$ ,  $\Delta H_a^*$ ,  $\Delta S_a^*$ ).

$E_a$  et  $\Delta H_a^*$  ont été obtenus respectivement à partir des pentes des droites associées à (10) et (11), tandis que  $\Delta S_a^*$  a dérivé de l'interception de la droite obtenue avec l'équation (10).



**Figure 10:** variation de  $\log W$  en fonction de  $1/T$  pour différentes concentrations.



**Figure 11:** variation de  $\log (W/T)$  en fonction de  $1/T$  pour différentes concentrations

Les paramètres de la dissolution du cuivre en l'absence ou en présence de Meloxicam dans l'échantillon étudié sont énumérés dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** Paramètres d'activation de la corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  1M en l'absence et en présence de Meloxicam.

Concentration (M)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^*$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Blank	103.11	73.48	-9.98
1,0 E-05	41.98	76.85	-7.70
5,0 E-05	94.14	71.86	-25.27
1,0 E-04	66.76	74.92	-11.53
5,0 E-04	55.36	78.68	-6.52

L'énergie d'activation en l'absence de Meloxicam (Blank) est plus élevée que les énergies d'activation en sa présence ; ce qui indiquerait selon la littérature [43] que la chimisorption est prédominante.

Les valeurs obtenues de  $\Delta H_a^*$  sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de l'équation ci-dessous  $\Delta H_a^* = E_a - RT$  (12).

Le signe positif de la variation de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a^*$ ) [44] montre que la dissolution le cuivre est un processus endothermique, tandis que le signe négatif de la variation de l'entropie d'activation ( $\Delta S_a^*$ ) indique que le complexe d'activation représente une association plutôt qu'une dissociation.

### Paramètres descripteurs de la molécule

La corrélation entre la nature structurale d'un inhibiteur de corrosion organique et le mécanisme d'inhibition peut être décrite par la théorie de la fonction de la densité (DFT). Cette théorie fournit [45] un aperçu de la réactivité et de la sélectivité chimique en termes de paramètres moléculaires globaux (électronégativité ( $\chi$ ), dureté ( $\sigma$ ), douceur ( $\sigma^+$ )...) et de paramètres moléculaires locaux (fonctions de Fukui et descripteur double).

La conception du Meloxicam pour l'utilisation comme inhibiteur de corrosion était basée sur le fait que la molécule contient des atomes de O, N et S comme centres actifs possibles. La DFT a été utilisée pour étudier les interactions entre le cuivre et la molécule. Ainsi, d'importants paramètres moléculaires globaux ont été déterminés et rassemblés dans le tableau 5.

Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières [46], la transition d'un électron est due à l'interaction entre les orbitales frontières. Les molécules avec des valeurs  $E_{HOMO}$  [46] élevées ont la capacité de donner des électrons aux atomes de la surface du métal avec des orbitales moléculaires vides. Inversement, les molécules ayant des valeurs  $E_{LUMO}$  faibles [47] sont capables d'accepter des électrons du métal.

**Tableau 5** : Paramètres moléculaires globaux du Meloxicam par B3LYP/6-31 G (d).

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
$E_{HOMO}$ (eV)	-5,646	$\chi$ (eV)	3,963
$E_{LUMO}$ (eV)	-2,280	$\eta$ (eV)	1,683
$\Delta E$ (eV)	3,366	$S$ (eV) <sup>-1</sup>	0,594
$\mu$ (Debye)	5,8414	$\Delta N$	0,094
$I$ (eV)	5,646	$\omega$ (eV)	4,666
$A$ (eV)	2,280	$\mu$ (eV)	-3,963

Le paramètre  $E_{HOMO}$  (énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée) correspond à la zone de la molécule où les électrons peuvent être donnés aux systèmes électrophiles ; ainsi, plus la valeur est élevée, plus la molécule a tendance à donner des électrons à un accepteur approprié. Dans notre cas, le Meloxicam, avec  $E_{HOMO}$  (-5,646 eV) peut être considéré [48] comme un bon donneur d'électrons. D'autre part,  $E_{LUMO}$ , l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse est l'énergie de la région de la molécule qui a la plus grande propension à accepter des électrons. La valeur de ce paramètre dans notre molécule est (-2,280 eV), indiquant [48] une bonne capacité d'acceptation. L'écart énergétique HOMO-LUMO est un paramètre important qui doit être pris en compte. Des valeurs plus faibles de cette énergie [49] conduisent à une tendance à la réactivité plus élevée, indiquant une bonne efficacité d'inhibition. Pour la molécule étudiée, la valeur de l'écart énergétique ( $\Delta E = 3,366$  eV) peut être considérée [50, 51] comme faible par rapport aux valeurs de la littérature.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) résulte de la non-uniformité de la distribution des charges dans la molécule. Bien que ce paramètre soit important, il existe [52] des irrégularités dans la corrélation entre celui-ci et l'efficacité de l'inhibition. Malgré ces points de vue incohérents, le moment dipolaire reste un paramètre électronique important résultant de la distribution non-uniforme des charges sur les différents atomes de la molécule.

Selon le théorème de Koopman [53],  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  de la molécule inhibitrice sont liés au potentiel d'ionisation ( $I$ ) et à l'affinité électronique ( $A$ ), respectivement par les relations suivantes :

$$I = -E_{HOMO} \quad (13)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (14)$$

L'électronégativité absolue ( $\chi$ ) et la dureté globale ( $\eta$ ) de la molécule d'inhibiteur sont approximées comme suit [54] :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (15)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (16)$$

La dureté chimique mesure la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons d'atomes, d'ions ou de molécules sous une petite perturbation de la réaction chimique.

Une molécule dure [55] a un grand écart énergétique et une molécule molle a un petit écart énergétique.

Comme la dureté, la douceur ( $s$ ) est un descripteur chimique global qui mesure la stabilité et la réactivité moléculaires moléculaire ; elle est donnée par :

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I-A} \quad (17)$$

Les valeurs obtenues ( $\eta = 1,683\text{eV}$  and  $s = 0,594 \text{ (eV)}^{-1}$ ) montrent que le Meloxicam est une molécule souple lorsqu'on la compare à certaines autres molécules de la littérature [56].

L'index d'électrophilie  $\omega$ , introduit par Parr comme une mesure de l'abaissement de l'énergie [57] dû au flux maximal d'électrons entre le donneur et l'accepteur, est donné par :

$$\omega = \frac{\mu_p^2}{2\eta} \quad (18)$$

Où  $\mu_p$  est le potentiel chimique, défini comme la dérivée première de l'énergie totale par rapport au nombre d'électrons, et donc comme le négatif de l'électronégativité :

$$\mu_p = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (19)$$

Dans l'équation (20),  $E$  est l'énergie totale,  $N$  est le nombre d'électrons et ( $r$ ) est le potentiel externe du système.

L'indice d'électrophilie mesure la propension des espèces chimiques à accepter des électrons. Une valeur élevée de  $\omega$  décrit un bon électrophile tandis qu'une petite valeur décrit un bon nucléophile. Dans notre cas, l'indice d'électrophilie de la molécule ( $\omega=4,666$ ) est élevé, exprimant que le Meloxicam est un bon électrophile. Cet indice de réactivité mesure la stabilisation en énergie lorsque le système a acquis une charge électronique supplémentaire  $\Delta N$  de l'environnement. Ainsi, la fraction  $\Delta N$  des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface métallique [58] est donnée par :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})} \quad (20)$$

Où  $\chi_{Cu}$ ,  $\eta_{Cu}$ ,  $\chi_{inh}$  et  $\eta_{inh}$  sont respectivement l'électronégativité et la dureté absolues du cuivre et de l'inhibiteur.

Pour le calcul du nombre d'électrons transférés, nous utilisons la valeur théorique de  $\chi_{Cu} = 4,98 \text{ eV/mol}$  [58] et  $\eta_{Cu} = 0$  [58].

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) d'une molécule reflète sa capacité à donner des électrons. Selon l'étude de Lukovits, si  $\Delta N < 3,6$  alors l'efficacité de l'inhibition augmente avec la capacité de la molécule à donner des électrons au métal [59]. Dans notre travail,  $\Delta N (0,094) < 3,6$ , ce qui montre que le Méloxycam a une bonne performance d'inhibition en don d'électrons.

## Réactivité locale

D'autres études sur la distribution spatiale de la densité électronique de l'inhibiteur conduisent à une concentration locale et à un appauvrissement local de la densité de charge électronique, qui permettent de déterminer [60,61] si l'inhibiteur subit une électrophilie ou une nucléophilie. Pour examiner le comportement de réactivité locale, les indices condensés de Fukui ont été utilisés. La fonction de Fukui est définie comme suit :

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (21)$$

Où  $\rho(r)$  est la densité électronique,  $N$  est le nombre d'électrons et ( $r$ ) est le potentiel externe, agissant sur un électron (dû par exemple aux noyaux atomiques).

Les fonctions de Fukui peuvent être écrites en prenant les approximations de différences finies comme [62]

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (\text{Pour l'attaque nucléophile}) \quad (22)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (\text{Pour l'attaque électrophile}) \quad (23)$$

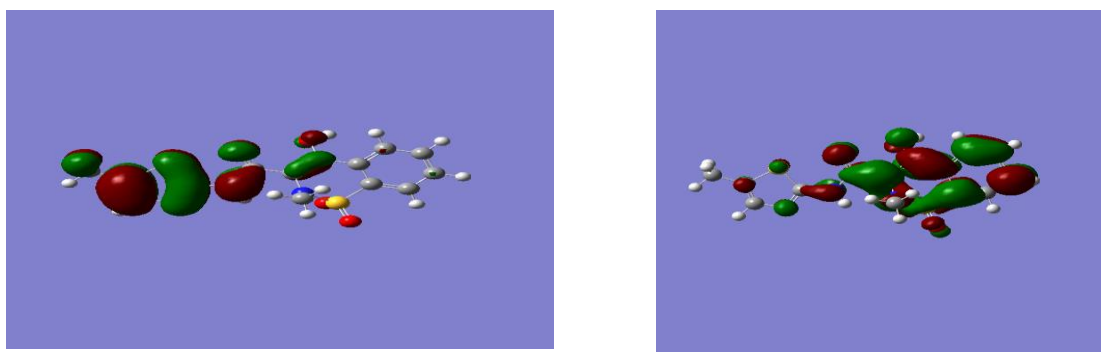
Où  $q_k(N+1)$ ,  $q_k(N)$ ,  $q_k(N-1)$  sont définis comme la charge de Mulliken des espèces anioniques, neutres et cationiques respectivement.

Récemment, un autre descripteur connu sous le nom de descripteur double [63] : et défini comme la différence entre la charge de Mulliken des espèces anioniques, neutres et cationiques respectivement. fonctions nucléophiles et électrophiles de Fukui a été utilisé.

$$\Delta(r) = f_k^+(r) - f_k^-(r) \quad (24)$$

: Si  $\Delta(r) > 0$ , alors le site est favorisé pour une attaque nucléophile, tandis que si  $\Delta f_k(r) < 0$ , alors le site peut être favorisé pour une attaque électrophile.

La figure 12 donne les orbitales HOMO et LUMO du Méloxicam tandis que le tableau 6 présente les fonctions de Fukui et les fonctions doubles.



**Figure 12:**Densités HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) du Meloxicam par B3LYP/6-31G (d).

**Tableau 6 Valeurs de la fonction de Fukui, des charges naturelles et du descripteur dual**

Atome	$q_k(N+1)$	$q_k(N)$	$q_k(N-1)$	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f_k$
1 C	-0,240456	-0,210668	-0,204342	-0,029788	-0,006326	-0,023462
2 C	0,113506	0,12624	0,161452	-0,012734	-0,035212	0,022478
3 C	0,242156	0,283489	0,260223	-0,041333	0,023266	-0,064599
4 C	0,062441	0,137543	0,24603	-0,075102	-0,108487	0,033385
5 H	0,13684	0,187067	0,214427	-0,050227	-0,02736	-0,022867
6 C	-0,157648	-0,160112	-0,151299	0,002464	-0,008813	0,011277
7 C	-0,207021	-0,190687	-0,18196	-0,016334	-0,008727	-0,007607
8 C	-0,134447	-0,125078	-0,12035	-0,009369	-0,004728	-0,004641
9 C	-0,160772	-0,116903	-0,103899	-0,043869	-0,013004	-0,030865
10 H	0,099246	0,15619	0,168201	-0,056944	-0,012011	-0,044933
11 H	0,090613	0,155464	0,187942	-0,064851	-0,032478	-0,032373
12 H	0,088309	0,15748	0,193973	-0,069171	-0,036493	-0,032678
13 C	0,551868	0,598853	0,640882	-0,046985	-0,042029	-0,004956
14 C	0,332776	0,312559	0,338074	0,020217	-0,025515	0,045732
15 S	0,120592	0,274347	0,422992	-0,153755	-0,148645	-0,00511
16 C	0,021741	0,02345	0,076522	-0,001709	-0,053072	0,051363
17 C	-0,102059	-0,117708	-0,09329	0,015649	-0,024418	0,040067



18 H	0,111531	0,140379	0,211556	-0,028848	-0,071177	0,042329
19 C	-0,505342	-0,512174	-0,530881	0,006832	0,018707	-0,011875
20 H	0,151131	0,169249	0,219931	-0,018118	-0,050682	0,032564
21 H	0,148826	0,170375	0,219148	-0,021549	-0,048773	0,027224
22 H	0,148376	0,166831	0,208403	-0,018455	-0,041572	0,023117
23 N	-0,695056	-0,664634	-0,663965	-0,030422	-0,000669	-0,029753
24 H	0,36642	0,376271	0,417632	-0,009851	-0,041361	0,03151
25 O	-0,52463	-0,494827	-0,482605	-0,029803	-0,012222	-0,017581
26 N	-0,417127	-0,458395	-0,411929	0,041268	-0,046466	0,087734
27 O	-0,625305	-0,594176	-0,650716	-0,031129	0,05654	-0,087669
28 H	0,387864	0,414937	0,454348	-0,027073	-0,039411	0,012338
29 O	-0,530102	-0,495118	-0,461456	-0,034984	-0,033662	-0,001322
30 O	-0,576954	-0,528741	-0,490146	-0,048213	-0,038595	-0,009618
31 C	-0,301121	-0,322192	-0,317982	0,021071	-0,00421	0,025281
32 H	0,149371	0,164307	0,22196	-0,014936	-0,057653	0,042717
33 H	0,15579	0,185413	0,186022	-0,029623	-0,000609	-0,029014
34 H	0,170167	0,208457	0,220509	-0,03829	-0,012052	-0,026238
35 N	-0,658974	-0,654995	-0,660694	-0,003979	0,005699	-0,009678
36 S	1,187451	1,237509	1,255287	-0,050058	-0,017778	-0,03228

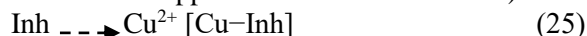
D'après le tableau, on peut voir que de nombreux atomes avec des densités de charge négative élevées pourraient être des centres d'adsorption actifs ; ils pourraient avoir la plus forte capacité à se lier à la surface du métal.

$f_k^+$  mesure les changements de densité lorsque la molécule gagne des électrons et il correspond à la réactivité par rapport à l'attaque nucléophile, tandis que  $f_k^-$  correspond à la réactivité par rapport à l'attaque électrophile ou lorsque la molécule perd des électrons. D'après le tableau 6, nous pouvons observer que N(26) dans la région LUMO, avec une valeur maximale de  $f_k^+$  et ( $\Delta f_k(r) > 0$ ) est le site préféré pour les attaques nucléophiles, tandis que O (27) dans la région HOMO, avec une valeur négative maximale de  $f_k^-$  et ( $\Delta(r) < 0$ ) est le site préféré pour les attaques électrophiles.

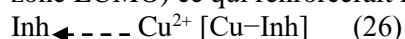
Mécanisme proposé montrant la prépondérance de la chimisorption.

Les résultats expérimentaux (efficacité inhibitrice) et théoriques (la fraction d'électrons transférés  $\Delta N$ , l'indice de Fukui  $f_k^\alpha$  et les doubles descripteurs  $\Delta f$ ) obtenus dans nos études suggèrent une barrière physique constituée d'un complexe obtenu par transferts d'électrons à partir du centre le plus probable pour les attaques électrophiles (centre pour lequel la valeur de l'indice  $f_k^\alpha$  est supérieure à celle de l'indice

de Fukui). (centre pour lequel la valeur de  $f_k^-$  est maximale et la valeur de  $(r^-) < 0$  en valeur absolue est maximale et appartenant à la zone HOMO) vers les orbitales incomplètes des ions  $Cu^{2+}$  :

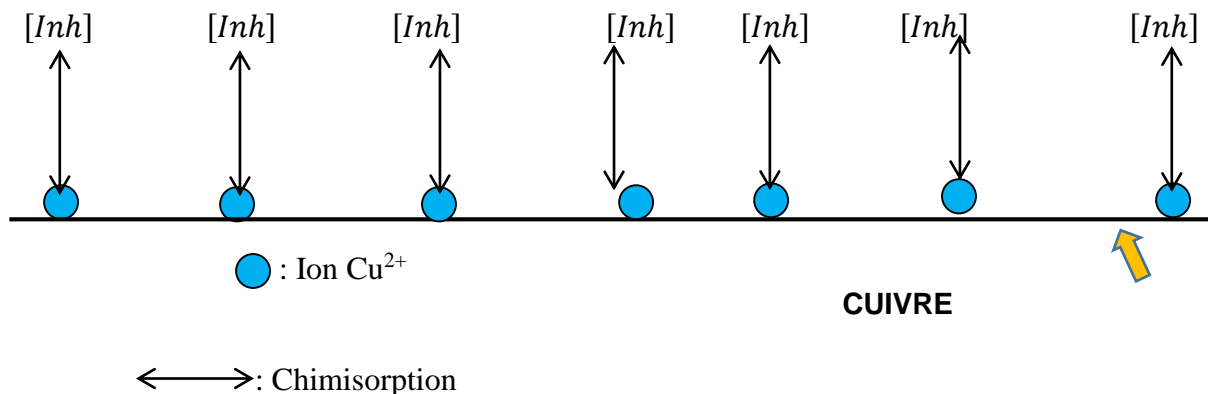


Les molécules pourraient recevoir des électrons des orbitales (d) du cuivre au niveau du centre le plus probable pour une attaque nucléophile (centre pour lequel la valeur de  $f_k^+$  est maximale appartenant à la zone LUMO) ce qui renforcerait le lien entre le métal et la molécule :



Ces transferts d'électrons justifient l'existence du phénomène de chimisorption qui est prépondérant dans le processus d'adsorption des molécules sur la surface du cuivre.

La figure ci-dessous est une proposition de schéma du mécanisme d'inhibition :



#### 4 conclusion

Cette étude a montré que l'efficacité inhibitrice du Méloxicom augmente avec la concentration et la température. Le Méloxicom s'adsorbe sur le cuivre selon l'isotherme de Langmuir modifié. De plus, les paramètres thermodynamiques calculés liés à l'adsorption et à l'activation montrent l'existence de deux types d'adsorption mais la chimisorption est prépondérante. Les paramètres de chimie quantique confirment l'efficacité d'inhibition du Méloxicom. Le Méloxicom agit comme un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 1M.

#### References bibliographiques

- [1] Ehouman .A. D., Bamba. K., Kogbi. G.(2021). Inhibition Effect of Atenolol on Copper Corrosion in  $\text{HNO}_3$ : Experimental Study and DFT. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 22(8): 1-13.
- [2] Cinitha, A., Umesha P. K., Ieyer N. R. (2014). An Overview of Corrosion and Experimental Studies on Corroded Mild Steel compression Members. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 18(6): 1735-1744.
- [3] Natesan, M., Venkatachari, G., and Palaniswamy, N. (2006). "Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India." *Corrosion Science*.48 (11): 3584-3608.
- [4] Natesan, M., Venkatachari, G., Palaniswamy, N., and Rajeswari, A. (2008). "A novel approach to updating the corrosiveness maps of India." *Corrosion the Journal of Science and Engineering*. 64(2): 92-100.
- [5] Landolfo, R., Cascini, L., and Portioli, F. (2010). "Modelling of metal structure corrosion damage: A state of the art report." *Sustainability*.2(2): 2163-2175.
- [6] A Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, S. S. Al-Deyab, M. Messali, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, 6, 6261.
- [7] A Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, I. Warad, M. Bouachrine, *Der Pharma Chemica*, 2011, 3(5), 263.
- [8] M. B. Petrovic Mihajlovic, M. M. Antonijevic, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10, 1027.
- [9] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., Umoren, S. A. (2009). Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. *Corrosion Science*. 51(8):1868-1875.
- [10] El-Etre, A., Y., Shahera, M., Shohayeb, M. A., Elkomy, S., Abdelhamed, S. (2016). Inhibition of acid aluminium corrosion in presence of aqueous extract of Domiana. *Journal of Basic and Environmental Sciences*. 3 (1):25-36.
- [11] Adejoro, I. A., Akintayo, D. C., Ibeji, C. U. (2016). The efficiency of chloroquine as corrosion inhibitor for aluminium in 1M HCl solution: Experimental and DFT study. *Jordan Journal of Chemistry*.11 (1):38-49.
- [12] Yurt, A., BalabanA., Kandemir, S. U., Bereket, G., Erk B. (2004). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*. 85 (2-3): 420-426.
- [13] Ladha, D. G., Naik, U. J., Shah, N. K. (2013). Investigation of cumin (*Cuminum cyminum*) extract as an ecofriendly green corrosion inhibitor for pure Aluminium in acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*. 4(5):701-708.
- [14] Obot, I.B., Obi-Egbedi, N.O. (2010). Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corros. Sci*. 52 (2): 657–660.
- [15] Obi-Egbedi,N.O., Obot,I.B., El-Khaiary,M.I.(2011). Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid, *J. Mol. Struct*. 1002 (1-3): 86–96.

- [16] Ebenso, E.E., Kabanda, M.M., Arslan T., Saracoglu M., Kandemirli, F., Murulana, L.C. Singh, A.K., Shukla, S.K., Hammouti B., Khaled, K.F., Quraishi M.A., Obot, I.B. Eddy, N.O. (2012). Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* (6): 5643–5676.
- [17] M.M. Kabanda, Murulana, L.C., M.Ozcan, Karadag F., Dehri, I. I.B. Obot, E.E. Ebenso. (2012). Quantum Chemical Studies on the corrosion inhibition of mild steel by some triazoles and benzimidazole derivatives in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (6): 5035–5056.
- [18] Zohreh Parsaee, Pouya Haratipour, Milad Janghorban Lariche and Arash Vojood., 2018, A novel high performance nano chemosensor for copper (II) ion based on an ultrasound-assisted synthesized diphenylamine-based Schiff base: Design, fabrication and density functional theory calculations. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 337-349.
- [19] Elias, E., Elemike T., Henry, U., Nwankwo, D. Onwudiwe C, Hosten, E. C., 2017, Synthesis, crystal structures, quantum chemical studies and corrosion inhibition potentials of 4-(((4-ethylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((naphthalen-2-ylimino)methyl)phenol Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 252-265.
- [20] L. Guo, W.P. Dong, S.T. Zhang, 2014, Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives, *Royal Society of Chemistry Adv*, 4, 41956-41967.
- [21] Tigori, M.A., Kouyate, A., Kouakou, V., Niamien, P.M. and Trokourey, A., 2020, Inhibition Performance of Some Sulfonylurea on Copper Corrosion in Nitric Acid Solution Evaluated Theoretically by DFT Calculations, *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(3), 139-157.
- [22] I.B. Obot, D.D. Macdonald and Z.M. Gasem., 2015, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corrosion Science* 99, 1-30.
- [23] H. Elmsellem, T. Harit, A. Aouniti, F. Malek, A. Riahi, A. Chetouani and B. Hammouti., 2015, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl solution by some bipyrazolic derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 51:5, 873-884.
- [24] S. John, J. Joy, M. Prajila and A. Joseph., 2011, Electrochemical, quantum chemical, and molecular dynamics studies on the interaction of 4-amino-4H,3,5-di(methoxy)-1,2,4-triazole (ATD), BATD, and DBATD on copper metal in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials and Corrosion* 62(11), 1031-1041.
- [25]. F. Kandemirli, S. Sagdinc, *Corros. Sci.* 2007, 49, 2118.
- [26] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 3696.
- [27]. L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, 1371
- [28] Khadom, A. A., Yaro, A. S. & Kadum, A. A. H. (2010). Corrosion inhibition by naphthylamine and phenylenediamine for the corrosion of copper-nickel alloy in hydrochloric acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 41(1):122–125.
- [29] Musa, A. Y., Khadom, A. A., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B. & Takriff, M. S. (2010). Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 41(1): 126–128.
- [30] Rahim, A. & Kassim, J. (2008). Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. *Recent Patents on Materials Science*. 1(3):223–231.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma  
V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and A. D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, (2009), 09.
- [32] Benhiba F., Serrar H., Hsissou R., Guenbour A., Bellaouchou A., Tabyaoui M., Boukhris S., Oudda H., Warad I. and Zarrouk A., 2020, Tetrahydropyrimido-Triazepine derivatives as anti-corrosion additives for acid corrosion: Chemical, electrochemical, surface and theoretical studies. *Chemical Physics Letters* 743, 137181.
- [33] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37, 785-789.
- [34] J. O'M. Bockris, D. Drazic, 1962; The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities, *Portugaliae Electrochemica Acta*, 7, 293-313.

- [35] M. I. Temkin, 1941, Adsorption equilibrium and process Kinetics on inhomogeneous surfaces with interaction between adsorbed molecules, *Zh. Fiz. Khim*, 15(3), 296-332.
- [36] Y. A. El Awady, A. I. Ahmed, 1985, Effect of temperature and inhibitors on the corrosion of aluminium in 2N HCl solution, A kinetic study, *Journal of Indian Chemistry*, 24, 601-606.
- [37] Irving Langmuir, 1916, the constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.
- [38] Villamil R F. V., Corio P., Rubin J. C., Agostinho S. M. L., 1999, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472, 112-116.
- [39] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corros. Sci.*, 1992, 48, 10.
- [40] Adejo S O; Ekwenchi M M; Ahile J U; Gbertyo J A; Kaio. A., 2014, proposing a new empirical adsorption isotherm known as Adejo-Ekwenchi isotherm, *Journal of Applied Chemistry*, 6(5), 66-71.
- [41] M. A. Quraishi, S. Khan, *Ind. J. Chem. Tech.*, 2005, 12, 576.
- [42] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 55.
- [43] Gomma G.K., 1998, Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe<sup>2+</sup> ion, *Materials Chemistry and Physics*, 52, 200-206.
- [44] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, and F. Bentiss., 2007, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds. *Corrosion Science*, 49(5), 2254-2269.
- [45] E. E. Ebenso, D. A. Isabirye, N. O. Eddy, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, 11, 2473.
- [46] K. Fukui, Springer-Verlag, New-York, 1975.
- [47] A. Domenicano, I. Hargittai, Oxford University Press, New York, 1992.
- [48] Popova A., Christov M., Deligeorgiev T. (2003). Influence of the Molecular Structure on the corrosion properties of Benzimidazole Derivatives on Mild Steel Corrosion in 1M Hydrochloric Acid. *Corrosion*. 59(9): 756-764.
- [49] Issa R. M., Awad M. K. (2008). “Quantum Chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted Uracils”. *Appl. Surf. Sci.* 255 (5): 2433-2441.
- [50] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O. (2008). Inhibitory effect and adsorption characteristics of 2, 3-diaminonaphthelene at aluminium/hydrochloric acid interface: Experimental and Theoretical study, *Surface Review and Letters*, 15(6): 903-910.
- [51] Döner A., Solmaz R., Özcan M., KarasG. (2011). Experimental and Theoretical studies of Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53 (9): 2902-2913.
- [52] Gece. G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitors studies, *Corros. Sci.*, 50 (11):2981-2992.
- [53] T. Koopmans, *Physica*, 1933, 1, 104.
- [54] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 3801.
- [55] I. Fleming, John Wiley and sons, New York, 1976.
- [56] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, M. I. El-Khaiary, S. A. Umoren and E. E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, 6, 5649.
- [57] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 3801.
- [58] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734.
- [59] Lukovits I, Kalman E, Zucchi F. Corrosion inhibitors- Correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion*. 2001;57, 3.
- [60] E. G. Lewars, Springer, London 2011.
- [61] P. Fuentealba, P. Perez, R. Contreras, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113, 2544.
- [62] W. Yang, W. J. Mortier, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108, 5708.
- [63] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 425, 342.

## **Valorisation des déchets de coquilles de *Corbula trigona* en hydroxyapatite pour la défluoruration des eaux souterraines destinées à la consommation humaine**

YAPO N'Zébo Sylvestre<sup>1\*</sup>, AW Sadat<sup>1</sup>, BRITON Bi Gouessé Henr<sup>1</sup>, DROGUI Patrick<sup>2</sup>, YAO Kouassi Benjamin<sup>1</sup>, ADOUBY Kopoin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse, de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, BP 1313, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*

<sup>2</sup>*Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City, Canada.*

*Email : [yaposylvestre25@live.fr](mailto:yaposylvestre25@live.fr)*

### **Résumé :**

Les eaux souterraines constituent la principale source d'approvisionnement en eau potable pour de nombreux ménages à faible revenu à travers le monde [1]. Malheureusement, au cours de ces dernières décennies, plusieurs sources naturelles ou anthropiques sont responsables de la contamination des eaux souterraines par les ions fluorures [2,3]. La défluoruration des eaux de boisson s'avère nécessaire. Cette étude vise à réduire les ions fluorures dans les eaux souterraines par adsorption dans un réacteur discontinu en utilisant les hydroxyapatites (HAp). Les HAp ont été caractérisées par différentes techniques analytiques comme la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'effet du pH, de la dose et de la concentration initiale des ions fluorures a été étudié. L'efficacité du procédé pour l'élimination de 2,20 mg/L était de 89,4% à pH 7,5. En outre, la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-second ordre ajustait le mieux les données expérimentales et le modèle de Freundlich était le mieux adapté pour décrire le phénomène d'adsorption. Par finir, il serait intéressant d'envisager des essais à l'échelle de laboratoire en régime continu permettant à la défluoruration des effluents chargés en ions fluorures.

**Mots clés :** Eau souterraine, Ions fluorures, Hydroxyapatite, Adsorption

### **Valorization of *Corbula trigona* shell waste into hydroxyapatite for the defluoridation of groundwater for human consumption**

#### **Abstract**

Groundwater is the primary source of drinking water for many low-income households worldwide [1]. Unfortunately, in recent decades, several natural and anthropogenic sources are responsible for the contamination of groundwater with fluoride ions [2,3]. The defluoridation of drinking water is necessary. This study aims to reduce fluoride ions in groundwater by adsorption in a batch reactor using hydroxyapatites (HAp). The HAp were characterized by different analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of pH, dose and initial concentration of fluoride ions was studied. The process efficiency for removal of 2.20 mg/L was 89.4% at pH 7.5. Furthermore, the adsorption kinetics showed that the pseudo-second order model best fit the experimental data and the Freundlich model was the best suited to describe the adsorption phenomenon. Finally, it would be interesting to consider laboratory scale tests in continuous regime allowing the defluorination of fluoride ion loaded effluents.

**Keywords:** Groundwater, Fluoride ions, Hydroxyapatite, Adsorption

#### **1- Introduction**

Les eaux souterraines constituent la principale source d'alimentation en eau potable pour de nombreux ménages à faible revenu à travers le monde [1]. Malheureusement, au cours de ces dernières décennies, plusieurs sources naturelles ou anthropiques sont responsables de la présence excessive des ions fluorure dans les eaux souterraines. Par conséquent, la forte présence de fluorure dans ces eaux est due à la dégradation des minéraux d'apatites, les eaux usées des industries des semi-conducteurs, la métallurgie, des engrais, des pesticides, la fabrication du verre [2]. Cependant, des problèmes sérieux

de santé publique sont observés à travers beaucoup de pays du monde présentant des teneurs excessives de fluorure dans les eaux destinées à la consommation humaine. Dans les années 1980, près de 260 millions de personnes dans le monde consommait une eau contenant plus de 1 mg/L de fluorure [3]. La présence de fluorure dans l'eau potable peut avoir des effets aussi bien bénéfiques que néfastes sur la santé humaine en fonction de la concentration observée. C'est ainsi que les faibles concentrations de fluorure dans l'eau de boisson (0,4- 1,5 mg/L) favorisent plutôt la minéralisation normale des os et la calcification de l'émail dentaire [7, 8] ; par contre entre 1,5 et 4 mg/L, il y a un risque de fluorose dentaire; entre 4 et 10 mg/L, la fluorose squelettique est probable; et au-delà de 10 mg/L un stade avancé de fluorose (crippling fluorosis) est atteint[6]. En Côte d'Ivoire, comme dans de nombreux autres pays du monde, les études ont montré que la consommation des eaux contaminées par le fluorure est responsable de 65% de la fluorose endémique [7]. En plus, d'autres effets indésirables, comme le cancer, les troubles nerveux et digestifs apparaissant suite à la formation d'acide fluorhydrique (HF) dans l'estomac, la baisse du taux d'hémoglobine, la réduction de l'immunité, les problèmes urinaires et respiratoires, la stérilité féminine et le syndrome d'Alzheimer ont été également rapportés [8 – 12]. De nombreux chercheurs ont consacré leur étude à un grand nombre de matériaux naturels et synthétiques tels que l'os de seiche, la coquille d'œuf, le calcaire modifié hydrothermiquement, la coquille de *Corbula trigona* brute, la coquille d'escargot pour l'élimination des ions fluorure. Certains des adsorbants introduits au cours de ces dernières années présentent un potentiel élevé pour la défluoruration des eaux riches en fluorure. Parmi eux, le calcaire modifié hydrothermiquement en hydroxyapatite (HAp) a montré une efficacité élevée pour l'élimination des fluorures. Il est également considéré comme un adsorbant non toxique et facilement disponible à faible coût [13].

Cependant, il existe encore plusieurs défis, notamment le développement de véritables adsorbants à faible coût, la synthèse d'adsorbants efficaces au niveau local, une disponibilité suffisante d'adsorbants à proximité des zones où les eaux sont chargées en fluorure et une élimination efficace du fluorure dans des eaux souterraines à pH naturel. L'objectif de la présente étude consiste à réduire la concentration des ions fluorure des eaux souterraines de la Sous-Préfecture de Boguédia en utilisant des HAp synthétisées à partir des déchets de coquilles de *Corbula trigona*. Ce travail présente un intérêt à la fois économique et écologique car les coquilles de *Corbula trigona* sont des déchets biologiques sous exploités, très peu coûteux et largement disponibles [14]. De cette manière la valorisation de ces déchets en hydroxyapatite permettra non seulement l'assainissement des rives de la lagune Aby (Côte d'Ivoire) où ces matériaux foisonnent mais aussi à l'élimination des ions fluorure contenus dans les eaux souterraines destinée à la consommation humaine.

Pour ce faire, il s'agira dans un premier temps de procéder à la caractérisation physico-chimique des HAp synthétisées à l'aide de différentes techniques analytiques comme le pH de point de charge nulle, la diffraction des rayons X (DRX). Ensuite, les paramètres de fonctionnement susceptibles d'influencer le processus d'adsorption tels que le temps de contact, la concentration initiale d'adsorbat utilisée seront étudiés.

## 2- Matériel et méthodes 2.1. Matériel

La poudre de coquilles de *Corbula trigona* (PCCT) de porosité comprise entre 100 et 250  $\mu\text{m}$  utilisée dans cette étude est issue des déchets de coquilles de *Corbula trigona* collectées au bord de la lagune Aby (Côte d'Ivoire). L'analyse chimique a montré que la PCCT est majoritairement constituée de  $\text{CaCO}_3$  (97,8 p/v%). Le fluorure de sodium (99,9% p/v NaF) et de l'acide phosphorique (85% p/v  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ont été obtenus de Merck, et ont été utilisés pour les différents tests. L'eau souterraine en provenance d'un forage de la Sous-Préfecture de Boguédia (Côte d'Ivoire), a été échantillonnée dans des flacons en polyéthylène de capacité 1 litre chacun. Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont présentées dans le **tableau 1**. Une solution mère de fluorure a été préparée en dissolvant une masse appropriée de NaF dans de l'eau distillée et des solutions filles ont été préparées à partir la solution mère par dilution.

**Table 1.** Paramètres physiques et chimiques de l'eau souterraine de Boguédia

Paramètres	Unités	Valeurs
pH	-	7.55 ± 0.10
Conductivité	µS/cm	195.00 ± 0.23
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	148.84 ± 0.18
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	22.04 ± 0.72
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	5.83 ± 0.28
K <sup>+</sup>	mg/L	2.84 ± 0.23
Na <sup>+</sup>	mg/L	23.8 ± 0.30
Fe <sub>2+</sub>	mg/L	0,053 ± 0.18
Cl <sup>-</sup>	mg/L	62.13 ± 0.33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	1.14 ± 0.23
PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0.09 ± 0.28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	0.69 ± 0.23
F <sup>-</sup>	mg/L	<b>2.20 ± 0.15</b>

## 2.2. Modification hydrothermale de la poudre de coquilles de *Corbula trigona*

Les conditions opératoires de traitement à l'acide phosphorique de la poudre de calcaire par Gogoi et Dutta [13] et Mohan et Dutta. [15] ont servi de base pour la synthèse de l'hydroxyapatite (HAP) dans cette étude. Des solutions d'acide phosphorique de concentrations 0,10 M, 0,20 M et 0,30 M ont été préparées à partir de 85% (p/v) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans de l'eau distillée. Ainsi, à 1 litre de chaque solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de concentration 0,1 M, 0,2 M et 0,3 M est ajouté 63,5 g de poudre de coquilles *Corbula trigona* brute. Ces suspensions sont agitées et portées à reflux dans différents ballons pendant 10 heures à 110°C. Dans toutes les expériences, le rapport molaire Ca/P a été maintenu constant à 1,67, correspondant au rapport Ca/P dans HAP. Après refroidissement, les précipités ainsi obtenus sont séparés des solutions H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par lavage successif avec 2 litres d'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Enfin, les échantillons de poudre de coquilles de *Corbula trigona* modifiées sont filtrés sur Büchner en utilisant du papier filtre Wattman de porosité 0,45 µm, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidis dans des dessiccateurs.

## 2.3. Expériences d'adsorption en mode discontinu

Des expériences d'adsorption des ions fluorures contenus dans l'eau souterraine ont été réalisées dans des erlenmeyers de 200 mL. 0,5 g de PCCT modifiée a été ajoutée à 100 mL de cette eau souterraine. Le mélange réactionnel a été ensuite mis sous agitation dans un bain thermostaté magnétique (IKA MAG EOA 9, Janke & Kunkel) à une vitesse de 250 tour/min pendant un intervalle de temps prédéterminé. Ainsi, la suspension est filtrée sur du papier filtre Whatman, de porosité = 0,45 µm. Les filtrats ont été analysés pour déterminer la concentration résiduelle instantanée des ions fluorures. Toutes les expériences ont été réalisées en triple et seules les valeurs moyennes ont été présentées.

La capacité des HAp sur l'élimination des ions fluorures a été étudiée dans différentes conditions, telles que la dose d'adsorbant, le pH de la solution et la concentration initiale de l'adsorbat. Les études cinétiques de l'adsorption ont été réalisées à une température constante de 25 ± 2°C. Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption ont été évalués en réalisant les expériences à 298, 303, 308, 318 et 328 (± 1) K.

La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et l'efficacité d'élimination des fluorures ( $\Gamma$ ) ont été déterminées en utilisant respectivement les équations (1) et (2) [16].

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\Gamma(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

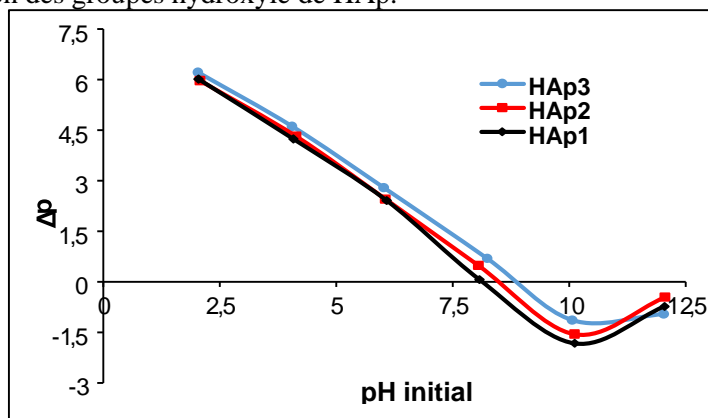
Où  $C_0$  est la concentration initiale des ions fluorure (mg/L),  $C_e$  est la concentration de fluorure à l'équilibre (mg/L),  $m$  est la masse de la PCCT modifiée et  $V$ , le volume de l'échantillon d'eau souterraine (L).

### 3- Résultats et discussion

#### 3.1. Caractérisation des hydroxyapatites synthétisées

##### 3.1.1. pH<sub>pzc</sub> des hydroxyapatites synthétisées

Le pH<sub>pzc</sub> est un paramètre très important car il permet de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions fluorure sur les adsorbants. Le groupe hydroxyle est le principal groupe fonctionnel présent sur la surface des HAp et très sensible au changement du pH du milieu [16]. Les valeurs du pH<sub>pzc</sub> des échantillons HAp1, HAp2 et HAp3 se sont avérées être respectivement égales à 8,1, 8,5 et 9,0 (**Figure 1**). Lorsque le pH de la solution était inférieur au pH<sub>pzc</sub>, les ions fluorures étaient attirés vers la surface chargée positivement de HAp, provoquant ainsi la protonation des groupes hydroxyles de HAp alors que pour un pH de la solution supérieur au pH<sub>pzc</sub>, l'adsorption des ions fluorure devenait faible car la surface de HAp était chargée négativement, en raison de la déprotonation des groupes hydroxyle de HAp.

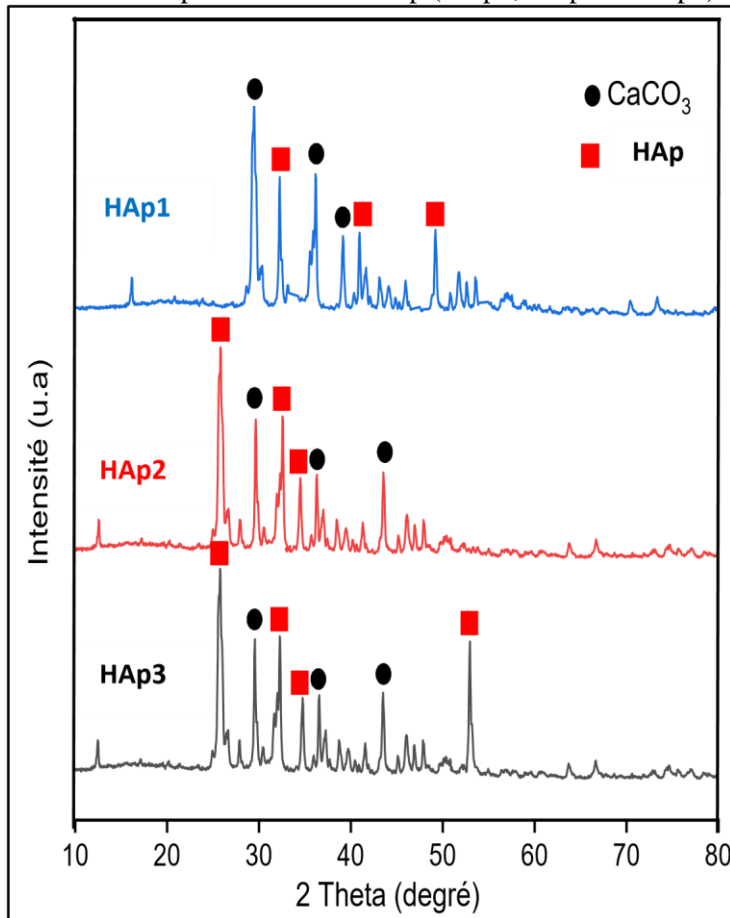


**Figure 1** : Détermination des pH<sub>pzc</sub> des HAp synthétisés à partir de la coquille de *Corbula trigona*



### 3.1.2. Analyse des HAp par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DX des HAp (HAp1, HAp2 et HAp3) sont présentés sur la **figure 2**.

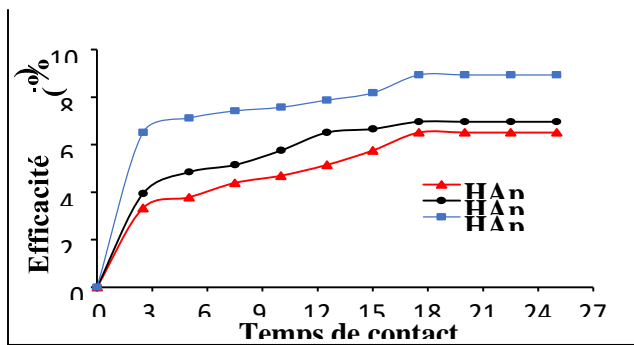


**Figure 2** : Diffractogramme des HAp1, HAp2 et HAp3

### 3.2. Efficacité des HAp sur la défluoruration des eaux

#### 3.2.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures de l'eau souterraine ( $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$ ) a été évaluée en faisant varier le temps de 0 à 250 min. L'élimination du fluorure augmente en passant de HAp1 à HAp3 comme illustré sur la **figure 3**. Cette efficacité d'élimination dans cet ordre est probablement due à une augmentation progressive de HAp dans le matériau préparé. Cette tendance a été également observée par Gogoi et Dutta [13] lors de l'élimination du fluorure par HAp synthétisé à partir du calcaire. Le taux d'adsorption du fluorure sur HAp3 augmente rapidement, puis se rapproche plus ou moins d'une valeur constante (89,4 %) indiquant le niveau d'équilibre au bout de 2 heures 55 minutes.

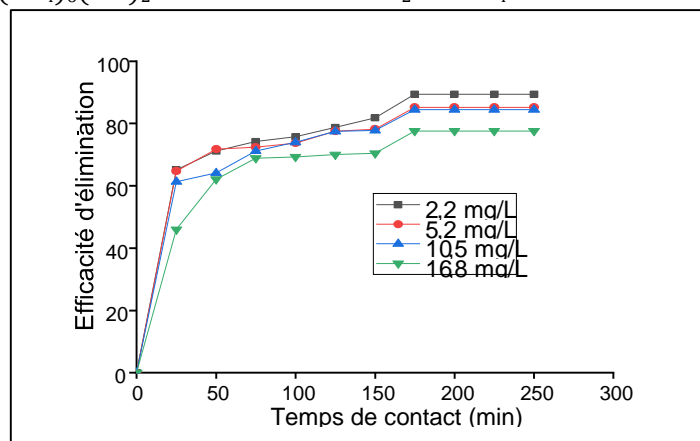
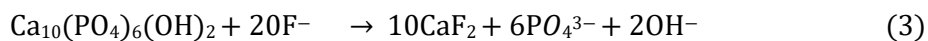


**Figure 3** : Performance des HAP synthétisées à partir de PCCT (HAp1, HAp2 et HAp3) sur l'élimination des ions fluorures en fonction du temps à 25 °C (dose d'adsorbant = 5 g/L, [F<sup>-</sup>] = 2,2 mg/L and pH = 7,5 ± 0,2)

Le niveau d'équilibre peut être attribué soit à la formation d'une monocouche de fluorure à l'interface eau-HAP ou soit par des interactions électrostatiques, d'échange ou de liaison H. L'adsorbant HAp3 a été retenu pour les tests de défluoruration car il présente une meilleure efficacité d'élimination des ions fluorures par rapport aux deux autres adsorbants (HAp1 et HAp2).

### 3.2.2. Influence de la concentration initiale des ions fluorures

La **figure 4** présente l'effet de la concentration du fluorure en fonction du temps. L'élimination du fluorure augmente avec le temps de contact pour atteindre l'équilibre au bout de 2 h 55 minutes. L'efficacité d'élimination du fluorure diminue avec l'augmentation de sa concentration. Des taux d'élimination de 89 %, 85 %, 84 % et 74 % ont été obtenus respectivement pour des concentrations de 2,2 ; 5,2 ; 10,5 et 16,8 mg/L de fluorure. Aux faibles concentrations, on observe une élimination rapide des ions fluorures due à un grand nombre de sites actifs disponibles à la surface de HAP pour un nombre restreint de fluorure. L'efficacité d'élimination des ions fluorures augmente progressivement jusqu'à ce que tous les sites vacants soient occupés. Par contre, pour des concentrations des ions fluorures élevées, la phase superficielle de HAP est dissoute pour former du fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) [16].



**Figure 4** : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'efficacité d'élimination par HAp3 à 25°C (Dose de HAp3 = 5 g/L, pH = 7,5 ± 0,2)

## 4- Conclusion

Dans la présente étude, les hydroxyapatites ont été synthétisées avec succès en utilisant des déchets biologiques, coquilles de *Corbula trigona* par la méthode hydrothermale pour la défluoruration de l'eau par adsorption. L'élimination des ions fluorure présents dans l'eau souterraine s'est améliorée avec l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique utilisée en maintenant le rapport Ca/P constant à 1,67. En outre, l'obtention de 89% d'élimination du fluorure à un pH  $7,55 \pm 0,1$  en 2 heures 55 min pour une dose optimale de 5 g/L de HAp3 est certainement remarquable. Les observations expérimentales suggèrent que l'élimination sélective des ions fluorure par la PCCT modifiée par la méthode hydrothermale est principalement régie par l'adsorption physique et l'échange d'ions OH avec les ions fluorure. La capacité maximale d'adsorption du fluorure pour le matériau modifié avec 0,3 M d'acide phosphorique a été estimée à 4,517. Ainsi, les déchets de coquilles de *Corbula trigona* modifiés pourraient être un adsorbant alternatif promoteur pour la défluoruration des eaux souterraines à des niveaux inférieurs à la valeur admissible par l'OMS.

## Références

- N. Carrard, T. Foster, et J. Willetts, « Groundwater as a Source of Drinking Water in Southeast Asia and the Pacific: A Multi-Country Review of Current Reliance and Resource Concerns », *Water*, vol. 11, n° 8, Art. n° 8, août 2019, doi: 10.3390/w11081605.
- D. Raj et E. Shaji, « Fluoride contamination in groundwater resources of Alleppey, southern India », *Geosci. Front.*, vol. 8, n° 1, p. 117-124, janv. 2017, doi: 10.1016/j.gsf.2016.01.002.
- G. Tanouayi *et al.*, « Distribution of Fluoride in the Phosphorite Mining Area of Hahotoe– Kpogame (Togo) », *J. Health Pollut.*, vol. 6, n° 10, p. 84-94, juin 2016, doi: 10.5696/2156-96146.10.84.
- P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, et R. Naidu, « Defluoridation of drinking water using adsorption processes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 248-249, p. 1-19, mars 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.12.043.
- B.-S. Lee, P.-H. Chou, S.-Y. Chen, H.-Y. Liao, et C.-C. Chang, « Prevention of enamel demineralization with a novel fluoride strip: enamel surface composition and depth profile », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 13352, août 2015, doi: 10.1038/srep13352.
- W. Wei, S. Pang, et D. Sun, « The pathogenesis of endemic fluorosis: Research progress in the last 5 years », *J. Cell. Mol. Med.*, vol. 23, n° 4, p. 2333-2342, 2019, doi: 10.1111/jcmm.14185.
- A. Amalraj et A. Pius, « Health risk from fluoride exposure of a population in selected areas of Tamil Nadu South India », *Food Sci. Hum. Wellness*, vol. 2, n° 2, p. 75-86, juin 2013, doi: 10.1016/j.fshw.2013.03.005.
- J. K. Fawell, K. Bailey, W. H. Organization, J. Chilton, et E. Dahi, *Fluoride in Drinking-water*. World Health Organization, 2006.
- M. Islam et R. Patel, « Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency », *Chem. Eng. J.*, vol. 169, n° 1, p. 68-77, mai 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.02.054.
- A. M. Barberio, F. S. Hosein, C. Quiñonez, et L. McLaren, « Fluoride exposure and indicators of thyroid functioning in the Canadian population: implications for community water fluoridation », *J. Epidemiol Community Health*, vol. 71, n° 10, p. 1019-1025, oct. 2017, doi: 10.1136/jech-2017209129.
- Y. Xia, X. Huang, W. Li, Y. Zhang, et Z. Li, « Facile defluoridation of drinking water by forming shell@fluorapatite nanoarray during boiling egg shell », *J. Hazard. Mater.*, vol. 361, p. 321-328, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.007.
- A. Vinati, B. Mahanty, et S. K. Behera, « Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review », *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, p. 340-348, sept. 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.06.013.
- S. Gogoi et R. K. Dutta, « Fluoride removal by hydrothermally modified limestone powder using phosphoric acid », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 1, p. 1040-1049, mars 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.01.004.

R. Chenorkian, « Note sur l'industrie lithique de l'amas coquillier de N'Gaty (Basse Côté d'Ivoire) », *Bull. Société Préhistorique Fr.*, vol. 79, n° 9, p. 284-288, 1982, doi: 10.3406/bspf.1982.5399.

R. Mohan et R. K. Dutta, « A study of suitability of limestone for fluoride removal by phosphoric acid-crushed limestone treatment », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 6, p. 104410, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104410.

A. Samant, B. Nayak, et P. K. Misra, « Kinetics and mechanistic interpretation of fluoride removal by nanocrystalline hydroxyapatite derived from *Limacina artica* shells », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 6, p. 5429-5438, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.09.058.

# Développement d'un système de filtration à base de matériaux latéritiques pour le traitement des eaux de forage à teneur élevée en arsenic dans les zones rurales au Burkina Faso

Corneille BAKOUAN<sup>1,2,4,\*</sup>, Dimanche Régie OUEDRAOGO<sup>2</sup>, Ollé Rodrigue KAM<sup>2</sup>, Brahim SORGHO<sup>3</sup>, Boubié GUEL<sup>2</sup>, Anne-Lise HANTSON<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Université de Ouahigouya, Unité de Formation en Sciences et Technologies, 01 BP 346 Ouahigouya 01

<sup>2</sup>Université Joseph KI ZERBO/U.F.R – SEA, Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM)/Equipe de Chimie Physique et Electrochimie, 03 BP 7021 Ouaga03, Burkina Faso

<sup>3</sup>Université Joseph KI ZERBO/U.F.R – SEA, Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM)/Equipe Physico-chimie et Technologie des Matériaux, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>4</sup>Umons, Faculté Polytechnique de Mons, Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques, 56, rue de l'épargne, B-7000 Mons

\*Auteur correspondant : [bakouancorneille@gmail.com](mailto:bakouancorneille@gmail.com)

## Résumé

L'objectif de cette étude constitue la valorisation de matériaux latéritiques du Burkina Faso utilisés pour l'élimination de l'arsenic dans les eaux de forage dans les zones rurales. L'accès à l'eau potable demeure une préoccupation pour les populations confrontées à un problème de contamination des eaux souterraines par l'arsenic. L'arsenic est l'un des principaux polluants des eaux de forage, et constitue une des préoccupations internationales en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine [1,2,3]. Pour rendre potable ces eaux, il faut ramener la concentration de l'arsenic aux normes admises par l'OMS (10 µg/L) en mettant en place un système de traitement adéquat à travers les matériaux latéritiques.

Le système utilisé dans ce travail fonctionne par simple filtration à travers une couche de matériau latéritique accessible à la population vivant en milieu rural.

L'étude menée dans les conditions réelles dans le village de Lilgomdé à travers le système de filtration a montré que l'adsorption de l'arsenic par la latérite s'est effectuée avec un taux d'abattement de plus 99%. Ce travail a pu apporter, d'une manière *in fine*, une amélioration de la santé des populations à travers une diminution des pathologies liées à la consommation de l'eau contaminée à l'arsenic.

**Mots clés :** Système de filtration ; latérite ; arsenic ; Burkina Faso.

## Abstract

### Development of a lateritic materials-based filtration system for the treatment of drilling water with high arsenic content in rural areas of Burkina Faso.

The objective of this study is the valorization of lateritic materials from Burkina Faso used for the removal of arsenic in drilling waters in rural areas. Access to drinking water remains a concern for populations facing a problem of arsenic contamination of groundwater. Arsenic is one of the major pollutants in drilling water, and is an international concern because of its adverse effects on human health [1,2,3]. To make these waters drinkable, it is necessary to reduce the concentration of arsenic to the standards accepted by the WHO (10 µg/L) by setting up an adequate treatment system through lateritic materials.

The system used in this work works by simple filtration through a layer of lateritic material accessible to the population living in rural areas.

The study conducted under real conditions in the village of Lilgomdé through the filtration system showed that the adsorption of arsenic by the laterite was carried out with a reduction rate of more than 99%. This work was able to bring, ultimately, an improvement in the health of populations through a reduction in pathologies linked to the consumption of water contaminated with arsenic. This work has been able to bring, of a manner *in fine*, an improvement in the health of populations through a reduction in pathologies linked to the consumption of water contaminated with arsenic.

**Keywords:** Filtration system; laterite; arsenic; Burkina Faso.

## I. Introduction

Le problème de l'accès à l'eau potable est très crucial dans les pays en développement et ceux des zones soudano-sahéliennes en particulier. Depuis plus d'une quarantaine d'années au Burkina Faso, on assiste à une baisse régulière de la pluviométrie et à de longues périodes de sécheresse, qui ont pour conséquence une baisse sensible du niveau des nappes aquifères. C'est donc en toute logique que le pays développe, depuis cette époque, une politique visant l'amélioration des conditions d'accès à l'eau potable pour ses populations.

Mais malheureusement, le pays s'est confronté à des teneurs élevées de l'arsenic dans ces eaux. Il est reconnu depuis longtemps comme toxique et cancérigène. L'exposition chronique à cet élément peut provenir des sources naturelles telles que les réactions aux intempéries, les émissions volcaniques ainsi que les activités humaines comme l'exploitation minière. Parmi les divers risques, l'exposition à l'arsenic par l'eau potable contaminée est probablement la plus grande menace pour la santé humaine [4].

L'arsenic se trouve couramment dans l'eau sous forme d'espèces inorganiques. L'arsenic (V) ou l'arsenic (III) se présente sous forme d'arséniate ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) et les ions arsénite ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) qui sont les espèces dominantes dans l'eau. Le pH, le potentiel redox, la présence d'autres ions et l'activité microbienne sont quelques-uns des facteurs qui affectent la spéciation de l'arsenic dans l'eau. [4].

Du point de vue de la salubrité de l'eau potable, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a recommandé 10  $\mu\text{g/L}$  comme valeur indicative de la concentration maximale admissible (CMA) dans les sources d'eau utilisées à des fins de consommation [5]. La consommation d'eau potable avec des niveaux d'As supérieurs à la valeur guide pose un risque important pour la santé humaine [6-8].

Dans l'optique d'améliorer la santé des populations en leur permettant d'avoir accès à une eau potable de qualité, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des matériaux latéritiques locaux dans l'élimination de l'arsenic. L'utilisation des latérites pour les pays à faible revenu présente des avantages à la fois environnementaux et économiques.

Les latérites ou sols latéritiques sont une grande famille de sols typiques des régions tropicales humides et qui résultent d'un processus d'altération d'un socle rocheux appauvri en silice et enrichi en oxyde de fer et en alumine. Ils sont le produit d'intenses altérations météoriques et consistent en un assemblage minéral qui peut être constitué de goethite, d'hématite, d'hydroxyde d'aluminium, de kaolinite et de quartz [9-11]. Les matériaux latéritiques ont été utilisés dans plusieurs pays comme l'Inde, le Vietnam et le Bangladesh avec une grande satisfaction dans l'adsorption de l'arsenic [12-14]. La latérite naturelle n'est pas un matériau standardisé et sa composition varie selon l'emplacement ainsi que l'étendue de la latéritisation [15].

L'efficacité de ces matériaux se justifie par leur grande surface spécifique, la présence de charges en surface, leur composition composée majoritairement d'oxydes de fer et d'aluminium [16]. Ces matériaux latéritiques sont largement présents au Burkina Faso et leur utilisation pour la décontamination des eaux polluées par les métaux lourds et/ou métalloïdes pourrait être très prometteuse pour les pays en développement, car l'adsorption sur les matériaux latéritiques nécessite peu d'effort d'investissement et peut être opérée à faible coût.

## II. Matériel et méthodes

### II.1. Méthodes de caractérisation de la latérite

Les mesures du potentiel zêta, Brunauer-Emmett-Teller (BET), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été utilisées pour caractériser la latérite.

### II.2. Les échantillons d'eau

Des échantillons d'eau souterraine contaminée à l'arsenic ont été prélevés dans le village de Lilgomdé et aux coordonnées géographiques  $13^\circ 36' 43,8'' \text{N}$  et  $02^\circ 22' 15,1'' \text{W}$ . La concentration d'arsenic (arsenic total) de l'échantillon d'eau s'est avérée être de l'ordre de  $122,88 \pm 4,44 \mu\text{g/L}$ . Ces échantillons d'eau ont été utilisés pour effectuer une étude d'adsorption en colonne en utilisant la latérite intercalée au charbon actif comme adsorbant.

### II.3. Conception du filtre à colonne domestique

La latérite obtenue intercalée au charbon actif a été utilisée comme média filtrant pour évaluer les performances d'un filtre à colonne domestique. La **Figure 1** montre le diagramme schématique du filtre à colonne domestique. Environ 5 kg de latérite ont été utilisés comme média filtrant principal dans le filtre domestique. De plus, environ 3 kg de charbon actif commercial ont été utilisés pour intercaler afin d'améliorer les performances totales du filtre domestique. La mesure du débit de l'effluent et la collecte des filtrats ont été effectuées quotidiennement pour mesurer la concentration d'arsenic total.

### II.4. Fonctionnement du filtre

Le système fonctionne par simple filtration à travers une couche de latérite accessible à la population vivant en milieu ou les eaux de boisson son à haute teneur en arsenic. L'eau brute non conforme en arsenic est puisée et déposée dans le réservoir supérieur d'alimentation du filtre (colonne de filtration). Au besoin, le robinet d'alimentation du filtre est ouvert et de l'eau percole à travers le filtre où l'arsenic est retenu par les matériaux adsorbants. L'eau filtrée est pauvre en arsenic. Un désinfectant alimentaire pour l'élimination microbienne est posé à l'entrée du réservoir d'eau de boisson.



(a)



(b)

**Figure 1.** Le système du filtre à arsenic domestique. (a) : Laboratoire et (b) : Lilgomdé

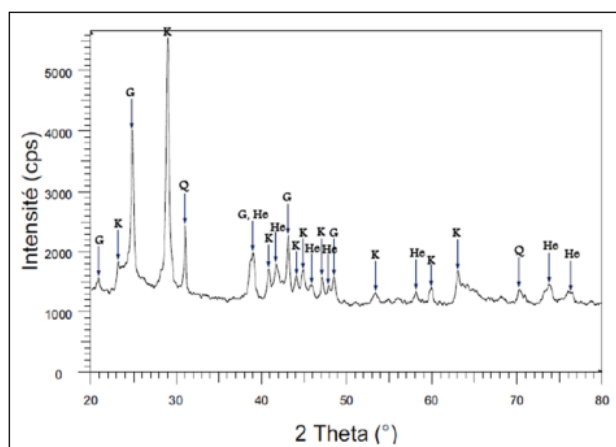
## III. Résultats

### III.1. Caractéristiques de la latérite

La caractérisation de la latérite par DRX a montré qu'elle contient des phases majeures telles que le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (**Figure 2**). Sa composition physico-chimique est présentée dans le **tableau 1** indique les oxydes majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et les oxydes mineurs ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$   $\text{TiO}_2$ ). D'autres propriétés telles que la densité apparente, le carbone organique total (COT), la surface spécifique et la matière organique (MO) sont présentées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Caractéristiques physico-chimie de la latérite

Propriétés	Latérite
Carbone organique total (TOC) (%)	0,16
Matière organique (OM) (%)	0,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,09
SiO <sub>2</sub>	50,16
K <sub>2</sub> O	1,70
Na <sub>2</sub> O	1,43
TiO <sub>2</sub>	2,10
MgO; MnO <sub>2</sub> ; BaO; CaO; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	traces
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	58,65



(a)

**Figure 2** : Diagramme de diffraction des rayons X de latérite

### III.2. Caractéristique de l'eau

Les concentrations en As, K, Na, Al, Ba, Cu, Mn et Fe déterminées par ICP-AES sont consignées dans le **Tableau 2**. Les teneurs de ces éléments sont faibles et inférieures aux valeurs guides de l'OMS, à l'exception de l'arsenic et de l'aluminium dont les teneurs sont supérieures à la norme de l'OMS. Nous remarquons dans ce tableau que la teneur en arsenic total est supérieure à la norme de l'OMS (0,01 mg/L).

**Tableau 2** : Teneurs moyennes des ions des eaux de Lilgomdé (mg/L)

Forages	Al	As	Cu	Fe	K	Mn	Na	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Lilgomdé	0,2	0,12	0,00	0,4	3,8	0,00		1,1	-	-	-
	9	3	7	4	9	3	29,0	1	6,49	0,13	4,59
	±	±	±	±	±	±	8	±	±	±	±
	0,0	0,00	0,00	0,0	0,0	0,00	±	0,0	0,01	0,01	0,01
	2	4	1	1	8	1	1,35	1			



## II.2. Les essais de percolation

Une colonne de diamètre interne différents 15 cm (**Figure 1**) a été utilisée dans les essais d'adsorption à lit fixe au laboratoire et sur le terrain. Les données obtenues à partir de cette étude de la colonne nous permettra de déterminer de temps de percée.

Pour cette étude, la hauteur du lit était de 60 cm avec une concentration initiale en As de  $122,88 \pm 4,44 \mu\text{g/L}$  d'eau réelle. La colonne était immergée de la solution d'eau du forage de Lilgomdé. **Le tableau 2** donne les résultats pour cette étude.

Le travail a été mené pendant 90 jours de percolation avec un temps moyen de 7 h par jour Il faut noter que lors de la percolation, la colonne est restée au repos pendant les nuits. Le volume de la solution traitée par journée était d'environ 15 litres. Au bout des 90 jours de percolations, le filtre n'a pas pu être saturée. Ces résultats indiquent une bonne performance du filtre. Ces résultats ont été obtenus sur des tubes témoins collectés par jour.

Ainsi, pour de meilleures performances de la colonne remplie de latérite avec du charbon actif comme couche d'intercalation, une profondeur supérieure du lit et un diamètre plus grand sont souhaitables. L'utilisation du charbon actif comme des couches d'intercalation a permis de résoudre le problème de colmatage rencontré lors de la percolation avec la latérite simple. L'efficacité d'élimination de l'arsenic en colonne en fonction de la hauteur du lit augmente pour une hauteur plus grande et un diamètre plus large.

**Tableau 2** : Concentration résiduelle en As après percolation

N° Echantillon	As ( $\mu\text{g/L}$ )	N° Echantillon	As ( $\mu\text{g/L}$ )
1	3,602	8	-0,308
2	0,534	9	0,619
3	-2,534	10	0,788
4	2,299	11	0,943
5	2,504	12	1,172
6	1,545	13	0,384
7	0,338	14	2,040
15	0,331	37	-0,245
16	-0,416	38	-0,767
17	-2,831	39	-3,978
17	-0,412	40	-1,430
19	0,879	41	0,221
20	0,204	42	-2,030
21	1,414	43	-2,655
22	1,242	44	-2,515
23	-6,910	45	-1,028
24	-6,097	46	-1,996
25	0,719	47	-0,399
26	0,660	48	-1,632
27	1,122	49	-1,035
28	1,147	50	-3,699
29	0,090	51	-3,388
30	0,247	52	-2,660
31	-1,621	53	-5,190
32	-2,499	54	-2,188
33	-2,129	55	0,522
34	1,537	56	0,198
35	1,717	57	-1,204
36	2,511	58	-4,210
59	-2,424	81	-1,317
60	-3,738	82	-2,302
61	-1,505	83	-4,618
62	-1,113	84	-1,592
63	-4,994	85	-1,743
64	-3,248	86	-4,141
65	0,023	87	-3,192
66	-2,244	88	-1,651
67	-4,289	89	-1,705
68	-1,261	90	-1,974
69	-1,602	91	-2,168
70	-2,355	92	-1,317
71	-0,245	93	-2,302
72	-0,387	94	-4,618

73	-2,033	95	-1,592
74	-3,054	96	-1,743
75	-1,314	97	-4,141
76	-2,094	98	-3,192
77	-2,536	99	-1,651
78	-1,795	100	-1,705
79	-1,909	101	-1,974
80	-0,937	102	-2,168

## IV. Conclusion

Les essais de percolation de colonne à lit fixe, sous différentes conditions, ont été menés. Les expériences ont été menées sur une colonne de diamètre différents 15 cm. Les essais en colonne ont montré que le mélange de la latérite KN et le charbon actif est efficace pour l'élimination de As de l'eau. Le problème de colmatage rencontré lors de la percolation avec la latérite seule a été résolu en utilisant du charbon actif comme des couches d'intercalation entre la latérite dans la colonne. Le mélange de la latérite et du charbon actif a permis d'améliorer la performance de la colonne. Cette capacité d'adsorption du mélange dépend des propriétés physico-chimiques de chaque matériau. Le travail a pu apporter d'une manière *in fine*, une amélioration de la santé à travers une diminution des pathologies liées à l'eau et une amélioration des conditions générales de vie pour les habitants du village de Lilgomdé.

## Références

- [1] **Y. Chamui et al; (2014):** Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. *Chem. Eng. J.*, 240, 202–210.
- [2] **A. Maiti et al, (2012):** Experimental and kinetic modelling of As(V) and As(III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater effects of phosphate, silicate and carbonate ions. *Chem. Eng. J.*, 191, 1-12.
- [3] **Bretzler, A. et al. (2017):** Groundwater arsenic contamination in Burkina Faso, West Africa: Predicting and verifying regions at risk. *Science of the Total Environment*. 958 – 970. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.
- [4] **Sonia Aredes ; Bern Klein ; Marek Pawlik, (2012):** The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* 30, 208 – 213.
- [5] **J.A. Cotruvo, 2017:** WHO guidelines for drinking water quality: first addendum to the fourth edition; *J. Am. Water Works Assoc.*, 109, 44 – 51. 10.5942/jawwa.2017.109.0087
- [7] **A. Ahmad, P. Bhattacharya, 2018:** Arsenic contamination of groundwater in Indus River Basin of Pakistan Groundwater of South Asia, Springer, Singapore (2018), pp. 393-403, 10.1007/978-981-10-3889-1\_24
- [8] **Regina Irunde et al., (2022):** Arsenic in Africa: potential sources, spatial variability, and the state of the art for arsenic removal using locally available materials. *Groundwater for Sustainable Development*, 18, 100746
- [9] **Ndiaye, M., Magnan J.P., Cissé, I. K., Cissé, L. (2013) :** Etude de l'amélioration de latérites du Sénégal par ajout de sable. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 123-137. [hal-00996671](https://doi.org/10.1007/978-981-10-3889-1_24)
- [10] **Ouédraogo, D. R et al., (2019) :** Caractérisation d'une latérite naturelle du Burkina Faso en vue de l'élimination de l'arsenic (III) et l'arsenic (V) dans les eaux souterraines. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*,13(6), 2959-2977.
- [11] **Najar, M et al., (2021):** A study on the impact of material synergy in geopolymer adobe: Emphasis on utilizing overburden laterite of aluminium industry. *Open Ceramics*, 7, 1 – 8.
- [12] **Maiti, A., et al., (2007):** Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 55, 350–359.
- [13] **Maji, S.K et al., (2007):** Adsorption Thermodynamics of Ar-senic on Laterite Soil. *J. Surf. Sci. Technol.* 22(3): 161 – 176.
- [14] **Kadam, A. M. et al., (2009):** Treatment of mu-nicipal wastewater using laterite-based constructed soil filter. *Ecological En-gineering*, 35 1051 – 1061.
- [15] **Maiti, A. et al., (2008):** Batch and Column Study: Adsorption of Arsenate Using Untreated Laterite as Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(5): 1620 – 1629. <https://doi.org/10.1021/ie070908z>
- [16] **Xu, D. et al., (2007):** Adsoption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effet of pH, ion strength, foreign and temperature, *Applied clay Science* 41, 37 - 46.

# Performance du modèle BPNN pour la prédiction des concentrations des nitrates dans les eaux de puits de M'bahiakro à l'aide des paramètres (T, CE, O<sub>2</sub>, profondeur) mesurés *in-situ*

N'CHO Achié Hervé<sup>\*1</sup>, KOUAME Kouassi Innocent<sup>1</sup>, KONAN Kouakou Séraphin<sup>2</sup>, BAÏ Ruth<sup>1</sup>, KOUASSI Kouakou Lazare<sup>2</sup>, OGUNTADE Al-hussein Adeleké Wilfried<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Géosciences et Environnement, UFR SGE, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02

<sup>2</sup>Laboratoire du Génie de l'Eau et de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa

## Résumé

Grâce au modèle neuronal de retropropagation du gradient (BPNN), il serait plus rentable en réduisant les coûts des analyses au laboratoire, d'augmenter les fréquences de contrôle des nitrates dans les eaux de puits consommées. Cette étude vise à vérifier la performance du modèle BPNN développé pour la prédiction des nitrates dans l'eau de 19 puits à M'bahiakro. Le modèle BPNN conçu avec Matlab à partir des variables (T, CE, O<sub>2</sub> et profondeur) *in-situ* en saison sèche 2018, est testé à partir de ces variables, à la même saison 2021 selon les critères de performance R<sup>2</sup> et MSE. On a constaté qu'en 2021, la bonne superposition des concentrations expérimentales et prédites dans 90% des puits, en référence aux valeurs de R<sup>2</sup> = 0,96 et de MSE < 0,01 satisfaisantes, confirme la performance du modèle BPNN de configuration 4-6-1 dans le calcul des concentrations des nitrates. Ainsi, grâce au modèle BPNN, il serait plus rentable de surveiller les nitrates dans les eaux de puits consommées pendant la saison sèche à M'bahiakro. Il est aussi recommandé l'utilisation de cette démarche pour le contrôle des nitrates dans les eaux de puits en saison pluvieuse.

**Mots clés :** Puits, Nitrate, prédiction, M'bahiakro

## Performance of the BPNN model in predicting nitrate concentrations in M'bahiakro well water using parameters (T, EC, O<sub>2</sub>, depth) measured *in-situ*

### Abstract

Using the neural gradient back-propagation (BPNN) model, it would be more cost-effective to increase the frequency of nitrate monitoring in consumed well water by reducing the costs of laboratory analysis. This study aims to verify the performance of the BPNN model developed for the prediction of nitrate in water from 19 wells in M'bahiakro. The BPNN model developed with Matlab from the variables (T, EC, O<sub>2</sub> and depth) *in-situ* in the 2018 dry season, is tested from these variables, in the same season 2021 according to the R<sup>2</sup> and MSE performance criteria. It was found that in 2021, the good superposition of the experimental and predicted concentrations in 90% of the wells, with reference to the values of R<sup>2</sup> = 0.96 and MSE < 0.01 satisfactory, confirms the performance of the BPNN model of configuration 4-6-1 in the calculation of nitrate concentrations. Thus, with the BPNN model, it would be more cost-effective to monitor nitrate in well water consumed during the dry season in M'bahiakro. It is also recommended that this approach be used for monitoring nitrate in well water during the wet season.

**Keywords :** Well, Nitrate, prediction, M'bahiakro

## 1. Introduction

En Côte d'Ivoire, les études menées sur les questions de la qualité des eaux de puits sont nombreuses [1], [2], [3], [4]. Il ressort que ces eaux très utiles pour les besoins en eaux domestiques dans la plupart des villes, font souvent l'objet de contamination de nitrates, susceptible d'avoir une incidence directe et négative sur le bien-être des consommateurs. La localité de M'Bahiakro, objet de cette étude, ne fait pas exception à ce constat.

Dans la ville de M'bahiakro, plus de 90% des familles sollicitent les eaux de puits pour leurs besoins en eau potable [5]. Cependant les études de [6], ont montré que plus de 70% des eaux de puits consommées de la ville ont des concentrations en nitrates supérieures au seuil de potabilité des eaux de boisson. Il est donc important de surveiller la concentration des nitrates dans les eaux de puits de la ville de M'Bahiakro au moyen de technologies rentables pour le bien-être des consommateurs majoritairement de faibles revenus. Dans ce contexte, les modèles à boîte noire comme le réseau neuronal artificiel sont très intéressants pour prévoir les concentrations des nitrates en utilisant des paramètres de qualité de l'eau facilement mesurables tels que la température, la conductivité électrique (CE), le niveau des eaux souterraines, le pH, etc [7].

A M'bahiakro des modèles de simulation des concentrations de nitrates dans la nappe phréatique ont été développés pendant les saisons sèches et pluvieuses à l'aide des réseaux neuronaux de retro-propagation

du gradient de l'erreur (BPNN). L'objectif de cette étude vise à vérifier la performance du modèle BPNN développé pour la prédiction des nitrates dans la nappe phréatique de M'Bahiakro pendant la saison sèche.

## 2. Matériel et méthodes

L'échantillonnage des eaux a été réalisé au mois d'août 2021 correspondant à la petite saison sèche. Le matériel utilisé pour la réalisation de cette campagne est composé d'un appareil multi-paramètres portatif de marque HANNA de type HI 9828 pour les mesures *in-situ* et de 19 flacons de 150 ml, d'une glacière, des accumulateurs pour la conservation des échantillons d'eau.

Les points d'échantillonnages, les paramètres mesurés *in-situ* et au laboratoire correspondent à l'ensemble des points et paramètres qui ont servi à développer le modèle de prédiction des concentrations des nitrates en période sèche 2018. Les points d'échantillonnages sont représentés par 19 puits et les paramètres concernent la température (T), la conductivité électrique (CE), l'oxygène dissout (O<sub>2</sub>), le niveau de l'eau dans les puits (prof) et le nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Figure 1).

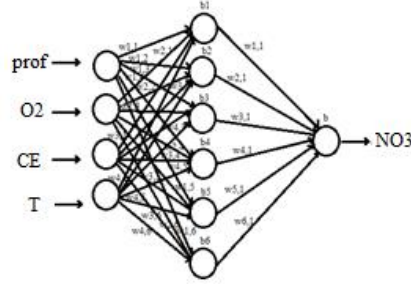


**Figure 1** : Echantillonnage et analyse des paramètres physico-chimique des eaux de puits (a), (b), (c).

Le modèle neuronal de retropropagation du gradient de l'erreur ou Back Propagation Neural Network (BPNN) pour la prédiction des concentrations des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> utilisé pour cette étude, a été développé pour les 19 points de mesure à partir des variables d'entrées T, CE, O<sub>2</sub> et prof mesurés *in-situ* pendant la période sèche de l'année 2018 avec le code de simulation Matlab version 2019. Le choix de ces variables d'entrées du modèle a été fait selon la technique de corrélation utilisant la statistique r de Pearson entre les données *in-situ* et le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, avec un seuil de signification  $\alpha = 0,05$ . Le paramétrage du modèle, a adopté l'apprentissage supervisé, à couches, non bouclé, complètement connecté, à une couche cachée non-linéaire (fonction sigmoïde logistique) et à une sortie linéaire utilisant l'algorithme de convergence Levenberg-Marquardt « LM ». La configuration du modèle est de type 4-6-1, présentant quatre variables (prof, O<sub>2</sub>, CE, T) d'entrées pour six neurones cachés et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> comme seule variable de sortie (Figure 2). Ce modèle a été évalué selon les critères de performance MSE (erreur quadratique moyen) fixé autour de 0,001 et R<sup>2</sup> (coefficient de détermination) situé entre  $9 \leq R^2 \leq 1$  (équation 1 et 2).

$$MSE = N^{-1} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2 \quad (1) \quad R^2 = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N [(P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O})]}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2} \right]^2 \quad (2)$$

Où, N est le nombre d'observations, P<sub>i</sub> est la valeur observée, O<sub>i</sub> est la donnée prédite,  $\bar{P}$  et  $\bar{O}$  sont les valeurs moyennes pour P<sub>i</sub> et O<sub>i</sub>



**Figure 2** : Configuration du modèle BPNN de la saison sèche à M'bahiakro.

Les paramètres libres (poids et biais) qui ont favorisé l'activation des différents neurones pendant l'apprentissage final du modèle BPNN en saison sèche 2018 sont présentés dans le tableaux 1. Ces paramètres libres (poids et biais) sont utilisés pour simuler les concentrations des  $NO_3^-$  à partir des variables T, CE, O<sub>2</sub> et prof de la saison sèche 2021 selon l'équation (3).

**Tableau 1** : Poids et biais de l'apprentissage final du modèle BPNN de la saison sèche à M'bahiakro.

Poids des 4 variables d'entrées (profondeur, O <sub>2</sub> , CE, T) dans les 6 neurones cachés					
$w_{1,1} = 0,1412$	$w_{2,1} = -1,0382$	$w_{3,1} = -1,7453$	$w_{4,1} = 1,4505$		
$w_{1,2} = -0,3839$	$w_{2,2} = -1,8797$	$w_{3,2} = -1,7348$	$w_{4,2} = -2,7559$		
$w_{1,3} = -1,159$	$w_{2,3} = -1,2298$	$w_{3,3} = 0,6710$	$w_{4,3} = -0,5977$		
$w_{1,4} = 0,4111$	$w_{2,4} = -0,4165$	$w_{3,4} = 1,7783$	$w_{4,4} = 1,6958$		
$w_{1,5} = -0,3485$	$w_{2,5} = 2,9499$	$w_{3,5} = -0,1066$	$w_{4,5} = -0,9460$		
$w_{1,6} = 0,4014$	$w_{2,6} = -0,8262$	$w_{1,6} = 1,5430$	$w_{4,6} = 1,4527$		
Poids des paramètres au niveau des 6 neurones de la couche cachée vers la couche de sortie					
$w_{1,1} = 1,6418$	$w_{2,1} = 1,8578$	$w_{3,1} = -0,69459$	$w_{4,1} = 0,46488$	$w_{5,1} = 2,9818$	$w_{6,1} = -0,43339$
biais au niveau des 6 neurones de la couche cachée					
$b_1 = -2,3535$	$b_2 = -1,7603$	$b_3 = 2,4778$	$b_4 = -1,5561$	$b_5 = 0,61646$	$b_6 = -0,77722$
biais au niveau du neurone de la couche de sortie					
$b = -0,70053$					

$$NO_3^- \text{ calculés} = f_0 \left[ \sum_{j=1}^m w_{j0} \times f_1 \left( \sum_{i=1}^n w_{ji} x_i + b_j \right) + b_0 \right] \quad (3)$$

Où,

$w_{ji}$  sont les poids dans la couche cachée reliant la  $i^{\text{ème}}$  variable d'entrée et le  $j^{\text{ème}}$  neurone dans la couche cachée,

$b_j$  est le biais pour le  $j^{\text{ème}}$  neurone caché,

$w_{0j}$  sont les poids dans la couche de sortie reliant le  $j^{\text{ème}}$  neurone dans la couche cachée et du neurone dans la couche de sortie,

$b_0$  est le biais du neurone de sortie,

$f_1$  est la fonction d'activation non linéaire du neurone caché (sigmoïde logistique),

$f_0$  est la fonction d'activation linéaire du neurone de sortie,

$x_i$  sont les paramètres T, CE, Eh, O<sub>2</sub> et prof.

$m$  et  $n$  sont respectivement le nombre de neurones dans les couches cachées et le nombre de variables d'entrée ( $m=6$  et  $n=4$ ).

La performance du modèle BPNN est appréciée en comparant ainsi les concentrations des  $NO_3^-$  obtenues au laboratoire et celles simulées pendant la saison sèche 2021 en se basant sur les paramètres libres de la phase de l'apprentissage final de la saison sèche 2018.

### 3. Résultats et discussion

### 3.1. Paramètres physico-chimiques de la nappe phréatique

Les eaux de puits de la zone d'étude sont ouvertes à l'atmosphère et évoluent dans un milieu oxydant [6]. En effet, la température moyenne des eaux de puits est en général de  $28,34 \pm 0.73$  °C, l'oxygène dissout ( $O_2$ ) est de  $3,57 \pm 1.06$  mg/L en moyenne et la profondeur (prof) moyenne des eaux par rapport au sol est de l'ordre de  $2,95 \pm 1.85$  m. Ce sont des eaux acides ( $pH=6,12 \pm 0.87$ ), fortement minéralisées ( $CE=966,94 \pm 604.51$   $\mu S/cm$ ) et riches en nitrates ( $NO_3^- = 115,77 \pm 82.83$  mg/L) (tableau 2). Ces résultats sont en accord avec ceux de [5], [8] qui ont travaillé sur la même zone.

**Tableau 2** : Paramètres physico-chimiques des eaux de puits de M'Bahiakro

Paramètres	Min	Moy $\pm$ ecartype	Max
pH	4,31	6,12 $\pm$ 0.87	7,62
Eh (mV)	117,5	207,73 $\pm$ 83.99	430,4
T (°C)	26,98	28,34 $\pm$ 0.73	29,83
CE ( $\mu S/cm$ )	270	966,94 $\pm$ 604.51	2190
O <sub>2</sub> (mg/L)	2,83	3,57 $\pm$ 1.06	7,62
prof (m)	0,98	2,95 $\pm$ 1.85	5,53
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	25,2	115,77 $\pm$ 82.83	274,6

### 3.2. Simulation des concentrations de nitrate

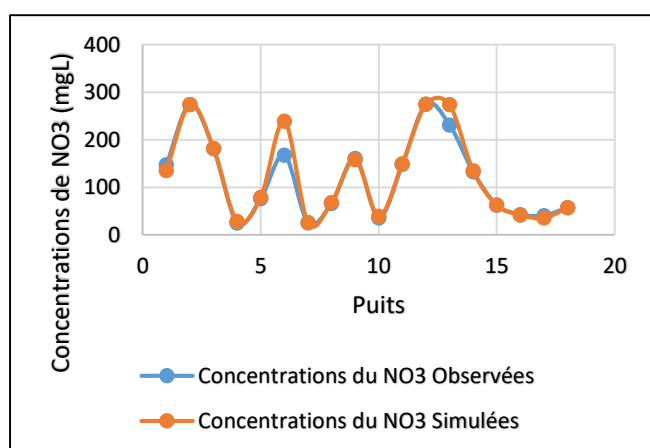
Le tableau 3 présente les concentrations des nitrates simulées et observées en fonction des variables explicatives dont la profondeur de l'eau par rapport au sol (prof), l'oxygène dissout ( $O_2$ ), la conductivité électrique (CE) et la température (T). A l'exception des puits P6 et P13, l'écart entre les concentrations mesurées et simulées est relativement faible en référence aux valeurs des erreurs MSE satisfaisantes, proches de la valeur nulle. En générale, les valeurs MSE obtenues dans 90% des puits étudiés sont jugées satisfaisantes avec des valeurs relativement situées autour de 0,001. Par contre dans 10% des puits, les valeurs MSE comprises entre 0.17056 et 0.28482 sont jugées insatisfaisantes. L'architecture du modèle BPNN développé en saison sèche confirme la performance du réseau de neurone de configuration 4-6-1 dans le calcul des concentrations des nitrates avec une bonne superposition des valeurs mesurées expérimentalement et celles simulées dans l'ensemble (90%) sauf aux points P6 et P13.

**Tableau 3** : concentrations des nitrates observées et simulées

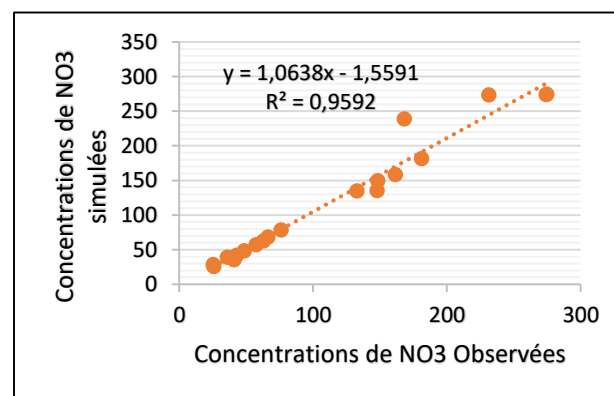
Puits	Paramètres d'entrées				Paramètre cible	Paramètre simulé	MSE
	prof (m)	O <sub>2</sub> (mg/L)	CE ( $\mu S/cm$ )	T (°C)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Observés (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> simulés (mg/L)	
P1	3.69	3.47	1103	28,81	147.8	135,444776	0.049542**
P2	3.84	3.2	2190	28,98	274	274,235876	0.00094226***
P3	3.79	3.5	1174	29,83	181	181,920466	0.0036879***
P4	3.39	3.27	556	28,51	25.2	28,4963198	0.013217**
P5	2.56	3.07	1082	27.57	76	78,736204	0.010968**
P6	2,4	3	1561	28.11	168.1	239,132826	0.28482*
P7	2.65	3.55	270	28.49	25.8	25,82335036	9.3648e-05***
P8	1.84	3.67	754	27.92	66.1	68,54572	0.0098101***
P9	5.53	3.17	470	29.58	161.3	158,629	0.010707**
P10	1.12	2.94	528	28.24	35.8	39,4529606	0.014647**
P11	2.69	3.86	836	28.63	148.1	149,972326	0.0075113***
P12	3.37	3.41	2048	29.05	274.6	274,555108	0.00017883***
P13	3.18	2.98	2070	28.59	231.3	273,836836	0.17056*
P14	3.54	3.3	829	27.88	132.6	135,025784	0.0097255***
P15	1.67	7.62	592	28.3	62.8	62,976618	0.0007066***
P16	2.41	3	522	28.15	42.8	42,206586	0.0023789***
P17	0.98	2.84	1063	27.62	40.7	35,7902722	0.019686**
P18	2.31	3.41	444	26.98	57.3	57,145646	0.00062019***
P19	4.71	4.61	280	27,29	48.4	48,5598016	0.00064066***

\* : insatisfaisante ; \*\* : relativement satisfaisante ; \*\*\* : très satisfaisante

Par ailleurs la figure 3 montre de façon plus explicite que le modèle de retro-propagation du gradient de l'erreur BPNN développé reproduit bien dans l'ensemble, la dynamique des concentrations des nitrates dans les eaux de puits de M'Bahiakro. On peut cependant, remarquer quelques décalages entre les NO<sub>3</sub> observés et les NO<sub>3</sub> prédits par ce modèle au niveau des puits P6 et P13. Ces décalages pourraient s'expliquer par certains paramètres d'influence sur les concentrations des nitrates, aux points P6 et P13, non pris en compte comme variables d'entrée pendant l'apprentissage de ce modèle. De plus, ces graphes montrent que le modèle BPNN développé estime plus de 2/3 des concentrations des nitrates des points de mesures au mois d'Aout (saison sèche). Cette observation permet de constater la bonne capacité du modèle de retro-propagation du gradient de l'erreur BPNN dans le calcul des concentrations des nitrates dans les eaux de puits de la zone d'étude. L'association entre les valeurs mesurées et simulées de NO<sub>3</sub> du modèle BPNN donnée par la droite de régression linéaire indique la fiabilité du modèle développé avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> = 0,96. Ces résultats se rapprochent de ceux de [7] sur la prédiction des concentrations des NO<sub>3</sub> dans les eaux souterraines de Harran Plain (Turquie) avec les réseaux de neurones BPNN. Ces auteurs ont prédit la concentration des NO<sub>3</sub> avec quatre (4) variables d'entrée à savoir la profondeur, la CE, le pH et la température et ont obtenus des valeurs de R<sup>2</sup> et MSE satisfaisantes, respectives de 0,93 et de 0,049. De ce faite, le modèle BPNN développé a donné une adéquation satisfaisante aux données sur les concentrations nitrates obtenues expérimentalement dans les 19 puits de la ville de M'Bahiakro.



(d): Comparaison des concentrations de NO<sub>3</sub> mesurées et simulées



(e): Diagramme de corrélation

**Figure 3** : Modèle BPNN (4-6-1) en saison sèche (d), (e).

#### 4. Conclusion

Le nitrate peut être facilement prédit dans la nappe phréatique de M'Bahiakro grâce au modèle de réseau neuronal BPNN conçu, formé, testé et validé au moyen des paramètres physico-chimiques de la nappe, mesurés *in-situ* dont la profondeur de l'eau par rapport au sol, l'oxygène dissout, la conductivité électrique et la température. La performance du modèle BPNN de configuration 4-6-1 développé en saison sèche 2018 dans le calcul des concentrations des nitrates est confirmé par la bonne superposition des concentrations expérimentales et prédites dans 90% des puits en saison sèche 2021, en référence aux valeurs de R<sup>2</sup> et de MSE satisfaisantes (R<sup>2</sup> = 0,96 et MSE situé autour de 0,01). Ainsi, grâce au modèle BPNN, il serait plus rentable de surveiller les nitrates dans les eaux de puits consommées pendant la saison sèche à M'Bahiakro pour le bien-être des consommateurs majoritairement de faibles revenus. Il est aussi recommandé l'utilisation de cette démarche pour le contrôle des nitrates dans les eaux de puits en saison pluvieuse.

## 5. Références bibliographiques

- [1]. Yapo Ossey Bernard, Véronique Mambo, Arsène Seka, Marie Jeanne Adélaïde Ohou, Félix Konan, Valérie Gouzile, Abiba Sanogo Tidou, Kouamé Victor Kouame et Pascal Houenou (2010). Evaluation de la qualité des eaux de puits à usage domestique dans les quartiers défavorisés de quatre communes d'Abidjan (Côte d'Ivoire) : Koumassi, Marcory, Port-Bouet et Treichville. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 290-307.
- [2]. Aka N., Bamba S.B., Soro G. and Soro N. (2013). Etude hydrochimique et microbiologique des nappes d'alterites sous climat tropical humide : Cas du departement d'Abengourou (sud-est de la Cote d'Ivoire). *Larhys Journal*, 16, 31-52.
- [3]. Gnagne Y.A., Yapo O.B., Mambo V., Meite L. and Houenou P. (2014). Urban Pollution and Acidification Process Water Wells in the City of Abidjan (Ivory Coast). *Journal de la Societe Ouest -Africaine de Chimie*, 36, 55-61.
- [4]. Ohou-Yao Marie Jeanne Adelaïde, Ouattara Leygnima Yaya, Yapo Ossey Bernard, Mambo Veronique (2017). Impacts of Environmental Management on the quality of Traditional Well Water in the Soubré Region (South-West of Côte d'Ivoire). *Journal of Water Resource and Protection*, 9, 1634-1644.
- [5]. Kouamé I., Konan S., Kouassi L., Brou D., Moussa S., Savané I., Dago G. (2012). Assessment of wells water quality and their suitability for drinking in M'bahiakro city (Côte d'Ivoire). *Inter. J. Conserv. Sci.* V. 3 : 289-300.
- [6]. N'cho H. A., Kouame I. K., Koffi K., Kouassi L. K., Konan S. K., Baï R., Sandu A., & Sandu I. (2020). Study of the Hydro-Chemical and Bacteriological Well Water Characteristics of M'Bahiakro (Central-Eastern Côte d'Ivoire). *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 8, 32-46.
- [7]. Yesilnacar I. M., Sahinkaya E., Naz M. & Ozkaya B. (2008). Neural network prediction of nitrate in groundwater of Harran Plain, Turkey. *Environmental Geology*, 56, 19–25.
- [8]. Kouame K. I., Kouassi K. L., Konan K. S., Baï R., N'cho A. H. (2018). Evolution quantitative et qualitative de la nappe phréatique de la ville de M'bahiakro (Centre-Est, Côte d'Ivoire). *Journal International Sciences et Technique de l'Eau et de l'Environnement* ISSN (ectronic) : 1737-9350 ; ISSN (printed) : 1737-6688 ; Volume III - Numéro 1.



# Estimation du potentiel énergétique par la méthanisation des déchets alimentaires de l'université Nangui Abrogoua

AKOSSI Moya Joëlle Carole<sup>1\*</sup>, KOUAKOU Adjoumani Rodrigue<sup>2</sup>, ABOLLE Abollé<sup>2</sup>, KOUADIO Marc Cyril<sup>3</sup>, Ahissan Donatien, YAO Kouassi Benjamin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles : Institut Nationale EHOUMAN Polytechnique Felix Houphouët Boigny (INP-HB), Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR Sciences Fondamentales et Appliquées ; Université Nangui Abrogoua ; 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.

<sup>3</sup>Institut de Recherche sur les Energies Nouvelles, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire

\*Email : [moya.akossi20@inphb.ci](mailto:moya.akossi20@inphb.ci)

## Résumé

L'Université Nangui Abrogoua est une université scientifique qui a en son sein des restaurants et marchés générateurs de déchets alimentaires. Ces déchets alimentaires sont riches en matières organiques pouvant favoriser la production de biogaz. Des essais de méthanisation des déchets alimentaires et de bouse de vache ont été effectués séparément. Les résultats pour les paramètres de stabilité de la digestion anaérobie déterminés sont le pH compris entre  $3,1 \pm 0,12$  à  $9,53 \pm 0,6$  et la température (T) de stabilité pour les deux types digestion était de  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques physico-chimiques des déchets alimentaires déterminées sont le pH = 5,19, le taux d'Humidité (% H) = 57,31, le pourcentage solides volatiles (% SV) = 21,84, solides totaux (% ST) = 42,68. Les déchets alimentaires récoltés sur notre site d'étude ont un potentiel énergétique de 171,14 kWh pour 24,45 m<sup>3</sup> de biogaz produit au bout des 30 jours sous la pression normale.

**Mots clés :** potentiel énergétique ; méthanisation ; déchets alimentaires

## Abstract

The Nangui Abrogoua University is a scientific university with restaurants and markets that generate food waste. This food waste is rich in organic matter that can be used to produce biogas. Methanization tests of food waste and cow dung were conducted separately. The results for the anaerobic digestion stability parameters determined were pH ranging from  $3.1 \pm 0.12$  to  $9.53 \pm 0.6$  and the stability temperature (T) for both digestion types was  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . The physicochemical characteristics of the food waste determined are pH = 5.19, Moisture content (% H) = 57.31, percentage volatile solids (% SV) = 21.84, total solids (% ST) = 42.68. The food waste collected from our study site has an energy potential of 171.14 kWh for 24.45 m<sup>3</sup> of biogas produced after the 30 days under normal pressure.

**Keywords :** energy potential ; methanization ; food waste

## Introduction

Chaque année, un tiers de la production alimentaire mondiale est perdu ou gaspillé tout au long de la chaîne d'approvisionnement alimentaire, ce qui correspond à environ 1,3 milliard de tonnes. Ce qui engendre ainsi d'énorme quantité de déchets alimentaire (DAL) entraînant des problèmes sociaux, environnementaux et économiques [1, 2]. En Côte d'Ivoire, plus de 1,624 millions de tonnes de déchets alimentaires sont produits chaque année, ce qui représente 40 à 65 % des Déchets Solides Municipaux (DSM) [3]. Compte tenu des impacts environnementaux négatifs de l'enfouissement, de l'incinération ou du compostage des déchets alimentaires [4-6], la digestion anaérobie (DA) a été proposée comme une technologie relativement rentable pour la production d'énergie renouvelable et le traitement de ce type de déchets [7, 8].

Les universités regorgent de plusieurs campus et bâtiments avec une consommation d'énergie, d'eau, de papier. Aussi, les restaurants qui constituent des ressources importantes de production d'ordures [9]. L'Université Nangui Abrogoua (UNA) est la deuxième grande université publique de la capitale économique, Abidjan. Elle a une population estudiantine estimée à environ neuf mille selon les services administratifs de l'UNA. Elle comporte divers restaurants et marchés, qui font d'elle une source potentielle de déchets alimentaires. En raison d'absence d'étude, il nous est paru nécessaire d'estimer le potentiel énergétique des déchets alimentaires des restaurants universitaires par la digestion anaérobie batch.

## Matériel et méthodes 1-Matériel

### 1-1 Substrat

Une masse de 500g de l'échantillon des déchets alimentaires a été réduite en pâte à l'aide d'un mixeur à main de type LXH-4413. L'échantillon a été conservé dans un réfrigérateur à -4°C jusqu'au moment requis pour les expériences. Les déchets ont ensuite été décongelés à la température ambiante avant utilisation expérimentale.

### 1-2 Bouse de vache

La bouse de vache a été collectée à l'aide de sachets en polyéthylène et transportés jusqu'au laboratoire. La bouse de vache collectée a été transvasée dans un récipient fermé ensuite acclimaté à 37° C dans un bain marie pendant 5 jours avant son utilisation.

## Méthode

### 2-1 Caractérisation des déchets alimentaires et de la bouse de vache

#### 2-1-1 Taux d'Humidité (%H)

Le taux d'Humidité (%H) a été déterminé à partir du séchage à l'étuve à la température de 105°C pendant 24h. Le calcul du taux d'humidité se fait suivant la relation :

$$\%H = \frac{m - m_1}{m_0} \times 100$$

avec %H : le taux d'humidité,  $m_0$  : la masse initiale de l'échantillon avant séchage,  $m_1$  : la masse de l'échantillon après séchage.

#### 2-1-2 Solides Totaux (ST)

La détermination de la teneur en Solide Totaux (ST) est faite à partir du taux d'humidité

$$\%ST = 100 - \%H$$

avec %ST : la teneur en Solide Totaux

#### 2-1-3 Matières Sèches Volatiles (SV)

La teneur en Solides Volatiles (SV) a été déterminée par la différence de masse entre les déchets séchés  $m_1$  et les déchets calcinés  $m_2$ . La calcination a été effectuée à 550°C pendant 4 heures.

$$\%SV = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

avec %SV : la teneur en Solides Volatiles,  $m_1$  : la masse de l'échantillon après séchage à l'étuve,  $m_2$  : la masse des déchets calcinés.

### 2-2 Monodigestion des déchets alimentaires et de la bouse de vache

Les essais ont été réalisés afin de déterminer le potentiel énergétique des déchets alimentaires et de la bouse de vache. Les différentes masses de déchets alimentaires utilisées sont de 10,0g dans le digesteur

A ; 15,0g dans le digesteur A' ; 10,0g dans le digesteur A'' et 5,0g dans le digesteur A''' et de 10,0g dans le digesteur B ; 30,0g dans le digesteur B' ; 30,0g dans le digesteur B'' et 20,0g dans le digesteur B''' pour la bouse de vache. Ces essais ont été effectués dans 0,8L d'eau distillée.

## 2-3 Paramètres de stabilité de la digestion anaérobie 2-3-1 Température

La température a été mesurée avec un thermomètre à un intervalle de temps de 24h à température ambiante de la salle.

### 2-3-2 pH

Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre du type HANNA HI 8314. Ce pH-mètre a été étalonné avant son utilisation avec deux points de solutions tampon (pH=4 ; pH=7).

## Résultats et discussion 1- Caractérisation des déchets alimentaires et de la bouse de vache

Le **Tableau I** nous montre les caractéristiques des déchets alimentaires et de la bouse de vache.

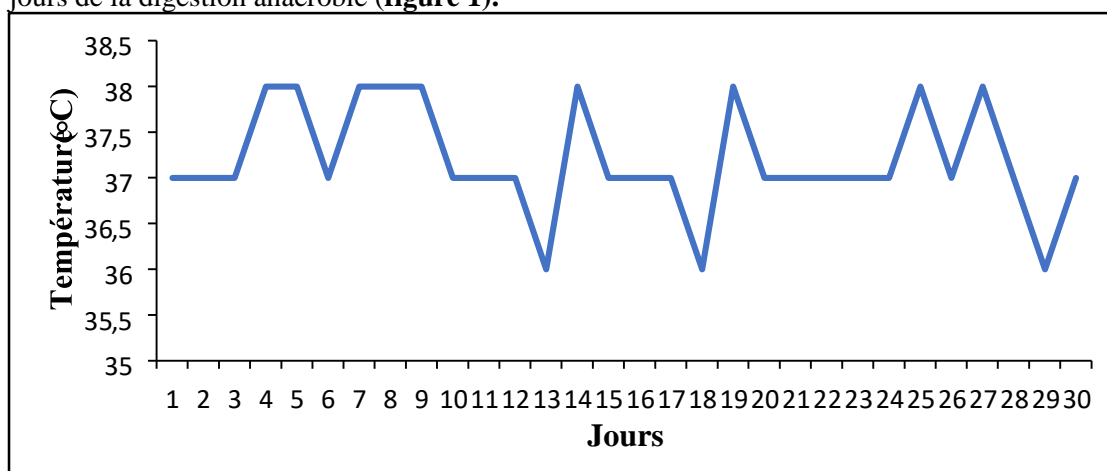
**Tableau I** : Caractéristiques des déchets alimentaires et la bouse de vache

	% H	%ST	%SV	pH	SV/ST	% C
<b>Déchets alimentaire (g)</b>	57,31	42,68	21,85	5,19	0,87	38,8
<b>Bouse de vache (g)</b>	78 ,23	21 ,77	76,24	6,39	3,5	43,82

Le taux d'humidité élevé le caractère fermentescible de ces déchets. La digestion anaérobie est donc appropriée pour ce type de déchets [10, 11]. Le pH est un paramètre important pour dans la digestion anaérobie [3, 12]. Le caractère acide des déchets alimentaires serait dû certainement à la présence d'acides organiques, car les suspensions de déchets ont, en effet, un pH qui varie entre 5 et 9 [13]. Le pH de la bouse de vache étant de  $6,39 \pm 0,06$  proche de la neutralité favorise la croissance de la population bactérienne méthanogène. Les déchets de bouse de vache utilisés comme co-substrats ajustent le pH des déchets alimentaires [14]. La teneur en solides volatiles (% SV) des déchets alimentaires qui est de 21,85% vient du fait que la charge organique est importante [15].

## 2- Paramètres de stabilité de la digestion anaérobie 2-1 Température

Les valeurs de la température au cours de la digestion anaérobie varient entre 36 et 38°C pendant les 30 jours de la digestion anaérobie (**figure 1**).

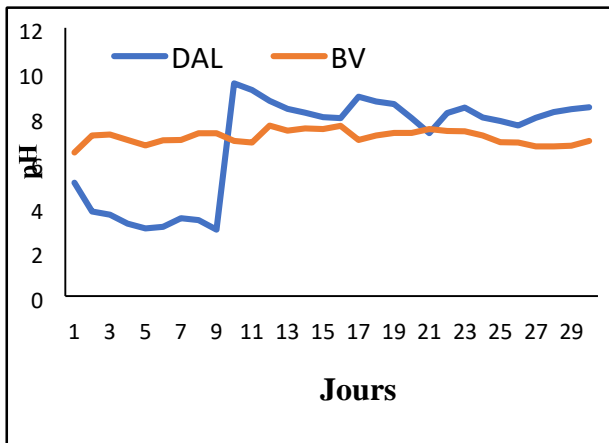


**Figure 1** : Evolution de la température en fonction du temps

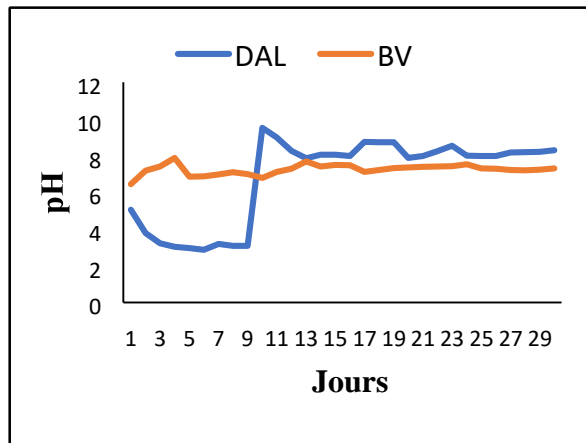
La gamme optimum de la température pour une digestion anaérobie est  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  pour une bonne digestion anaérobie [3].

## 2-2 Evolution du pH en fonction du temps

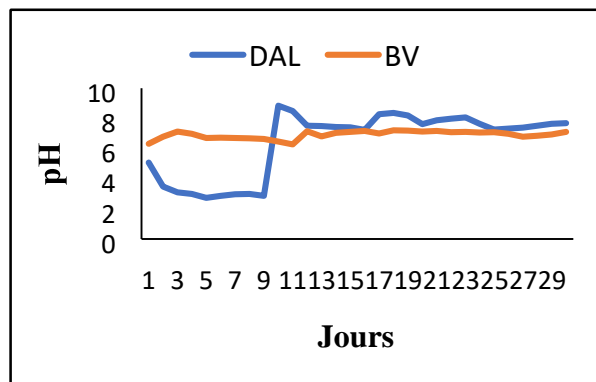
Les résultats de l'évolution du pH pour les huit digesteurs dans le cas de la monodigestion (digesteurs A, A', A'', A''' respectivement des déchets alimentaires (DAL) ; digesteurs B, B', B'', B''' respectivement de la bouse de vache (BV) représentant les essais 1; 2; 3 et 4 sont respectivement illustrés par les **figures 2, 3, 4 et 5**. On assiste à une faible progression du pH pendant les neuf premiers jours de la digestion, puis une élévation subite du pH dans les digesteurs A, A', A'', A''' du dixième jour jusqu'au onzième jour, passant de  $3,1 \pm 0,12$  à  $9,53 \pm 0,6$ . A partir du douzième jour jusqu'au trentième jour, le pH varie légèrement au niveau des déchets alimentaires. Quant au pH de la bouse de vache, il varie faiblement au cours des trente jours de la digestion anaérobie, entre 6 et 7.



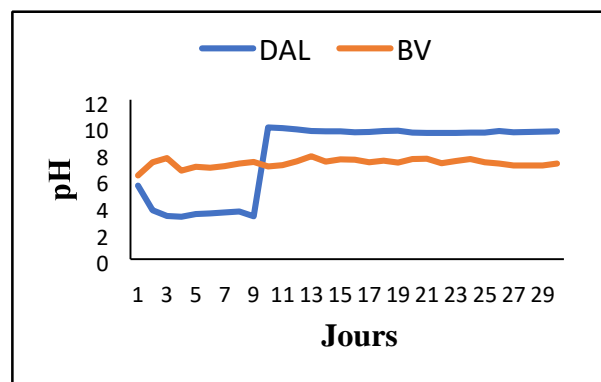
**Figure 2 :** Evolution du pH en fonction du temps essai 1



**Figure 3 :** Evolution du pH en fonction du temps essai 2



**Figure 4 :** Evolution du pH en fonction du temps essai 3

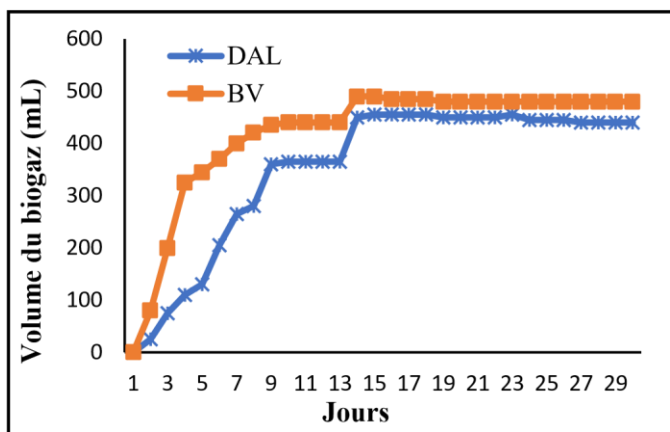


**Figure 5 :** Evolution du pH en fonction du temps essai 4

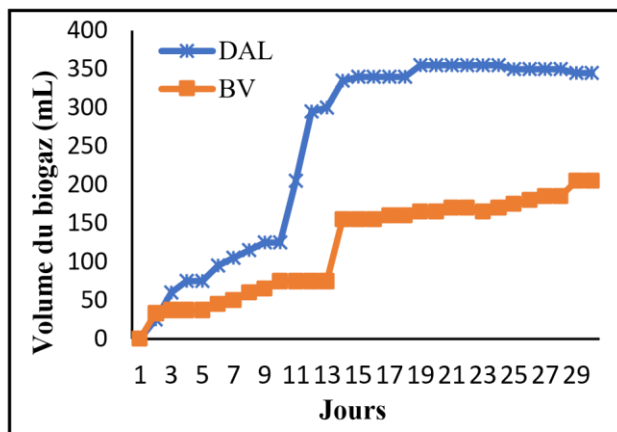
Les baisses de pH seraient dues, d'une part à la nature des acides dans les déchets, et d'autre part à la formation des acides organiques et des acides gras volatiles pendant la fermentation selon les études de Haider *et al.* [16]. Les hausses de pH observées dans notre cas au dixième et onzième jour sont dus à l'ajout du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour corriger le pH décroissant [17].

## 3- Méthanisation des déchets alimentaires et de la bouse de vache

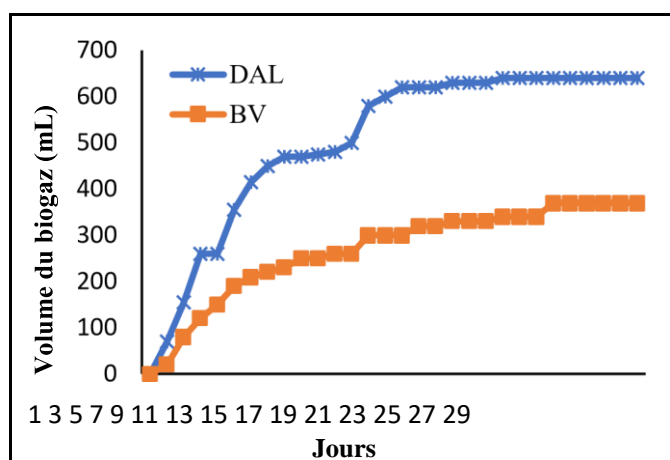
Les **figures 6, 7, 8 et 9** présentent le volume de biogaz cumulé pendant 30 jours de digestion anaérobie des déchets alimentaires dans les digesteurs A, A', A'', A''' et de la bouse de vache dans les digesteurs B, B', B'', B'''. Les volumes obtenus sont respectivement 440 mL, 345 mL, 640 mL et 340 mL et 480 mL, 205 mL, 370 mL et 370 mL.



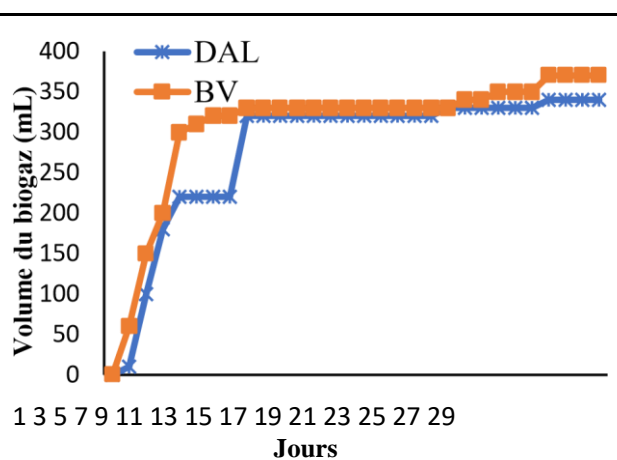
**Figure 6 :** Volume cumulé du biogaz dans l'essai 1



**Figure 7 :** Volume cumulé du biogaz dans l'essai



**Figure 8 :** Volume cumulé du biogaz dans l'essai 3



**Figure 9 :** Volume cumulé du biogaz dans l'essai 4

La forte production du biogaz produit lors du démarrage de la digestion anaérobie serait liée aux processus d'hydrolyse, d'acidogénèse et d'acétogénèse effectués par les microorganismes [18]. La production modérée de biogaz pendant la méthanogénèse (phase stationnaire) serait due à une diminution de la quantité de matière organique biodégradable. La chute brusque de la production de biogaz observée, durant la phase de déclin, pourrait s'expliquer par le fait que les bactéries méthanogènes produisent moins de biogaz et plus de métabolites secondaires (les AGV, les acides organiques) qui ont une action inhibitrice sur l'activité méthanogènes des bactéries en raison du manque progressif de matière organique [18, 19]. Cette diminution indique que le processus de dégradation tend vers sa fin.

## Conclusion

L'étude de la production de biogaz à partir des déchets alimentaires de l'Université Nangui Abrogoua nous a permis de déterminer le potentiel énergétique de ces déchets par la digestion anaérobie. Il ressort de cette étude que les déchets alimentaires de cette institution constituent une source importante d'énergie renouvelable. Dans nos différents essais la meilleure quantité de biogaz obtenue est 640 mL pour 10 g de déchets alimentaires. Les déchets alimentaires récoltés ont un potentiel énergétique de 171,14 kWh pour 24,45 m<sup>3</sup> de biogaz produit au bout des 30 jours.

## Références bibliographiques :

- Xu F., Li Y., Ge X., Yang L., & Li Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste challenges and opportunities. *Bioresource technology*, 247, 1047-1058.
- Rao U., Posmanik R., Hatch L. E., Tester J. W., Walker S. L., Barsanti K. C., & Jassby D. (2018). Coupling hydrothermal liquefaction and membrane distillation to treat anaerobic digestate from food and dairy farm waste. *Bioresource Technology*, 267, 408-415.

- Kouadio M. C., Kouakou A. R., Kra E., Trokourey A., & Akichi A. (2018) Anaerobic bioconversion of food waste into energy: Case study of the food waste from Akouedo landfill, Côte d'Ivoire. *Journal of Ultra Chemistry*, 14, 142-145.
- Lalander C., Nordberg Å., & Vinnerås B. (2018). A comparison in product-value potential in four treatment strategies for food waste and faeces assessing composting, fly larvae composting and anaerobic digestion. *GCB Bioenergy*, 10, 84-91.
- Lin C., Pfaltzgraff L., Herrero-Davila L., Mubofu E., Abderrahim S., Clark J., Koutinas A., Kopsahelis N., Stamatelatos K., Dickson F., Thankappan S., Mohamed Z., Brocklesby R., & Luque R. (2013). Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy Environ*, 6, 426–464.
- Li W., Loh K. C., Zhang J., Tong Y. W., & Dai Y. (2018). Two stage anaerobic digestion of food waste and horticultural waste in high-solid system. *Applied Energy*, 209, 400-408.
- Romero-Güiza M., Vila J., Mata-Alvarez J., Chimenos J., & Astals S. (2016). The role of additives on anaerobic digestion. A review: *Renewable Sustainable Energy Review*, 58, 14861499.
- Xu F., Li Y., & Wang Z. W. (2015). Mathematical modeling of solid-state anaerobic digestion. *Prog. Energy Combust. Sci*, 51, 49–66.
- Gallardo A., Edo-Alcón N., Carlos M., & Renau M. (2016). The determination of waste generation and composition as an essential tool to improve the waste management plan of a university. *Journal of Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.013>.
- Afilal M. E., Elasi O., & Merzak Z. (2014). Caractérisations des déchets organiques et évaluation du potentiel Biogaz (Organic waste characterization and evaluation of its potential biogas). *J. Mater. Environ. Sci*, 5(4), 1160-1169.
- Rodier J., Lebugue B., & Merlet N. (2009). L'Analyse de l'eau, 9ème édition, Dunod, Paris, 1600 p.
- Boe K., Batstone D. J., Steyer J. P., & Angelidaki I. (2010). State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. *Water research*, 44(20), 5973-5980.
- Nikiema M., Sawadogo J. B., Somda M. K., Traore D., Dianou D., & Traore A. S. (2015). Optimisation de la production de biométhane à partir des déchets organiques municipaux. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 9(5), 2743-2756.
- Ali Shah F., Mahmood Q., Maroof Shah M., Pervez A., & Ahmad Asad S. (2014). Microbial ecology of anaerobic digesters: the key players of anaerobiosis. *The Scientific World Journal*, doi: 10.1155/2014/183752.
- Rico de la Hera C., Diego Carrera R., Valcarce Polanco A., & Rico Gutiérrez J. L. (2014). Biogas production from various typical organic wastes generated in the region of cantabria (Spain): methane yields and co-digestion tests. *Smart Grid and Renewable Energy*, 5, 128136.
- Haider M. R., Yousaf S., Malik R. N., & Visvanathan C. (2015). Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. *Bioresource technology*, 190, 451-457.
- Abir B. M. B., & Salma B. (2012). Suivis physico-chimique et énergétique de la biométhanisation expérimentale appliquée à la biomasse bovine. *Nature & Technology*, (7), 81 pp.
- Ouahabi Y. R., Maamir N. W., & Bensadok K. (2016). Etude du potentiel biométhane des déchets d'abattoirs. *Revue des Energies Renouvelables*, 19 (1), 111-118.
- Zairi M., Aydi A., & Dhia H. B. (2014). Leachate generation and biogas energy recovery in the Jebel Chakir municipal solid waste landfill, Tunisia. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(1), 141-150.

# Modélisation et optimisation de l'élimination par adsorption sur une argile des ions en mélange dans une solution aqueuse à partir de la méthodologie des surfaces de réponse

Adjoumani Yao Joseph <sup>1,2\*</sup>, Dablé Pierre Jean Marie Richard<sup>1</sup>, Yao Kouassi Benjamin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Thermodynamique, Traitement et Sciences des Surfaces et Interfaces ; Ingénierie et Physicochimie des Procédés et de Mécaniques des Matériaux (L2TSIPM), Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny INP H-B

BP 1093 Yamoussoukro Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse et de l'Environnement (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny INP H-B

BP 1093 Yamoussoukro Côte d'Ivoire

\*E-mail : yjadjoumani@yahoo.fr

## RESUME

Ce travail traite de la modélisation et l'optimisation de l'élimination par adsorption sur une argile, des ions dihydrogénophosphate, cadmium et nitrate en mélange dans une solution aqueuse. La concentration en polluant et le temps de séjour sont les deux paramètres investigués. Les domaines expérimentaux explorés sont respectivement de 20 à 100 mg.L<sup>-1</sup> et de 8 à 16H. Il est question de savoir, pour quelle concentration et pour quelle durée, le taux d'abattement sera maximal pour chacun de ces ions dans le mélange. Les essais sont réalisés avec 3g d'argile dans 25mL de solution de mélange à pH 5. L'étude, menée à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) est réalisée en utilisant le logiciel NEMRODW avec un Plan Central Composite (PCC) comme matrice de travail. Les taux maximums d'abattement sont obtenus pour une concentration en polluant de 43 mg.L<sup>-1</sup> et une durée d'adsorption de 15h.

Les taux d'épuration obtenus sont de (69,07±0,9)%, (68,1±1,1)% et (30,6±0,9)% respectivement pour les ions cadmium, dihydrogénophosphate et nitrate.

L'étude aura montré que les argiles peuvent servir d'adsorbants, même quand il s'agit d'éliminer plusieurs polluants à la fois.

Aussi des analyses minéralogiques de l'argile après adsorption permettront d'expliquer qualitativement la différence des taux d'abattement obtenus.

**Mots clés** : argile ; plan d'expérience, adsorption

## Références bibliographiques

- Chakchouk, A., Lotfi, L., Samet, B., & Bouaziz, S. (2009). Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 23, 1365–1373.
- Derringer, G., & Suich, R. (2018). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>
- Pan, L., Wang, Z., Yang, Q., & Huang, R. (2018). Efficient Removal of Lead, Copper and Cadmium Ions from Water by a Porous Calcium Alginate/Graphene Oxide Composite Aerogel. *Nanomaterials Vol 8*, 957- 972; Doi:10.3390/Nano8110957, 8, 957–972. <https://doi.org/0.3390/nano8110957>
- Bailly, P., & Carrère, C. (2015). Statistiques descriptives. L'économie et les chiffres. Grenoble, Presses universitaires de Grenoble, coll. Libres cours économie 250 pp.

## ABSTRACT

### Modeling and optimization of the elimination by adsorption on a clay, of mixed ions in an aqueous solution from the methodology of response surfaces

This work deals with the modeling and optimization of the elimination by adsorption on clay, of dihydrogen phosphate, cadmium and nitrate ions mixed in an aqueous solution. The pollutant concentration and the residence time are the two parameters investigated. The experimental ranges explored are respectively from 20 to 100 mg.l<sup>-1</sup> and from 8 to 16 H. It is a question of knowing, for which concentration and for which duration, the reduction rate will be maximum for each of these ions in the mixture. The tests are carried out with 3g of clay in 25mL of mixing solution at pH 5. The study, is carried out using the response surface methodology (MSR) with the NEMRODW software and a Central Composite Plan (PCC) as the working matrix. The maximum reduction rates are obtained for a pollutant concentration of 43 mg.L<sup>-1</sup> and an adsorption time of 15 hours. The purification rates obtained are (69.07±0.9)%, (68.1±1.1)% and (30.6±0.9)% respectively for cadmium, dihydrogen phosphate and nitrate ions.

The study will have shown that clays can be used as adsorbents, even when it comes to capture several pollutants.

Also mineralogical analyzes of the clay after adsorption will explain qualitatively the difference in the reduction rates obtained.

**Keywords:** Clay, experimental design, adsorption.

## **Introduction**

La problématique de l'eau dans les pays sous-développés ou en voie de développement selon l'UNESCO, se situe au niveau de l'assainissement des eaux usées étant donné que les ressources en eau souterraine sont limitées [1]. Les conséquences de ce manque d'assainissement se traduisent par une dégradation de l'environnement avec le phénomène d'eutrophisation [2], et aussi par les problèmes d'endémie à vecteur hydrique tels que la diarrhée, le choléra, la typhoïde, la méningite, les hépatites A et E [1].

Ce présent travail concerne l'élimination des ions dihydrogénophosphate, nitrate et cadmium en solution aqueuse. Les deux premiers ions, ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) et ( $\text{NO}_3^-$ ), sont connus pour leurs effets sur l'environnement avec le phénomène de l'eutrophisation [3]. L'ion cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ), n'a quant à lui, aucune fonction utile dans le métabolisme de la flore, la faune et le corps humain, mais est hautement toxique, même à dose faible [4].

L'étude menée ici concerne l'optimisation de l'élimination de chacun des ions cités, en mélange dans une solution aqueuse. Il s'agira de trouver, en tenant compte des paramètres d'adsorption explorés, les conditions sous lesquelles les réponses cherchées à savoir les taux d'abattement, seront maximums à la fois pour chacun des ions.

Par opposition à la méthode unitaire, longue et fastidieuse, il est employé ici la méthodologie des surfaces de réponses (MSR) à partir de plans d'expérience couplé avec l'exploitation la fonction de désirabilité [5]. Le tout est conduit à l'aide d'un logiciel.

## **Matériel et méthodes**

### **Echantillon d'argile**

L'argile utilisée dans ce travail, provient de Katiola, une ville du nord de la Côte d'Ivoire, en zone de savane, sur un site de coordonnées géographiques  $8^{\circ}08,945'N$  et  $5^{\circ}05,959'W$ . Le prélèvement a été effectué sur une profondeur comprise entre 2 et 2,5m. L'argile a été utilisée sous forme activée à partir de la fraction de  $2 \mu\text{m}$  ; elle-même, obtenue en suivant le protocole de Thierry et al. [6] à partir de la fraction de  $50 \mu\text{m}$ . Le protocole d'activation est décrit dans un travail précédent [7]. Du point de vue minéralogique, il contient 4,7% de quartz, 54,8% de smectite, 39,6% de kaolinite et 0,9% de goéthite.

### **Préparation des solutions synthétiques**

Les solutions d'orthophosphate sont préparées selon la norme française NF T 90-023 [8], à partir du dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de pureté 99% (Merck). Celles des ions nitrates, est obtenue à partir de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) de pureté 99% (Merck) en suivant la norme française NF T 90 045. Les solutions de cadmium sont préparées selon la norme française NF T 90-112, à partir de sels de cadmium hydratés ( $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ ) pure à 98% (Merck).

La quantité de sel pesée est dissoute dans de l'eau bidistillée. Le pH désiré est ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 15% ( $\rho = 1,84 \text{ g/mL}$ ) et d'une solution d'hydroxyde de sodium (120g/L). Un pH-mètre numérique de type EUTECH *INSTRUMENTS* version ION 2700 a été utilisé à cet effet.

### **Essai d'adsorption**

Les paramètres d'adsorption investigués dans cette étude sont la concentration de l'ion dans le mélange et le temps de séjour, qui représente la durée de contact entre l'adsorbant qui est l'argile et les polluants. Les essais sont réalisés avec 3g d'argile activée introduits dans des erlenmeyer contenant 25mL de solution de mélange à pH 5. Ce pH a été fixé en tenant compte de résultats antérieurs [9], [10], [11], qui ont établi que l'adsorption était efficiente pour chacun de ces ions au voisinage de ce pH. L'étude a été menée à  $30^{\circ}\text{C}$ , dans un bain thermostaté de marque (JULABO, SWI), oscillant de façon horizontale à une vitesse de 100 oscillations/min en assurant ainsi une bonne agitation.

### **Méthodologie**

Les variables codées attribuées aux facteurs étudiés sont respectivement  $X_1$  pour la concentration en polluant et  $X_2$  pour le temps de séjour.



La MSR a consisté à utiliser un plan central composite (PCC) à 2 facteurs afin de trouver un modèle prévisionnel de second degré permettant d'expliquer le processus étudié.

Les modèles recherchés sont donnés sous la forme (Éq 1)

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 \quad (\text{Éq 1})$$

Dans cette formule Y représente le taux d'abattement cherché pour chaque ion et qui constitue la réponse cherchée. Le coefficient ( $a_0$ ) représente l'effet moyen, les ( $a_i$ ) sont les coefficients principaux, les ( $a_{ij}$ ) sont les coefficients d'interaction d'ordre 2 et les ( $a_{ii}$ ), les coefficients des carrés.

La validité des modèles obtenus sera motivée par les données statistiques  $R^2$  et  $R_A^2$ , ainsi que les résultats du tableau d'analyse de la variance, produits par le logiciel de travail qui NemrodW.

Le domaine expérimental avec 5 niveaux ainsi que la matrice et le plan d'expérimentation du PCC sont présentés respectivement aux tableaux I et II.

**Tableau I** : Facteurs et domaine expérimental pour le plan central composite au cours de l'optimisation de l'adsorption compétitives des polluants

Variables	Niveaux				
	$-r = -\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+r = +\sqrt{2}$
X1 (concentration mg/L)	20	31,7	60	88,3	100
X2 (temps de séjour h)	8	9	12	15	16

**Tableau II** : Matrice et plan d'expérimentation du PCC ( $q = 2$ )

n° exp	Facteurs			
	Variables codées		Variables réelles	
	$X_1$	$X_2$	$U_1$ (Concentration) (mg/L)	$U_2$ (temps de séjour) (h)
1	-1	-1	32	9
2	+1	-1	88	9
3	-1	+1	32	15
4	+1	+1	88	15
5	-1.414	0	20	12
6	+1.414	0	100	12
7	0	-1.414	60	8
8	0	+1.414	60	16
9	0	0	60	12
10	0	0	60	12
11	0	0	60	12
12	0	0	60	12
13	0	0	60	12

L'exploitation des fonctions de désirabilité partielle et globale D, permettra ensuite de trouver les conditions optimales [5].

L'étude se termine avec la réalisation d'essais de contrôle dans les mêmes conditions optimales, afin de vérifier l'adéquation entre les résultats théoriques donnés par le logiciel et la pratique.

## Résultats et discussion

### 3.1) Résultats des essais et validation des modèles

Le tableau III indique le plan d'expérimentation ainsi que les résultats des essais réalisés.

**Tableau III** : Plan d'expérimentation et résultats des taux d'abattement pour l'élimination compétitive

N° exp	Facteurs		Taux d'abattement (%)		
	Concentration (mg/L)	Durée adsorption (h)	Y <sub>P</sub> (%)	Y <sub>N</sub> (%)	Y <sub>Cd</sub> (%)
1	32	9	68,50	28,00	69,50
2	88	9	60,00	23,20	61,00
3	32	15	71,50	32,0	72,80
4	88	15	63,76	27,08	64,50
5	20	12	72,80	31,30	74,50
6	100	12	60,82	23,02	61,80
7	60	8	60,00	21,33	61,13
8	60	16	64,30	30,66	65,80
9	60	12	61,33	26,66	62,00
10	60	12	62,00	26,00	63,60
11	60	12	60,66	27,26	61,10
12	60	12	61,66	26,26	62,55
13	60	12	60,20	27,53	60,80

Les trois modèles de surface qui en découlent sont traduits par les équations (Éq 2), (Éq 3) et (Éq 4) dans lesquels, X<sub>1</sub> représente la concentration en adsorbat et X<sub>2</sub>, le temps de séjour.

$$Y_P = 61,170 - 4,148X_1 + 1,605 X_2 + 3,185X_1^2 + 0,855X_2^2 + 0,190X_1X_2 \quad (\text{Éq 2})$$

$$Y_N = 26,742 - 2,679X_1 + 2,643X_2 + 0,457X_1^2 - 0,125X_2^2 - 0,030X_1X_2 \quad (\text{Éq 3})$$

$$Y_{Cd} = 62,010 - 4,345X_1 + 1,676X_2 + 3,356X_1^2 + 0,013X_2^2 + 0,050X_1X_2 \quad (\text{Éq 4})$$

Les coefficients de détermination (R<sup>2</sup> et R<sub>A</sub><sup>2</sup>) ainsi que les résultats de l'analyse de la variance sont présentées au tableau IV et V respectivement.

**Tableau IV** : Coefficient de détermination R<sup>2</sup> et R<sub>A</sub><sup>2</sup> pour l'élimination compétitive

	Y <sub>P</sub>	Y <sub>N</sub>	Y <sub>Cd</sub>
R <sup>2</sup>	0,972	0,937	0,970
R <sub>A</sub> <sup>2</sup>	0,953	0,892	0,958

**Tableau V** : Résultats d'Analyse de la variance des réponses Y<sub>P</sub>, Y<sub>N</sub> et Y<sub>Cd</sub>, lors de l'élimination compétitive

Réponse	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	rapport	Significativité
Y <sub>P</sub>	Regression	230,32	5	46,06	49,32	***
	Résidu	6,53	7	0,93		
	Validité	4,38	3	1,46	2,71	**
	Erreur pure	2,15	4	0,53		
	total	236,86	12			
Y <sub>N</sub>	Regression	114,62	5	22,92	20,90	***
	Résidu	7,67	7	1,09		
	Validité	5,99	3	1,99	4,76	**
	Erreur pure	1,68	4	0,42		
	total	122,29	12			
Y <sub>Cd</sub>	Regression	254,18	5	50,83	45,07	***
	Résidu	7,89	7	1,12		
	Validité	2,78	3	0,92	0,72	**
	Erreur pure	5,11	4	1,27		
	total	262,07	12			

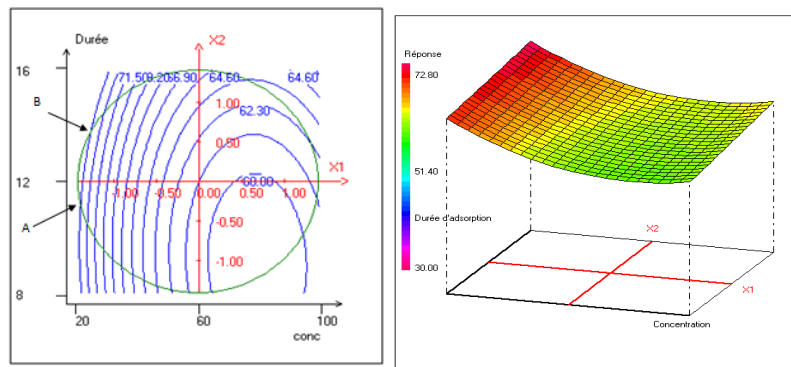
Ces résultats montrent comment les sommes totales des carrés sont réparties entre les différentes sources de variations. Comme il peut être constaté, les sommes des carrés dues aux résidus sont toutes inférieures aux tiers dus aux régressions [12]. Les coefficients de détermination sont aussi conformes aux limites requises avec  $R^2 > 0,80$  et  $R_A^2 > 0,77$  [13].

Ces données statistiquement significatives, permettent donc de conclure à une adéquation du modèle de degré 2 pour le suivi de cette adsorption compétitive [12], [14].

### 3.2) Exploitation des modèles

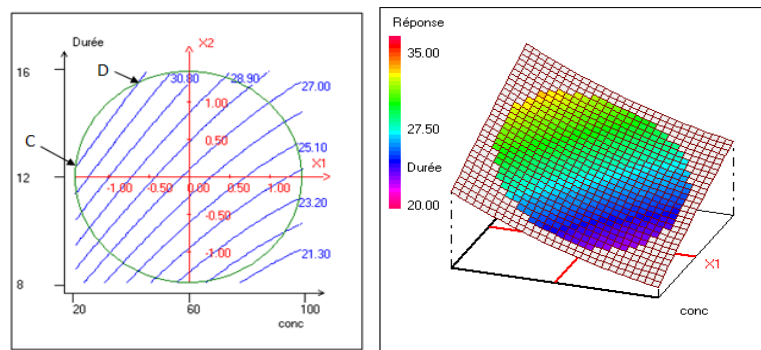
Les relations qui existent entre chaque réponse et les variables sont illustrées par les courbes d'isoréponse ou des surfaces de réponse correspondantes (figures 1 à 3). Chacune d'elle aide à comprendre l'effet des deux facteurs d'étude sur chaque réponse dans le domaine expérimental.

La figure 1 représente la courbe d'isoréponse et la surface de réponse du taux d'abattement en ions dihydrogénophosphate ( $Y_P$ ). Celle-ci montre que le taux d'abattement baisse au fur et à mesure que la concentration en ion orthophosphate augmente dans le mélange. La figure 1 montre aussi que le plus grand taux d'abattement de 72,80% est obtenu au bout d'une durée d'environ 11,5H pour une concentration de 25 mg/L (point A) ou pour une durée de 13,5H pour une concentration de 30 mg/L (point B).



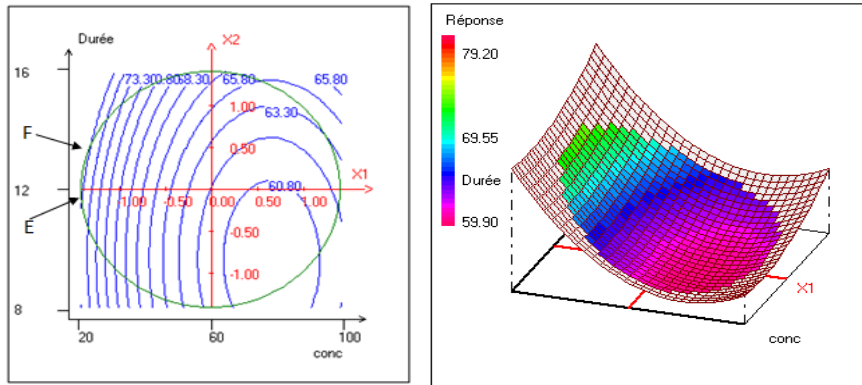
**Figure 1 :** Courbes d'iso-réponse et surface de réponse du taux d'abattement en ion dihydrogénophosphate lors de l'élimination compétitive

La courbe d'iso-réponse et la surface de réponse du taux d'abattement en ion nitrate ( $Y_N$ ) dans le mélange est présentée à la figure 2. Le même constat concernant la baisse du taux d'abattement avec l'augmentation de la concentration se retrouve ici aussi. Cette figure montre en outre que le taux maximal de 32% est atteint au bout de 12,5 H d'agitation pour une concentration de 25 mg/L en ion nitrate (point C) ou en 15,5 H de temps pour 50 mg/L (point D).



**Figure 2\_:** Courbes d'iso-réponse et de surface de réponse du taux d'abattement en ion nitrate lors de l'élimination compétitive

La courbe relative à celle des ions cadmium ( $Y_{Cd}$ ), figure 3, montre que le taux maximal d'environ 74% est atteint après une durée de 11H pour une concentration de 22 mg/L (point E) ou une durée maximale de 13,5H pour 25 mg/L environ (point F).



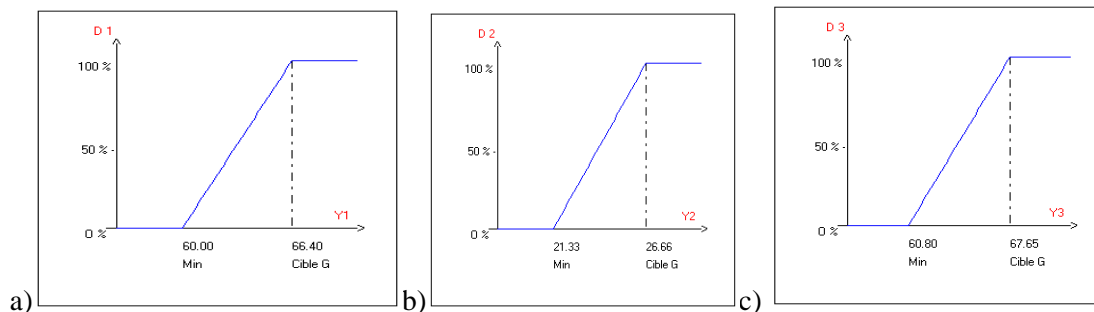
**Figure 3:** Courbe d'iso-réponse et surface de réponse du taux d'abattement en ion cadmium lors de l'élimination compétitive

L'ensemble de ces résultats est résumé au tableau VI.

**Tableau VI :** Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption pour chaque ion dans le mélange

	Taux d'abattement maximum			
	Valeur (%)	Orthophosphate	Nitrate	Cadmium
Durée minimum (h)		72,8	32%	74
Concentration minimale (mg/L)		25	25	22
Durée maximum (h)		13,5	15,5	13,5
Concentration maximale (mg/L)		30	50	25

Les valeurs maximales des taux d'abattement ne se produisent pas dans les mêmes conditions expérimentales pour tous les ions à la fois. Cela signifie qu'il faut chercher un compromis entre des critères différents. L'optimisation de ces trois réponses s'appuie sur les fonctions de désirabilités partielles «  $d_i$  » de chacune des réponses. Ces désirabilités sont choisies comme indiqué à la figure 4. La cible G sur ces figures 4a), 4b) et 4c) représente le taux d'abattement à approcher, et qui permettrait à chaque fonction «  $d_i$  » de maximiser la désirabilité globale D.



**Figure 4 :** Fonction de désirabilité individuelle des réponses  $Y_i$  : (a), taux d'abattement en phosphate ( $Y_P$ ) ; (b), taux d'abattement en nitrate ( $Y_N$ ) ; (c), taux d'abattement en cadmium ( $Y_{Cd}$ )

La courbe de désirabilité globale (D) présentée à la figure 5, montre qu'un compromis avec une désirabilité  $D = 1$ , peut être trouvée.

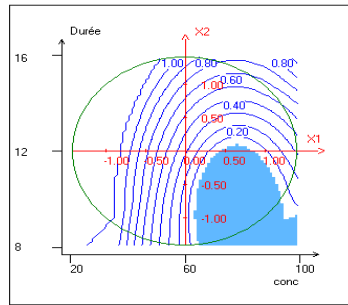


Figure 5 : Courbe d'iso-réponse de désirabilité globale

Le compromis sélectionné par le logiciel Nemrod, après calcul et accepté, correspond à la réalisation d'une expérience d'une durée d'adsorption de 15H ( $X_2 = 1,043619$ ) pour une concentration en ions de 43 mg/L ( $X_1 = -0,604592$ ). Il faut noter qu'à ce niveau, le logiciel propose environ 900 solutions. Le compromis a été accepté en tenant compte des propositions qui demeuraient dans le domaine expérimental et aussi, qui privilégiait une fort taux d'abattement en polluants. Les taux d'abattement trouvés par le logiciel dans ces conditions optimales d'adsorption, sont de 67,33 % pour les ions phosphate ; 31,16% pour les ions nitrates et 68,68% pour les ions cadmium (tableau VII).

**Tableau VII** : Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption lors de l'élimination compétitive obtenue pour 15H et 43 mg/L

Réponses	Nom de la réponse	Valeur	$d_i$ %	Poids	$d_i$ min %	$d_i$ max %
$Y_P$	Phosphate	67,33	100,00	1	99,41	100,00
$Y_N$	Nitrate	31,16	100,00	1	100,00	100,00
$Y_{Cd}$	Cadmium	68,68	100,00	1	99,59	100,00
	Désirabilité D		100,00		99,67	100,00

Afin de valider, des essais supplémentaires réalisés dans les conditions optimales trouvées ont permis de valider les résultats. Les réponses expérimentales obtenues,  $Y_P = (68,1 \pm 1,1)\%$ ,  $Y_N = (30,6 \pm 0,9)\%$  et  $Y_{Cd} = (69,07 \pm 0,9)\%$ , sont en accord avec les prédictions.

## Conclusion

Cette travail visait à étudier l'élimination d'ions en mélange en solution aqueuse, par adsorption sur une argile. Il était particulièrement question de voir dans une plage de concentration allant de 20 à 100 mg/L en des polluants, pour quelle durée de contact avec l'argile et pour quelle concentration, le taux d'adsorption serait le plus élevé. Le temps de séjour investigué a varié de 8 à 16H. la Méthodologie des surfaces de réponse et l'exploitation des fonctions de désirabilité partielles et globale déployées ont permis de trouver que les conditions optimales correspondaient à l'élimination de 43 mg/L pendant 15H. Les essais expérimentaux réalisés ont donné les taux d'abattement de  $(68,1 \pm 1,1)\%$ ,  $(30,6 \pm 0,9)\%$  et  $(69,07 \pm 0,9)\%$  respectivement pour les dihydrogénophosphate, nitrate et cadmium.

Des analyses minéralogiques de l'argile après adsorption permettront d'expliquer qualitativement la différence des taux d'abattement obtenus.

## Références bibliographiques

- [1]. UN WATER (2017) The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater—The Untapped Resource. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/igo/>
- [2]. Pitois S, J. M. and W. B. (2001). Sources of the eutrophication problems associated with toxic algae: An overview. *Journal of Environmental Health*, 64, 25–32.
- [3]. Némery J. & Garnier J. (2016). The fate of phosphorus. *Nature Géosciences*, 9,343-344. (doi:10.1038/ngeo2702).
- [4]. Bahnes, Z. (2018). Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [5]. Derringer, G., & Suich, R. (2018). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of*

Quality Technology, 12(4), 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>

[6]. Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. Rapport Technique N° RT131010MTHL.

[7]. Adjoumani, Y.J., Dablé, P.J.M.R., Kouassi, K.E., Gueu, S., Assémian, A.S. and Yao, K.B. (2019) Modeling and Optimization of Two Clays Acidic Activation for Phosphate Ions Removal in Aqueous Solution by Response Surface Methodology. *Journal of Water Resource and Protection*, 11, 200-216.

[8]. AFNOR. (1994). Essais des Eaux. Dosage des phosphates, des polyphosphates et du phosphore total (méthode spectrométrique). *Qualité de l'eau*. Association Française de normalisation, Paris.

[9]. Dablé, P. J. M. R., Adjoumani, Y. J., Yao, B., & Ado, G. (2008). Wastewater dephosphorization using crude clays. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(1), 35–42.

[10]. Bouguerra, M. (2010). Etude de l'élimination des ions nitrate dans les effluents agroalimentaires au moyen d'un adsorbant organosilicate mésoporeux. Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec.

[11]. Pan, L., Wang, Z., Yang, Q., & Huang, R. (2018). Efficient Removal of Lead, Copper and Cadmium Ions from Water by a Porous Calcium Alginate/Graphene Oxide Composite Aerogel. *Nanomaterials* Vol 8, 957- 972; Doi:10.3390/Nano8110957, 8, 957–972. <https://doi.org/10.3390/nano8110957>

[12]. Tinsson W. (2010). *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Springer Science & Business Media, 67, 532. [https://doi.org/DOI 10.1007/978-3-642-11472-4\\_1](https://doi.org/DOI 10.1007/978-3-642-11472-4_1)

[13]. Lambert, A., Drogui, P., Daghbir, R., Zaviska, F., & Benzaazoua, M. (2014). Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. *Journal of Environmental Management*, 133, 78–85. 10.1016/j.jenvman.2013.11.036

[14]. Chakchouk, A., Lotfi, L., Samet, B., & Bouaziz, S. (2009). Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 23, 1365–1373.

## Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ en solution par un charbon actif à base de coques de cabosses de cacao

AKESSE Djamatchè Paul Valéry, KOFFI Akissi Lydie Chantal, KOUADIO David Léonce, MAMADOU Koné

Adresses électroniques auteurs

[djamatche@yahoo.fr](mailto:djamatche@yahoo.fr) ; [koffichantal03@hotmail.fr](mailto:koffichantal03@hotmail.fr) ; [kouadiodavid@ujl.edu.ci](mailto:kouadiodavid@ujl.edu.ci) ; [kismadou@gmail.com](mailto:kismadou@gmail.com)

*Elimination sélective et efficace des ions de métaux lourds des milieux aqueux à l'aide de biosorbants fonctionnalisés*

### Résumé

Technique couramment utilisée dans l'élimination des polluants chimiques [1], l'adsorption est soumise à l'influence des caractéristiques de l'adsorbant, de l'adsorbé et de ceux du milieu [2]. L'objectif de l'étude a été d'évaluer la performance d'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$  en solution par adsorption sur un charbon actif. Ainsi, il s'est agi de façon spécifique de modéliser les isothermes et les cinétiques d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ . La démarche expérimentale a été de préparer un charbon actif à base de coques de cabosses de cacao. L'adsorption a été faite dans différentes solutions de  $\text{Cu}^{2+}$  préparées avec  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Le dosage de celles-ci s'est fait au spectrophotomètre UV-visible après complexation avec l'EDTA. Ainsi, les résultats des tests d'adsorption ont montré que la cinétique d'adsorption est mieux décrite par la cinétique de pseudo-second ordre ( $R^2 \geq 0,996$ ). Le processus d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  est donc régi par la chimisorption [3]. Par ailleurs, la modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est favorable pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ . Par conséquent, l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  se fait sur des monocouches du charbon actif préparé. Il n'y a pas d'interactions entre les ions en solution [4]. La capacité maximale d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  est égale à 909,09 mg/g.

**Mots clés** : ions  $\text{Cu}^{2+}$  ; Cinétique d'adsorption ; isothermes d'adsorption ; Coques de cabosses de cacao  
English

### Modeling of $\text{Cu}^{2+}$ adsorption kinetics and isotherms solution by an activated carbon based on cocoa pod shells

#### Abstract

A technique commonly used in the elimination of chemical pollutants [1], adsorption is subject to the influence of the characteristics of the adsorbate, the adsorbent and those of the medium [2]. The objective of the study was to evaluate the removal performance of  $\text{Cu}^{2+}$  in solution by adsorption on activated carbon. Thus, it was a specific way of modeling the isotherms and the adsorption kinetics of  $\text{Cu}^{2+}$ . The experimental approach was to prepare an activated carbon based on cocoa pod shells. Adsorption was done in different  $\text{Cu}^{2+}$  solutions prepared with  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . The dosage of these was done with a UV-visible spectrophotometer after complexation with EDTA. Thus, the results of the adsorption tests showed that the adsorption kinetics is best described by the pseudo-second-order kinetics ( $R^2 \geq 0,996$ ). The  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption process is therefore governed by chemisorption [3]. Moreover, the modeling of adsorption isotherms showed that the Langmuir model is favorable for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ . Therefore, the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  takes place on monolayers of the prepared activated carbon. There are no interactions between the ions in solution [4]. The maximum adsorption capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  is equal to 909.09 mg/g

**Keywords** :  $\text{Cu}^{2+}$  ions; Adsorption kinetics; adsorption isotherms; Cocoa pod shells

#### Introduction

L'adsorption semble être une des techniques la plus favorable pour l'élimination des métaux lourds du fait de son efficacité dans l'élimination des polluants des milieux aqueux, de sa simplicité d'utilisation et de son faible coût [1]. Elle utilise des solides poreux telles les biomasses végétales (déchets) comme adsorbants de polluants organiques et inorganiques [2]. Toutefois, cette technique d'élimination est soumise à l'influence de plusieurs paramètres tels que les caractéristiques de l'adsorbé et de l'adsorbant et ceux du milieu [3]. Le but de travail est d'évaluer la performance d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  en solution par adsorption sur un charbon actif caractérisé dans les conditions efficaces à partir de coques de cabosses de cacao. Ainsi, il s'est agi de façon spécifique de modéliser les isothermes et des cinétiques d'adsorption.

## Matériel et Méthodes

### Traitement et préparation du charbon actif (CA)

L'adsorbant est constitué de coques de cabosses de cacao (CC). Cette biomasse végétale a été traitée selon le protocole de préparation d'un charbon actif. Les différentes étapes permettent d'avoir une biomasse sèche et broyée de tailles de particules comprises entre 0,2 mm et 0,5mm (Figure 1). L'activation a été faite en utilisant une masse de 30 g de broyat séché de la biomasse végétale dans 100 mL d'acide orthophosphorique. Ainsi, la calcination de la biomasse imprégnée dans l'acide a été effectuée au four à moufle à 450°C pendant 3 h. Le charbon obtenu a été alors refroidi pendant 30 min dans un dessiccateur puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH du mélange qui tend vers 7 et séché à l'étuve pendant 24 h. Ce qui permet d'obtenir un charbon actif.



Fig. 1 : Coques de cabosses de cacao (a : fraîches ; b : séchées et c : broyées)

### Préparation des solutions de $\text{Cu}^{2+}$ pour les essais d'adsorption

Le polluant métallique considéré dans cette étude est le cuivre (Cu). Les différentes solutions d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été préparées à partir sulfate de cuivre penta hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de pureté 99 % dissout dans de l'eau distillée afin d'obtenir des gammes de solutions de concentration de 50 mg/L à 500 mg/L pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

### Protocole opératoire.

#### Dosage des ions $\text{Cu}^{2+}$

Un balayage UV-Visible du complexe " $\text{Cu}^{2+}$  - EDTA" à pH=10 a permis de déterminer la longueur d'onde  $\lambda$  où l'absorbance est maximale ( $\lambda = 660$  nm). Une fois la longueur d'onde maximale est déterminée, on fait le dosage des différentes solutions de  $\text{Cu}^{2+}$  au spectrophotomètre UV-visible après complexation de celles-ci avec une solution d'EDTA de concentration appropriée à pH = 10.

### Détermination de la quantité d'ions $\text{Cu}^{2+}$ adsorbés et le taux d'élimination

La concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée avec une gamme de concentrations connues de Cu en solution. Ainsi, la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbés pendant le temps des expériences est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_r)}{m} \times V ; T(\%) = \frac{C_i - C_r}{C_i} \times 100$$

Avec  $q_t$  : Quantité de métal adsorbés à l'instant  $t$  (mg/g) ;  $C_i$  : Concentration initiale de  $\text{Cu}^{2+}$  (mg/L) ;  $C_r$  : Concentration résiduelle de  $\text{Cu}^{2+}$  à l'instant  $t$  (mg/L) ;  $V$  : Volume de la solution de métallique (L) ;  $m$  : Masse de charbon actif (g)

### Détermination de la cinétique d'adsorption

0,2 g de CA a été mis en contact avec 200 mL de solution de  $\text{Cu}^{2+}$  à différentes concentrations initiales, et l'ensemble est agité à 30°C. Ensuite la solution est filtrée par centrifugation à 4000 trs/min pendant 10 minutes et enfin dosée au spectrophotométrie UV-visible après complexation à l'EDTA. La cinétique permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La littérature rapporte plusieurs modèles de l'équilibre d'adsorption. Pour l'étude nous avons choisi les modèles pseudo-premier [4] et second ordre [5] et le modèle de diffusion intra-particulaire [6].

Pseudo-premier ordre (Eq. 1) :  $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \rightarrow \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 q_t$  (1)

Pseudo-second ordre (Eq. 2) :  $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t$ . (2)



$$\text{Diffusion intra-particulaire (Eq. 3)} : q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

Les constantes  $q_e$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  et  $C$  sont déterminées en traçant les droites :  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  ; puis  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  et enfin  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ .

$k_1(\text{min}^{-1})$  : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ;  $k_2(\text{mg.g}^{-1}/\text{min}^{-1})$  : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre ;  $q_t(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;  $q_e(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre.  $k_d$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}/\text{min}^{-1/2}$ ) ;  $C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ )

### Détermination de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisés à quatre températures différentes (30°C ; 40°C ; 50°C et 60°C). Pour ce faire, à 0,1 g de CA est ajouté 100 mL de la solution métallique à concentrations variables. Chaque solution est centrifugée à la fin du processus d'adsorption puis dosée par spectrophotomètre UV-visible après complexation par l'EDTA. Les modèles de Langmuir [7] et de Freundlich [8] ont été appliqués.

$$\text{Modèle de Langmuir (Eq.4)} : q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \rightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right) \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de constante adimensionnelle appelée facteur de séparation  $R_L$  défini comme suit :  $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$

$$\text{Modèle de Freundlich (Eq.5)} : q_e = k_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

La forme linéaire est donnée par l'expression suivant :  $\ln q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$

La droite obtenue en portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déterminer les paramètres  $k_F$  et  $\frac{1}{n}$ . Ce dernier nous donne la forme de l'isotherme et l'intensité de l'adsorption.

$q_{max}(\text{mg/g})$  : Capacité maximale d'adsorption ;  $q_e(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ;  $C_e(\text{mol/L})$  : Concentration à l'équilibre ;  $K_L(\text{L/mg})$  : Constante de Langmuir ; Où  $K_F$  : Constante de Freundlich relative à la capacité de l'adsorption de l'adsorbant  $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$  ;  $n$  : Constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

## Résultats

### Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs

Les valeurs des paramètres des différents modèles de cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont répertoriés dans le Tableau I.

Tableau I : Valeurs des paramètres des modèles de cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$

[ $\text{Cu}^{2+}$ ] (mg/L)	Modèle cinétique pseudo-premier ordre				Modèle cinétique pseudo-second ordre				Modèle diffusion intra-particulaire		
	$q_{e,th}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,th}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{mg.g}^{-1}/\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	C (mg/g)	$k_d$ ( $\text{mg.g}^{-1}/\text{min}^{-1/2}$ )	$R^2$
100	88,87	94,50	0,098	0,969	106,38	94,50	$6,15 \cdot 10^{-4}$	0,995	6,56	10,46	0,983
200	246,63	184,50	0,097	0,977	204,08	184,50	$4,20 \cdot 10^{-4}$	0,998	20,02	20,33	0,955
300	161,32	254,50	0,011	0,985	294,12	254,50	$1,95 \cdot 10^{-4}$	0,996	13,15	28,59	0,9864
400	362,92	324,50	0,010	0,950	384,62	324,50	$1,24 \cdot 10^{-4}$	0,993	4,32	37,30	0,9962

L'analyse paramétrique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  montre que les valeurs des coefficients de corrélations obtenus avec les modèles cinétiques sont quasiment toutes proche de 1. Cependant, le modèle du pseudo-second ordre traduit mieux la cinétique d'adsorption car il présente de meilleurs coefficients de corrélation (environ 0,996). L'adéquation des résultats théoriques à ceux trouvés expérimentalement porte à croire le processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à partir des charbons actifs est régi par la chimisorption. Par ailleurs, selon plusieurs travaux de recherche, la cinétique d'adsorption des ions métalliques est mieux représentée par le modèle pseudo-second ordre ([1],[2],[9]). Aussi, les valeurs des paramètres de la cinétique intra-particulaire permettent de dire que la courbe  $q_t = f(t/2)$  ne passe pas par l'origine. En effet, pour les différentes concentrations, la linéarisation des courbes de modélisation de la diffusion intra-particulaire ne passe par l'origine de l'axe. Toutes les valeurs de C (constante liée à l'épaisseur de la couche limite) sont

supérieures à  $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Ceci implique que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme d'adsorption ([6],[10]). Par ailleurs, on remarque que la valeur de  $C$  décroît et tend vers la valeur nulle lorsque la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution initiale augmente. On note également la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire  $k_d$  augmente avec la concentration de la solution initiale.

## Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les CA

Les valeurs des paramètres des différents modèles d'isothermes d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le charbon actif à base de coques de cabosse de cacao sont répertoriés dans le Tableau II ci-dessous.

Tableau II : Valeurs des paramètres issus des modèles d'isothermes d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$

Température (°C)	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
	$q_{max}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_L$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$	1/n	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}$ $\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
30	500,000	0,0035	0,997	0,852	0,927	20,786	0,995
40	833,333	0,0522	0,986	0,277	0,491	86,522	0,983
50	909,091	0,0458	0,990	0,299	0,508	86,067	0,962
60	909,091	0,0470	0,993	0,299	0,481	91,067	0,974

D'après les résultats des tableaux ci-dessus, on constate que pour les coefficients de corrélation selon le modèle de Langmuir est très proches de 1 pour toutes les températures que ceux du modèle de Freundlich. Etant donné que le paramètre  $R_L$  est compris entre 0 et 1, par conséquent, on peut dire l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sur les charbons actifs issu de la coque de cabosse de cacao. Les valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir, permettent donc de dire que ces valeurs élevées seraient dues à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur des monocouches du charbon actif préparé. Et de plus qu'il n'y a pas d'interactions entre les ions en solution, donc un ion n'est pas influencé par un autre pendant l'adsorption. Le paramètre d'intensité  $\frac{1}{n}$  indique la déviation de l'isotherme de Freundlich de la linéarité. On remarque que  $\frac{1}{n} < 1$  pour toutes les isothermes à différentes températures. La capacité maximale d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  déterminée par le modèle mathématique de Langmuir est de 909 091 mg/g.

## Conclusion

L'étude de la cinétique a montré que l'équilibre s'est établi à 80 min lors de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sur CC avec une masse de 0,1 g à pH=4. Le résultat des données expérimentales a révélé de bonne corrélation avec le modèle pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de de 909,091 mg/g. L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sur les charbons actifs issu de la coque de cabosse de cacao. Les valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir, permettent donc de dire que ces valeurs élevées seraient dues à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur des monocouches du charbon actif préparé. Les coques de cabosse de cacao peuvent être utilisées comme des absorbants dans le domaine de traitement des eaux. Dans l'optique d'améliorer la capacité d'adsorption de nos charbons actifs, il est important d'élargir notre champ de vision à d'autres études telles que : la détermination des paramètres thermodynamiques ;L'influence de la granulométrie des charbons actifs et l'influence du traitement chimique sur les charbons actifs.

## Références

- [1] Sedira N. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». Mémoire De Magister, Université de Souk-Ahras (Souk-Ahras, Algérie), 149p., 2013.
- [2] Berbar Z. et Karali N., « Elimination du chrome (VI) par adsorption sur la d'arachide (cacaouettes) ». Mémoire De Master, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (Algérie), 87 p., 2018
- [3] Zerari N. « Synthèse bibliographique des métaux lourds et leur piégeage par adsorption sur des argiles. Mémoire De Master, Université Mohammed Khider-Biskra (Algérie), 66 p., 2020.
- [4] Lagergren S., « About the theory of so called adsorption of soluble substances ». *Ksver Vetenskapsakad Handl*, (24) : pp. 1 – 6, 1898.
- [5] Ho Y. S. et McKay G., « Pseudo-second order model for sorption processes ». *Process Biochemistry*, 34(5) : pp. 451–465, 1999.

- [6] Weber W.J., « Adsorption in physico-chemical processes for water quality control », *Ed. by Metcalf R.L, Pitts J.N. Wiley interscience*, 5: pp. 199–259, 1972.
- [7] Perez-Marin A. B., Zapata V. M., Ortuno J. F., Aguilar M., Saez J. et Llorens M. « Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, (B 139) : pp. 122–131, 2007.
- [8] Prasanna K. Y., King P. et Prasad V. S. R. K., « Adsorption of Zinc from aqueous solution using marine green *Ulva fasciata* sp ». *Chemical Engineering Journal*, (129): pp. 161–166, 2007.
- [9] Mustapha S., Shuaib D. T., Ndamitso M. M., Etsuyankpa M. B., Sumaila A., Mohammed U. M. et Nasirudeen M. B., « Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using *Albizia lebeck* pods ». *Applied Water Science*, 9(6) : pp. 142, 2019.
- [10] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S. et Marhaba T.F., « Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green *Macroalga Caulerpalentillifera* ». *Bioresource Technology*, 97(18) : pp. 2321–2329, 2006.

## Dégradation du boscalid par photocatalyse sur du dioxyde de titane supporté

N'GUETTIA Kossonou Roland<sup>1</sup>, SORO Baba Donafologo<sup>1</sup>, ABOUA Kouassi Narcisse<sup>1</sup>, DALOGO Kacou Alain Paterné<sup>2</sup>, MEITE Ladji<sup>1</sup>, DIARRA Moussa<sup>2</sup>, KONE Mamadou<sup>1</sup>, DEMBELE Ardjouma<sup>1</sup>, TRAORE Karim Sory<sup>1</sup>,

1. Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement, 02 BP 801 Abidjan 02 Université NANGUI ABROGOUA, Abidjan, Côte d'Ivoire

2. Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire

Email : rolandkossonou@yahoo.fr

### Résumé

Le boscalid est un fongicide utilisé contre la pourriture grise sur les fruits d'exportation [1]. Mais une fois dans l'environnement, cette molécule est stable dans l'eau [2] et dans le sédiment [3]. L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt du procédé TiO<sub>2</sub>/argile pour la dépollution des eaux contaminées par le boscalid. Des billes d'argile d'environ 3 mm de diamètre et enrobées ou non de TiO<sub>2</sub> ont été confectionnées. Toutes les expériences ont été réalisées avec des solutions aqueuses dopées de boscalid et exposées à la lumière solaire pendant 360 minutes. Les tests de photolyse solaire et d'adsorption à l'obscurité n'ont pas montré une diminution de la concentration initiale de cette molécule. Par contre, les résultats de photocatalyse solaire ont montré un taux de disparition du boscalid supérieur à 90 % pour 60 g de billes en argile et pour une concentration initiale de 500 µg/L. L'application de ce procédé à des matrices d'eau indique un taux de disparition du composé de 70 % et 54 % respectivement pour l'eau de robinet et l'eau de rivière. L'efficacité dans de ce procédé de traitement des eaux est fonction des conditions expérimentales.

**Mots clés :** *Photocatalyse supportée, Argile, Boscalid*

### Degradation of boscalid by photocatalysis on supported titanium dioxide

#### Abstract

Boscalid is a fungicide used against gray mold on export fruit [1]. But once in the environment, this molecule is stable in water [2] and in sediment [3]. The objective of this work is to show the interest of the TiO<sub>2</sub>/clay process for the remediation of boscalid contaminated waters. Clay beads of about 3 mm in diameter and coated or not with TiO<sub>2</sub> were made. All experiments were performed with aqueous solutions doped with boscalid and exposed to sunlight for 360 minutes. Solar photolysis and dark adsorption tests did not show a decrease in the initial concentration of this molecule. On the other hand, the results of solar photocatalysis showed a removal rate of boscalid higher than 90 % for 60 g of clay beads and for an initial concentration of 500 µg/L. The application of this process to water matrices indicates a removal rate of 70% and 54 % respectively for tap water and river water. The efficiency of this water treatment process depends on the experimental conditions.

**Keywords:** *Supported photocatalysis, Clay, Boscalid*

#### Introduction

Les bananes sont l'un des fruits les plus importants produits et consommés dans le monde, ayant une valeur nutritionnelle et énergétique élevée car elles contiennent de nombreux nutriments essentiels et ont entre 90 et 100 kcal pour 100 g de fruit comestible [4]. Les bananes comptent parmi les cultures les plus importantes des régions tropicales et subtropicales du monde et particulièrement en Côte d'Ivoire. Elles sont cultivées sur une superficie d'environ 4,8 millions d'hectares, avec un rendement moyen de 19 tonnes/hectare/an et une production totale de 95,6 millions de tonnes [5]. L'humidité relative élevée et les pluies favorisent les maladies fongiques de la banane qui sont généralement combattues en utilisant de grandes quantités de différents pesticides [6] ;[1]. Le boscalid est une toute nouvelle substance active appartenant au groupe des fongicides anilides, au mode d'action totalement inédit, recommandée pour la prévention et le traitement de la pourriture grise (*Botrytis cinerea*) sur les plantes fruitières et les vignes. Il est principalement utilisé pour la protection des bananeraies en Afrique et des vignobles ainsi que pour les cultures de tomates, de pommes, de myrtilles et diverses cultures ornementales [2]. En outre, la présence de plusieurs des pesticides utilisés dans la production de bananes tel que le boscalid a été identifiée dans les eaux de surface recevant les eaux de ruissellement des bananeraies. Le boscalid est persistant dans l'eau [3]. Même lorsqu'ils sont appliqués conformément aux bonnes pratiques agricoles (BPA), ce pesticide peut laisser des résidus, qui pourraient nuire à la sécurité sanitaire des

aliments et par conséquent de graves problèmes de santé chez l'homme, tels que le cancer ; des maladies neurologiques et des effets indésirables sur la reproduction sont associés à la consommation et/ou à l'exposition aux pesticides. De ce fait, il est important d'utiliser des méthodes de traitement pour éliminer ce polluant de l'eau. Parmi les technologies de traitement de l'eau disponibles, la photocatalyse au  $\text{TiO}_2$  a un plus grand potentiel [9],[10]. Mais son utilisation à grande échelle est entravée par plusieurs facteurs techniques associés au  $\text{TiO}_2$  tels que l'agglomération des particules, la recombinaison rapide des électrons et des trous et les difficultés de récupération après le traitement de l'eau. L'immobilisation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur des argiles apparaît comme une alternative pour résorber ces problèmes. L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt du procédé  $\text{TiO}_2$ /argile pour la dépollution des eaux contaminées par le boscalid présents dans les eaux résiduaires de lavage des fruits.

## **2. Matériel et Méthodes**

### **2.1. Solvants et Réactifs**

Les produits utilisés sont de pureté supérieure à 95 %. L'éthanol et l'acétone grade analyse de marque Carlos Erba ont été de pureté 99,99 %. L'acétonitrile grade HPLC de pureté 99,99 %. Le boscalid utilisé est produit phytosanitaire dénommé CUMURA 50 SC de concentration 500 g/L. L'oxydant est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) composé d'anatase de pureté de 99 %. Il a été fourni par la firme Carlos Erba.

### **2.2. Protocole d'élaboration des billes en argile.**

Pour l'élaboration des billes en argile avec ou sans  $\text{TiO}_2$ , deux protocoles ont été utilisés dans chacun des cas : des billes en argile pure ont été confectionnées et l'imprégnation des billes en argile dans une solution de  $\text{TiO}_2$ . Pour la confection des billes, 40 mL d'eau ultra pure sont ajoutés à 100 g de poudre d'argile pour obtenir une pâte homogène. Des billes d'environ 3 mm de diamètre ont été confectionnées. Ces billes ont été ensuite séchées à 105 °C pendant 24 heures puis cuites à 550 °C au four pour les rendre résistantes dans l'eau et également éliminer toutes les formes de matières organiques résiduelles. Un lot de billes d'argile a été trempé dans une solution éthanolique de 20 g/L de  $\text{TiO}_2$  pendant dans trois jours. Ensuite, celles-ci sont calcinées au four à 400 °C pendant 2 heures sur une rampe de température de 10 °C/min. Cette rampe favorise une fixation d'une forte quantité de  $\text{TiO}_2$ . Les billes ont été rincées à l'eau ultra pure pour être débarrassées des résidus de  $\text{TiO}_2$  qui n'ont été bien fixés. Cette expérience a été répétée trois fois.

### **2.3. Tests de caractérisation des billes en argile par**

#### **2.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt or / palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive Xray).

#### **2.3.2. Analyse par microanalyse à rayon X**

La microanalyse à rayons X dispersive en énergie, EDX, avec un microscope électronique à balayage permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de volumes d'échantillons minimes de billes recouvertes ou non de  $\text{TiO}_2$ . La microanalyse à rayons X qualitative est effectuée à l'aide de spectres d'éléments dispersifs en énergie.

## 2.4. Expériences réalisées

### 2.4.1. PROCÉDE D'ADSORPTION

Des expériences d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité tant avec les billes recouvertes de TiO<sub>2</sub> qu'avec celles non recouvertes de TiO<sub>2</sub>. La durée des expériences a été de 360 minutes.

### 2.4.2. PHOTOLYSE

La photolyse a consisté à l'irradiation des matrices dopées à des concentrations de 500 µg/L sous irradiation solaire en présence des billes non recouvertes de TiO<sub>2</sub>. Des échantillons sont alors prélevés successivement avec des pipettes pasteurs par intervalle de temps régulier pendant l'irradiation et analysés par chromatographe liquide à haute performance.

### 2.4.3. Protocole expérimental photocatalytique

Le dispositif expérimental est composé de quatre éprouvettes de 50 mL correspondant aux différents instants des expériences. Les matrices d'eau ont été dopées avec les solutions de boscalid. Les réacteurs ont été disposés sous le rayonnement solaire naturel du Janvier 2021 - Février 2021. Des échantillons sont alors prélevés successivement avec des pipettes pasteurs par intervalle de temps régulier pendant l'irradiation. Après chaque test de photocatalyse, les réacteurs et les billes d'argile ont été calcinés au four à 550 °C pendant 2 heures pour détruire les résidus de pesticides et pour être réutilisés pour les expériences suivantes. L'effet des paramètres tels que la masse de billes imprégnées dans du TiO<sub>2</sub>, la concentration du polluant et les matrices de dilution a été étudié dans ces conditions d'étude.

### 2.4.4. Matrices d'eaux irradiées

Les matrices d'eau irradiées sont l'eau ultra pure, l'eau de robinet et l'eau usée prélevée de barrage. L'objectif a été d'évaluer l'effet de certaines matrices sur l'efficacité du procédé photochimique. L'eau ultra pure est de qualité Milli Q, (résistivité < 18 MΩ.cm). Cette eau a été utilisée comme une matrice modèle. Quant à l'eau de robinet, elle provient du réseau de distribution dans la commune de Treichville de la ville d'Abidjan en Côte d'Ivoire. L'eau de barrage a été prélevée dans la commune de d'Azaguié à environ 50 km de la ville d'Abidjan.

## 2.5. Cinétique de photodégradation du boscalid

Lorsque la photolyse ou la photocatalyse est utilisée pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, la cinétique de dégradation est conforme au modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cette cinétique décrit les réactions entre les radicaux OH<sup>\*</sup> et les molécules organiques adsorbées ou dissous. Ce modèle est généralement une cinétique d'ordre 1. Cette réaction est décrite par les équations 1 à 3.

$$\frac{dc}{dt} = k_{app} \times t \quad (\text{Equation 1})$$

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = k_{app} \times t \quad (\text{Equation 2})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Equation 3})$$

k est constante cinétique pseudo ordre 1. t<sub>1/2</sub>: Temps de demi-vie de réaction

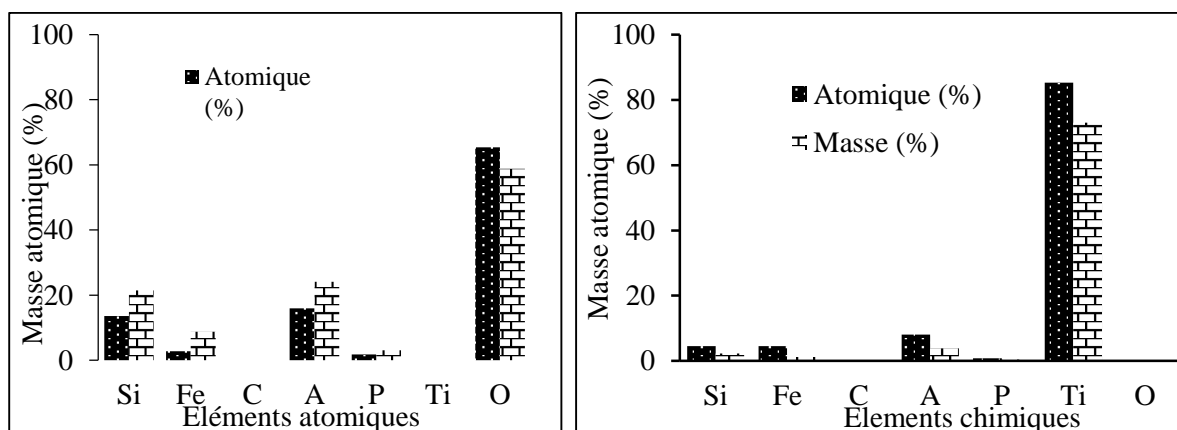


Figure 2a et 2b : Composition élémentaire des billes d'argiles calcinées non recouvertes de  $\text{TiO}_2$  (a) et recouvertes de  $\text{TiO}_2$  (b)

### 3.3. Cinétique d'adsorption du chlorantraniliprole à l'obscurité

La figure 4 présente les cinétiques d'adsorption du boscalid dans nos conditions expérimentales. Les deux tests d'adsorption ont été réalisés pour évaluer la capacité d'adsorption de l'insecticide sur les billes trempées de  $\text{TiO}_2$  ou non. Les résultats ont indiqué le boscalid n'est pas éliminé par des tests d'adsorption. Le boscalid n'est pas adsorbé à la surface des matériaux en argile.

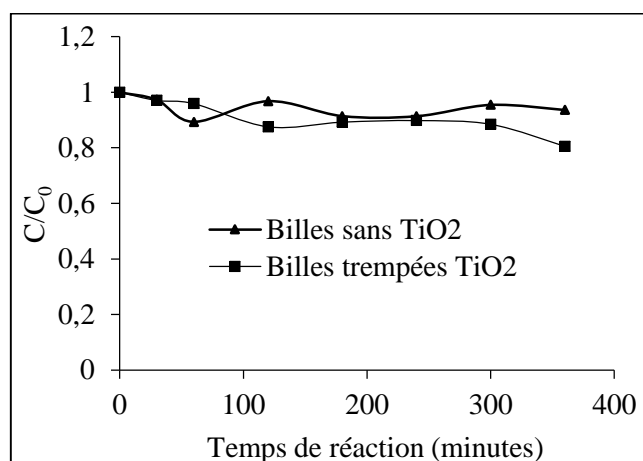
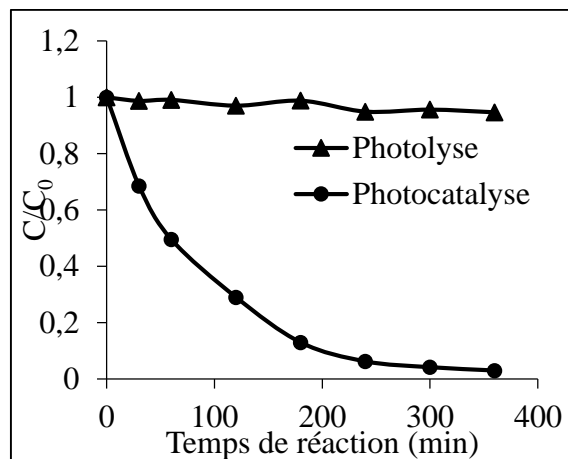


Figure 4 : Cinétique d'hydrolyse du boscalid dans une solution d'eau ultra pure dopée, [Boscalid] = 500  $\mu\text{g/L}$ ,  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH libre} = 6$ ,  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

### 3.4. Dégradation photolytique et photocatalytique du boscalid

Les cinétiques de photolyse directe et de photocatalyse solaire du boscalid ont été illustrées sur la figure 5. Par photolyse directe, la concentration initiale du boscalid n'a pas évolué. Des auteurs ont aussi montré qu'un pesticide ne peut se dégrader par photolyse directe si cette molécule possède de chromophores qui absorbent dans le domaine du visible [3] ; [7]. Par conséquent, la photolyse ne devrait pas être une voie de dissipation importante du boscalid dans l'environnement [11], [12].

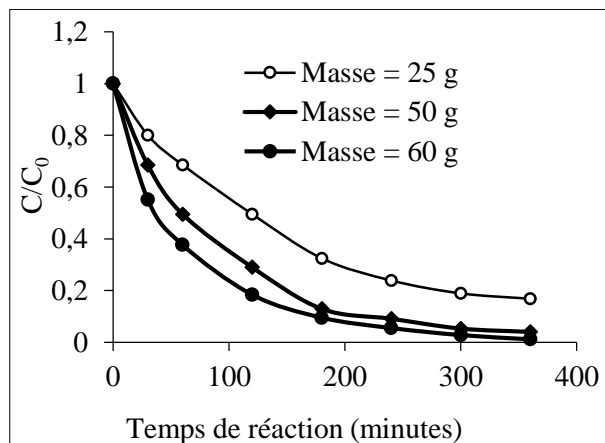
A l'inverse de la photolyse, la cinétique de photocatalyse solaire du boscalid a indiqué une rupture de pente (Figure 5). Cette rupture est suivie d'une diminution de concentration initiale du boscalid au cours de l'irradiation. Cette décroissance des concentrations initiales traduirait une oxydation photocatalytique des polluants phytosanitaires par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . En effet, ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ; [13]. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels [14].



**Figure 5 : Cinétique de photolyse et de photocatalyse du boscalid dans une solution d'eau ultra pure dopée, [Boscalid] = 500 µg/L pH = 6, T° = 25 °C**

### 3.4.1. Effet de la masse d'argile recouvertes de TiO<sub>2</sub>

Pour étudier l'effet de la masse de catalyseur, nous avons fait augmenter la masse de billes recouvertes de TiO<sub>2</sub> de 25 ; 50 et 60 g. La figure 6 montre l'évolution de disparition du boscalid pour ces différentes masses du catalyseur. Les résultats ont montré que quel que soit la masse de billes revêtues de TiO<sub>2</sub>, 50 % de la concentration du polluant sont dégradés après 3 heure de réaction. Après 360 minutes d'expérience, Les taux de disparition obtenus de cet insecticide ont été 83,20 % ; 96 % et 98 % respectivement pour 25; 50 et 60 g de billes en argile. L'augmentation de la masse de catalyseur induit une forte disparition du boscalid dans les solutions dopées. Les résultats ont montré que la masse de billes revêtues de TiO<sub>2</sub> n'est pas proportionnelle au taux de dégradation obtenue. Cela pourrait se traduire par une disparité du TiO<sub>2</sub> fixé sur la surface des billes. En outre, la vitesse maximale est atteinte pour une masse 60 g du catalyseur de TiO<sub>2</sub>. Ces résultats sont similaires à ceux de [15];[16]. Ces auteurs ont montré que cette efficacité traduit une production abondante de radicaux hydroxyles. Cette efficacité serait due à un accroissement de la surface exposée du TiO<sub>2</sub> fixé sur les billes en argile.



**Figure 6 : Effet de la masse de billes en argile, [Boscalid] = 500 µg/L, pH = 6, T° = 25 °C**

### 3.4.2. Effet de de la concentration du polluant

La figure 7 présente les cinétiques de dégradation du boscalid dans les différents réacteurs à différentes concentrations du polluant. Les taux d'abattement sont 97 %; 68,30 % et 64,80 % respectivement pour les concentrations 500 ; 1000, 2000 µg/l de polluant. La dégradation du substrat évolue inversement par rapport à la concentration initiale du boscalid. Ce phénomène peut s'expliquer par un excès du polluant dans le milieu réactionnel[14].



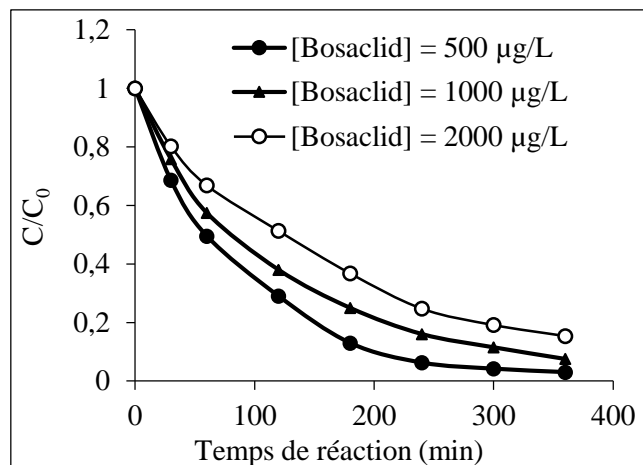


Figure 7: Effet de la concentration de boscalid, masse = 60 µg/L pH = 6, T° = 25 °C

### 3.4.3. Effet des matrices d'eau dopées

L'influence des matrices d'eau est présentée sur la figure 8. Les résultats ont indiqué une disparition progressive de cette molécule dans les différentes matrices nos conditions opératoires. Les taux de dégradation ont été de 97 %, 70 % et 54 % respectivement pour les matrices d'eau ultra pure, eau de robinet et eau de rivière. Cette dégradation est plus importante dans l'eau de robinet que dans l'eau de rivière. Cette différence serait liée à la composition chimique des matrices irradiées. Des auteurs ont indiqué que les ions  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  qui sont abondants dans l'eau de robinet ou la matière organique présente dans l'eau de rivière peuvent piéger les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ou se fixer sur les trous  $\text{h}^+$  [17], [18], [19]. Aussi, ces effets d'ions et surtout des anions dans une matrice d'eau sont complexes en raison de la capacité de certains d'entre eux à rivaliser avec les composés organiques pour les espèces oxydantes [20] ou à s'adsorber sur les sites de surface actifs du catalyseur en fonction de la force ionique. Ces mécanismes peuvent réduire l'activité catalytique globale et donc la vitesse de dégradation de molécules organiques [21].

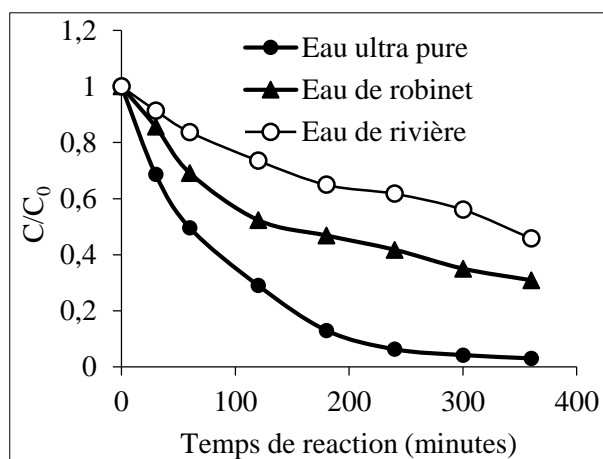


Figure 7 : Effet des matrices d'eau, masse de billes d'argile = 60 g, [Boscalid] = 500 µg/L, pH = 6, T° = 25 °C

## 4. Conclusion

Les eaux résiduaires contaminées par le boscalid peuvent être réhabilitées par la photocatalyse du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) fixée sur des matériaux en argile. Ce procédé photocatalytique utilisant du  $\text{TiO}_2$  fixé sur les billes en argile sous lumière artificielle offre une alternative intéressante pour la dépollution des eaux polluées par le boscalid. Cependant, l'efficacité de ce procédé dépend de la concentration du polluant, de la masse du  $\text{TiO}_2$  et de la qualité chimique des matrices d'eau. Il serait plus intéressant de

suivre la qualité des photoproduits et la dégradation de plusieurs résidus de pesticides présents dans les eaux résiduaires.

## **Biobibliographie**

- [1] Poulsen, M. E.; Wenneker, M.; Withagen, J.; Christensen, H. B. *Crop protection* (2012) 35, 5–14.
- [2] Bonnechère, A.; Hanot, V.; Jolie, R.; Hendrickx, M.; Bragard, C.; Bedoret, T.; Van Loco, J. *Food Control* (2012) 25 (1), 397–406.
- [3] Lagunas-Allué, L.; Martínez-Soria, M.-T.; Sanz-Asensio, J.; Salvador, A.; Ferronato, C.; Chovelon, J. M. *Applied Catalysis B: Environmental* (2010) 98 (3–4), 122–131..
- [4] González-Curbelo, M. Á.; Hernández-Borges, J.; Ravelo-Pérez, L. M.; Rodríguez-Delgado, M. Á. *Food Chemistry* (2011) 125 (3), 1083–1090.
- [5] Cantuaria, M. L.; de Almeida Neto, A. F.; Nascimento, E. S.; Vieira, M. G. A. *Journal of Cleaner Production* (2016) 112, 1112–1121.
- [6] Marek, J.; de Azevedo, D.; Ono, E. O.; Rodrigues, J. D.; Faria, C. M. D. R. *Scientia Horticulturae* (2018) 242, 76–89
- [7] Reilly, T. J.; Smalling, K. L.; Orlando, J. L.; Kuivila, K. M. *Chemosphere* (2012) 89 (3), 228–234
- [8] Charizopoulos, E.; Papadopoulou-Mourkidou, E. *Environmental science & technology* 1999, 33 (14), 2363–2368
- [9] Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Brown, R.; Hashib, M. A. *Journal of Environmental Management* (2011) 92 (3), 311–330.
- [10] Kovacevic, G.; Sabljic, A. *Chemosphere* (2013) 92 (7), 851–856.
- [11] Lin, L.; Wang, H.; Xu, P. *Chemical Engineering Journal* (2017) 310, Part 2, 389–398
- [12] Taha, S. M.; Amer, M. E.; Elmarsafy, A. M.; Elkady, M. Y.; Chovelon, J.-M. *Chemical Engineering Journal* (2016) 288, 845–857..
- [13] Gad-Allah, T. A.; Ali, M. E.; Badawy, M. I. *Journal of hazardous materials* (2011) 186 (1), 751–755
- [14] Simon, J. C.; Dauby, B.; Nonet, S. *Revue scientifique des ISILF* (2008), 22, 18–20
- [15] Xekoukoulotakis, N. P.; Drosou, C.; Brebou, C.; Chatzisyneon, E.; Hapeshi, E.; Fatta-Kassinos, D.; Mantzavinos, D. *Catalysis Today* (2011) 161 (1), 163–168.
- [16] Michael, I.; Hapeshi, E.; Aceña, J.; Perez, S.; Petrović, M.; Zapata, A.; Barceló, D.; Malato, S.; Fatta-Kassinos, D. *Science of The Total Environment* (2013) 461–462, 39–48.
- [17] N'guettia, R. K.; Gombert, B.; Soro, B.-D.; Traore, S. K.; Karpel, N. V. L. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* (2017) 11 (3), 1373–1385.
- [18] J Pereira, J. H. O. S.; Reis, A. C.; Queirós, D.; Nunes, O. C.; Borges, M. T.; Vilar, V. J. P.; Boaventura, R. A. R. *Science of The Total Environment* (2013) 463–464, 274–283..
- [19] Sheng, H.; Li, Q.; Ma, W.; Ji, H.; Chen, C.; Zhao, J. *Applied Catalysis B: Environmental* (2013) 138, 212–218.
- [20] Calza, P.; Sakkas, V. A.; Medana, C.; Baiocchi, C.; Dimou, A.; Pelizzetti, E.; Albanis, T. *Applied Catalysis B: Environmental* (2006) 67 (3), 197–205.[21] Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Bekou, E.; Baudin, I.; Laîné, J.-M. *Applied Catalysis B: Environmental* (2000) 26 (3), 153–171.

# Valorisation de la coque d'arachide dans l'élimination de deux colorants textile : cas de l'éosine B et du violet de gentiane

BI Tra Dieudonné Tra<sup>1</sup> ; SORO Yaya<sup>2</sup>

*1 Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (LAPISEN) de l'INP-HB de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro (Côte d'Ivoire).*

## Résumé

En Afrique, les résidus de biomasse inexploités tel que les coques d'arachides sont souvent éliminés par simple combustion pour résorber des problèmes d'encombrement<sup>1</sup>. Afin de mieux valoriser ces sous-produits plusieurs travaux de recherches ont été menés pour étudier leur valorisation comme charbons actifs<sup>2</sup>. Les charbons actifs sont très couramment utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination des composés bio-récalcitrants tels que les colorants<sup>3</sup>. Les objectifs sont d'ordre scientifique, économique et environnemental : valoriser des déchets agricoles et contribuer à la protection de l'environnement en éliminant les polluants contenus dans les effluents industriels. 100g de coques d'arachides sont imprégnés dans 500mL d'acide orthophosphorique pendant 24h et ensuite porté à calcination à 400°C pendant 1h. Le charbon obtenu est lavé, séché, broyé, tamisé et conditionné<sup>4</sup>. A l'aide d'un plan de Box-bekhen, les paramètres (température, concentration en colorant et le temps de contact) ont été optimisés lors de l'adsorption du colorant. Les conditions optimales de l'adsorption des colorants ont permis d'éliminer plus de 99% des polluants. les résultats obtenus permettent de dégager une évidence : nous pouvons valoriser les biomasses en charbon actif pour le traitement des eaux usées. Mots clés : charbon actif, adsorption, colorants, coques d'arachides

## Valorization of peanut shell in the elimination of two textile dyes: the case of eosin B and gentian violet Summary

In Africa, unexploited biomass residues such as peanut shells are often eliminated by simple combustion to reduce congestion problems<sup>1</sup>. In order to better valorize these by-products, several research works have been carried out to study their valorization as activated carbons<sup>2</sup>. Activated carbons are very commonly used as adsorbent materials for the removal of bio-recalcitrant compounds such as dyes<sup>3</sup>. The objectives are scientific, economic and environmental: recover agricultural waste and contribute to the protection of the environment by eliminating the pollutants contained in industrial effluents. 100g of peanut shells are soaked in 500mL of orthophosphoric acid for 24 hours and then calcined at 400°C for 1 hour. The coal obtained is washed, dried, crushed, sieved and packaged<sup>4</sup>. Using a Box-bekhen plan, the parameters (temperature, dye concentration and contact time) were optimized during dye adsorption. The optimal conditions for the adsorption of the dyes made it possible to eliminate more than 99% of the pollutants. the results obtained make it possible to identify the obvious: we can recover biomass into activated carbon for the treatment of wastewater.

**Key words:** activated carbon, adsorption, dye, peanut shells

### 1. Introduction

En Afrique, les résidus de biomasse inexploités tel que les coques d'arachides sont souvent éliminés par simple combustion pour résorber des problèmes d'encombrement<sup>1</sup>. Afin de mieux valoriser ces sous-produits plusieurs travaux de recherches ont été menés pour étudier leur valorisation comme charbons actifs<sup>2</sup>. Les charbons actifs sont très couramment utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination des composés bio-récalcitrants tels que les colorants<sup>3</sup>.

Dans le cadre de nos travaux, les objectifs sont d'ordre scientifique, économique et environnemental : valoriser des déchets agricoles et contribuer à la protection de l'environnement en éliminant les polluants contenus dans les effluents industriels.

### 2. Matériel et méthodes

#### 2.1. Matériels

Dans cette étude, les coques d'arachides ont été utilisées pour la préparation du charbon actif.

## 2.2. Préparation du charbon actif

100g de coques d'arachides sont imprégnées dans 500mL d'acide orthophosphorique pendant 24h et ensuite porté à calcination à 400°C pendant 1h. Après calcination, le matériau obtenu est lavé jusqu'à pH neutre, séché, broyé et tamisé (400µm) et conditionné.

## 2.3. Préparation de l'effluent synthétique

La solution mère des colorants de concentration 1g/L, a été préparée par dissolution de 1g de poudre dans 1 litre d'eau distillée à la température d'ébullition. Les solutions filles ayant servies à l'analyse, ont été obtenues par dilutions successives de la solution mère pour les essais d'adsorption

## 2.4. Caractérisation du charbon actif de coques d'arachides

### 2.4.1. Taux de cendre

Le taux de cendre est la teneur en matière minérale contenu dans le matériau. Cette teneur en cendre est évaluée par calcination de 1g de matériau à 700°C dans un four à moufle pendant 3 heures. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie à la fin de l'opération de calcination suivant l'équation (1)

$$T_c = m_{mf} \times 100 \quad (1)$$

### 2.4.2. Indice d'iode

L'indice d'iode est la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,02N. Une masse de 0,2 g de chaque charbon est mise en contact avec 20 mL d'une solution d'iode à 0,02 N puis placée sous agitation pendant 5 min. Après filtration, 10 mL du filtrat sont prélevés puis titrés par une solution de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jusqu'à la décoloration de celle-ci. A partir de l'équation de la réaction de l'iode sur le thiosulfate de sodium, on déduit l'expression de la quantité d'iode adsorbée par le charbon actif<sup>5</sup>. L'indice d'iode exprimé en mg/g est donné par la relation (2) :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = 25,4 \times (20 - V_{\text{thio}}) / m \quad (2)$$

### 2.4.3. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique a été faite selon la méthode de l'acide acétique, basée sur l'adsorption de la molécule d'acide acétique<sup>6</sup>. Le protocole est le suivant :

Dans des erlenmeyers, on met une masse (m) de 1g de charbon et un volume d'environ 50 ml d'acide acétique de concentration initiales C<sub>i</sub> variable, 0,02 ; 0,05 ; 0,1 et 0,15 mol. L-1 y est ajouté. Ces erlenmeyers sont ensuite fermés puis agités régulièrement pendant 1 h. Le mélange est laissé au repos durant 1 h avant d'être filtré. Après la filtration, un volume de 10 mL de la solution filtrée est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol. L-1, ce qui permet de connaître la concentration à l'équilibre C<sub>e</sub>.

La capacité d'adsorption du charbon à l'équilibre Q<sub>e</sub> (mol/g) est donnée par (3) :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

Avec V, le volume d'acide acétique versé dans chaque erlenmeyer, en Litre.

Pour déterminer la surface spécifique S<sub>L</sub>(m<sup>2</sup>/g), on écrit l'équation de Langmuir sous la forme linéaire suivante (4) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{K_L \times Q_0}$$

On peut alors déduire respectivement  $Q_0$  et  $K_L$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $C_e/Q_e=f(C_e)$ . La connaissance de  $Q_0$  permet de déterminer la surface spécifique à travers l'équation suivante (5) :

$$S_L = N_A \times S \times Q_0 \quad (6) \text{ Avec :}$$

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$S$  : aire occupée par la molécule de l'acide acétique ( $21 \text{ \AA}^2$ ).

#### 2.4.4. Fonctions de surface

Les fonctions de surface ont été déterminées par la méthode de Boehm<sup>7</sup> basée sur le dosage de chaque type de fonction (acide ou basique). Les fonctions carboxyliques, lactones et phénols sont dosées avec des bases de force croissante ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ). La basicité totale est déterminée selon le même principe, avec de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ . Le protocole expérimental se présente comme suit:

0,5 g de charbon actif sec est mis en contact avec 50 mL de chacune des solutions aqueuses à 0,1 M de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et de  $\text{HCl}$ . Chaque solution est agitée pendant 24 heures, afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du charbon actif a réagi.

Après filtration, on dose par pH-métrie (dosage en retour) chacune des cinq solutions. Les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 M, la solution acide par la soude 0,1 M.

#### 2.5. Essai d'adsorption

L'approche méthodologique employée a consisté d'abord à faire le criblage des facteurs (température, concentration en colorant le pH, la dose en charbon actif et le temps de contact) influençant l'adsorption du colorant à l'aide du plan de Plackett-Burman, ensuite à déterminer les conditions optimales d'élimination des colorants.

Cette approche s'est décomposée en deux principales étapes :

la première étape a permis de cribler les facteurs influençant l'élimination du jaune 11 et du bleu,

la seconde a été la détermination des conditions d'élimination optimale,

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Caractérisation du charbon

Possibilité d'adsorber aussi bien des adsorbats anioniques que cationiques. Ces mêmes observations ont été faites par Bamba et al (2009).

**Tableau 2 : Résultats des caractérisations**

Paramètres	Taux de cendre (%)	Indice d'iode (mg/g)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Acidité totale (méq/g)	Basicité totale (méq/g)
Résultats	3,1	955,04	706.92	8,08	0.64

#### 3.2. Adsorption des colorants sur charbon actif

##### 3.2.1. Criblage des facteurs influençant l'adsorption

Le pH et la dose en charbon sont les facteurs les plus importants dans l'adsorption de l'éosine B par contre l'adsorption du violet de Gentiane est influencé par le pH et la concentration initiale en colorant

**3.2.2. Optimisation de l'adsorption par le plan composite centré** Les conditions optimales du procédé obtenues sont :

Eosine B: pH = 4,95; Dose de charbon = 12,72 g/L (99,41%)

Violet de gentiane : pH= 11,06 ;  $C_0$  = 50 mg/L pour un taux d'élimination de 99,78%.

### 3.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

#### 3.3.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est exprimée par la relation (7) :

$$q_e = \frac{q_m}{1 + \frac{K_L c_e}{q_m}} \quad (7)$$

Les paramètres de Langmuir obtenus sont consignés dans le tableau (2) ci-dessous :

**Tableau 2 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir**

	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Eosine B	1,61	0,513	0,038	0,9999
Violet de gentiane	2,21	9,333	0,002	0,9986

#### 3.3.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Langmuir est exprimée par la relation (8) :

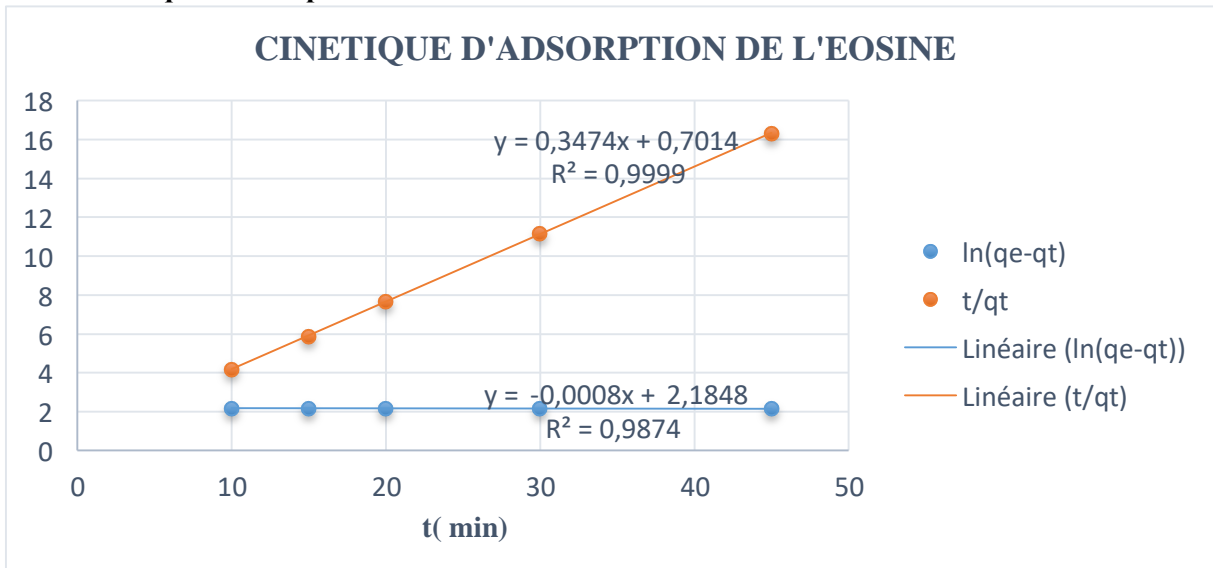
$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (8)$$

**Tableau 3 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich**

	K <sub>F</sub> (mg/g)	n (L/mg)	R <sub>2</sub>
Eosine B	3,522	4,062	0,9997
Violet de gentiane	2,517	15,247	0,9978

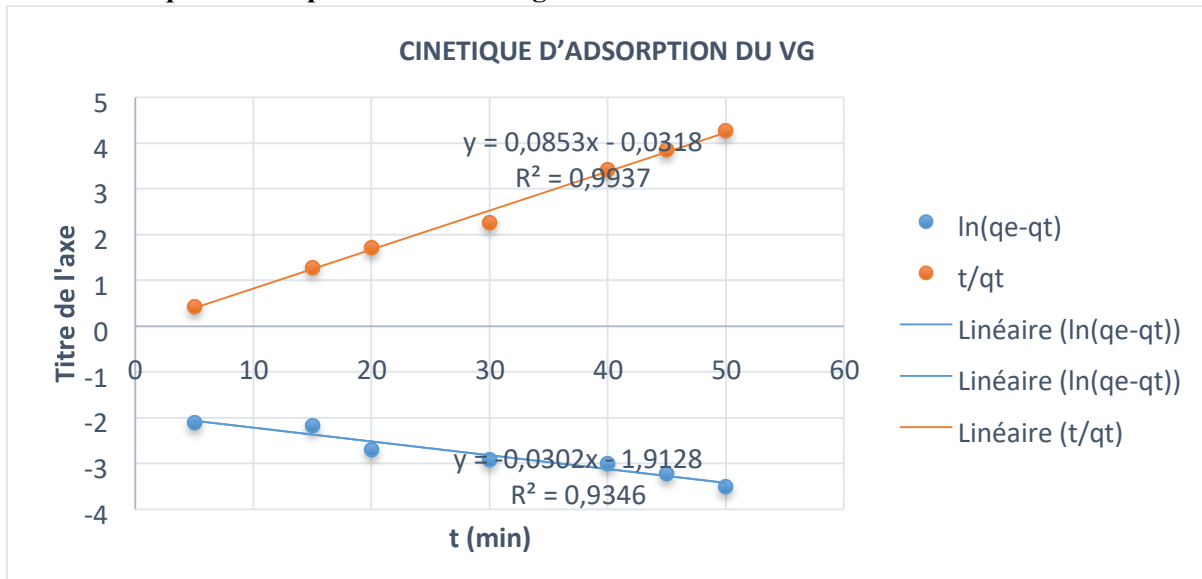
### 3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### 3.4.1. Cinétique d'adsorption de l'Eosine B



**Figure 1 : courbe de la cinétique d'adsorption de l'eosine B**

### 3.4.2. Cinétique d'adsorption du violet de gentiane



**Figure 2 : courbe de la cinétique du violet de gentiane 4.**

#### Conclusion

Les résultats obtenus permettent de dégager une évidence : nous pouvons valoriser les biomasses en charbon actif pour le traitement des eaux usées

#### 5. Bibliographie

- Mexent Z. M. 2012. Elimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Mémoire de Master, Ecole Normale Supérieure de Libreville, Gabon.
- Trachi, M., Bourfis, N., Benamara, S., Gougam, H., 2014. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol Agron Soc Env.* 11.
- Wu, H., Chen, R., Du, H., Zhang, J., Shi, L., Qin, Y., Yue, L., Wang, J., 2019. Synthesis of activated carbon from peanut shell as dye adsorbents for wastewater treatment. *Adsorpt. Sci. Technol.* 37, 34-48.
- Gueye M., Blin J., Brunshwig C. (2011). Etude de la synthèse des charbons actifs à partir des biomasses locales par activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, article, campus 2IE, 6e édition, Ouagadougou, p 4. 5- Atheba G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat Université Paul Verlaine de Metz, France, pp 106-107.
- Avom J., Ketcha M. J., Matip M. R. L., Germain P., (2001). Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origines végétale. *African Journal of Science and Technology (AJST). Science and engineering Series*, 2(2): 1-7.
- Boehm H.P., (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon 32, 759-769.

## Processus à l'interface des électrodes pâtes de silicium et de composite silicium-carbone en contact avec le colorant indigo carmine

N'DRI Seiny Roger<sup>1,2\*</sup>, COULIBALY Mariame<sup>2</sup>, YAO N'guessan Alfred<sup>2</sup>, BAMBA Drissa<sup>2</sup>, ZORO Guessan Elogne<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Félix Houphouët Boigny, UFR-SSMT, Laboratoire de technologie (Lab-Tech), 01 BP V3, Abidjan, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Ecole Normale Supérieure, Département des Sciences et Technologies, Laboratoire Des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, Groupe de Recherche en Electrochimie (G.R.E), 08 BP 10 Abidjan 08 Abidjan Côte d'Ivoire.

\*Auteur correspondant : rogesny@yahoo.fr

**Résumé :** Les capteurs électrochimiques contribuent au contrôle régulier de la qualité de l'eau. Leur sélectivité est influencée par l'interface solide /liquide. Ce travail étudie les processus à l'interface des capteurs élaborés avec la pâte de silicium et la pâte de composite silicium-carbone en contact avec l'indigo carmine à pH = 10. L'étude du comportement électrochimique de l'indigo carmine sur l'électrode à pâte de silicium-carbone en voltamétrie cyclique montre la formation du dehydroindigo carmine. Il est utilisé pour détecter le mercure (II) en voltamétrie à impulsion différentielle. L'autre électrode en contact avec l'indigo carmine n'est pas active. La jonction silicium / indigo carmine est une jonction PN. La courbe  $C^{-2} = f(E)$  de la capacité différentielle de la zone de charge d'espace n'est pas linéaire. Elle traduit une ionisation du niveau profond du semi-conducteur. Le capteur actif élaboré détecte le mercure (II) par formation du complexe Hg-IC. La limite de détection est de 5 nM. L'interface du capteur est gouvernée par les phénomènes de transport de matière et de transfert de charges. Ce capteur peut être utilisé pour le contrôle de routine de certaines matrices. En perspective, à la phase de détection il faut adjoindre la dépollution par élaboration de filtre.

**Mots clés :** Capteur électrochimique, indigo carmine, silicium, interface

## Process at the interface of silicon and silicon-carbon composite paste electrodes in contact with indigo carmine dye

**Abstract:** Electrochemical sensors contribute to the regular monitoring of water quality. Their selectivity is influenced by the solid/liquid interface. This work studies the processes at the interface of sensors made with silicon paste and silicon-carbon composite paste in contact with indigo carmine at pH = 10. The study of the electrochemical behavior of indigo carmine on the silicon-carbon paste electrode in cyclic voltammetry shows the formation of dehydroindigo carmine. It is used to detect mercury (II) in differential pulse voltammetry. The other electrode in contact with the indigo carmine is not active. The silicon/indigo carmine junction is a PN junction. The curve  $C^{-2} = f(E)$  of the differential capacitance of the space charge region is not linear. It reflects an ionization of the deep level of the semiconductor. The elaborate active sensor detects mercury (II) by formation of the Hg-IC complex. The detection limit is 5 nM. The sensor interface is governed by the phenomena of mass transport and charge transfer. This sensor can be used for routine control of certain dyes. In perspective, the detection phase must be accompanied by depollution by filter development.

**Keywords:** Electrochemical sensor, indigo carmine, silicon, interface

### 1. Introduction

Ces dernières décennies, la pollution par les éléments traces métalliques est en forte augmentation à cause des activités anthropogéniques [1,2]. Les méthodes d'analyse classique pour les pré-concentrer sont de plus en plus précises. Elles deviennent par ailleurs de plus en plus chères [3-5], rendant leur acquisition incertaine par de nombreuses structures chargées du contrôle régulier de la qualité de l'environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques). Pour un contrôle régulier de la qualité du cadre de vie, air, eau et terre il faut une mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives. Dans cette optique, Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection [6]. La performance de ces biocapteurs est influencée par les processus aux interfaces [7]. Connaître les



phénomènes à l'interface est donc essentiel pour chaque capteur électrochimique élaboré [7]. Dans cette étude les phénomènes à l'interface des capteurs électrochimiques élaborés avec la pâte de silicium et pâte de composite silicium-carbone à pH = 10 sont étudiés et comparés.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Appareillage

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat Palm sens (d'Ecochemie Nertherlands) contrôlé par le logiciel pstrace et piloté par ordinateur. Les méthodes analytiques sont la voltamétrie cyclique et la voltamétrie à impulsion différentielle. L'électrode à pâte de silicium ou de composite silicium-carbone est utilisée comme électrode de travail (W). L'électrode Ag/AgCl/KCl sat est utilisée comme électrode de référence (R) et le platine comme contre électrode (C). Le pH des solutions d'indigo carmine est mesuré avec un pH-mètre Hanna. Les courbes sont tracées avec le logiciel origine pro 8 et Excel. Le corps de l'électrode de travail est fait d'un tube en verre de diamètre 3 mm, ouvert sur les deux côtés dans lequel est insérée une tige métallique qui sert de contact, le tube est bourré chaque fois par la pâte de silicium. Elle est nettoyée chaque fois que c'est nécessaire par polissage manuelle sur un papier propre et lisse. Les électrodes sont immergées dans les solutions d'indigo carmine d'Aldrich company inc préparées avec de l'eau distillée. Le silicium dopé p est de PHOTOWATT SA. Tous les réactifs sont d'une pureté analytique.

### 2.2 Élaboration des électrodes de travail.

#### 2.2.1 Elaboration de l'électrode à pâte de silicium

L'électrode à pâte de silicium est de la poudre de silicium dopé p (de PHOTOWATT SA) obtenue par pulvérisation et par tamisation du silicium polycristallin. La poudre obtenue est mélangée à l'huile de paraffine et pilée dans un mortier. L'ensemble est inséré dans le corps de l'électrode cylindrique de diamètre  $d = 3$  mm et est relié à une tige métallique qui permet le contact électrique avec le potentiostat.

#### 2.2.2. Elaboration de l'électrode à pâte de composite silicium-carbone

L'électrode composite est obtenue en mélangeant le carbone et le silicium à la proportion de 10% de la masse de carbone. A ce mélange est ajoutée l'huile de paraffine (0,3mL par gramme de carbone). Le mélange est pilé dans un mortier pour rendre la pâte homogène.

#### 2.2.3. Procédure de détection

Cette procédure de détection se fait en trois étapes [8] :

**Première étape** : l'électrode à pâte de silicium-carbone est plongée dans une solution aqueuse alcaline d'indigo carmine (pH = 10). Le courant de pic d'oxydation de l'indigo carmine est mesuré par voltamétrie à impulsion différentielle. Le courant résultant de la réponse de l'indigo carmine (IC) est noté  $I_1$ .

**Deuxième étape** : Ensuite on ajoute une quantité mesurée d'ions mercure à la solution précédente et on laisse incuber pendant 10 min. On mesure le courant  $I_2$ . Le courant  $I_2$  est faible que le courant  $I_1$ . La cause de cette diminution est la formation du complexe Hg-IC non électroactif. On refait l'expérience et l'on note chaque fois la valeur du courant de pic.

**Troisième étape** : Le pourcentage de réduction du pic (%I) de courant est calculé à partir de la relation.

$$\% I = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \quad (1)$$

## 3. Résultats et discussions

L'étude du comportement électrochimique est un puissant moyen utilisé par l'analyste pour étudier les matériaux. Il permet d'avoir des informations sur la réactivité des matériaux. Cette technique est utile pour savoir si le matériau d'électrode est actif ou non en électrochimie. Il donne aussi des informations sur la nature des phénomènes de transports et de transfert de charges qui ont lieu à l'interface.

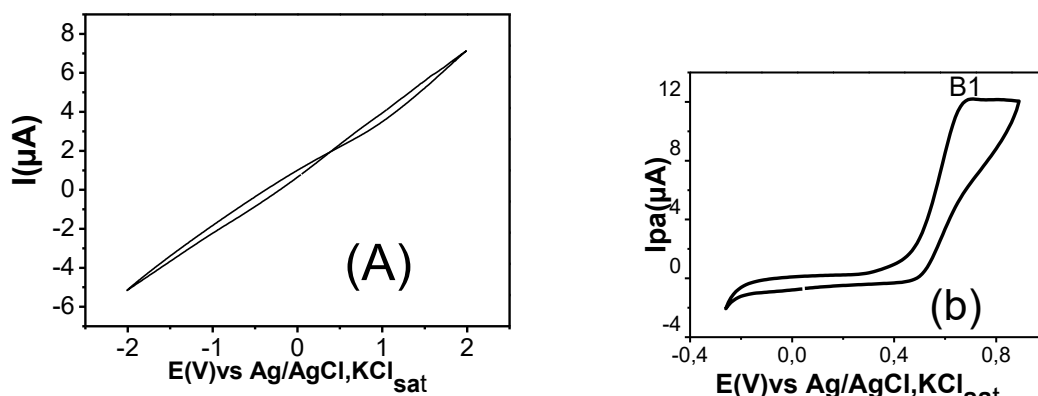
L'interface semi-conducteur /électrolyte est communément appelé jonction. Ainsi lorsqu'on met les deux phases solide et liquide en contact. Il s'instaure un équilibre entre les phases qui se traduit par un ajustement des niveaux de Fermi [9] des matériaux en présence. Au niveau de l'électrolyte il y a deux états : l'état oxydant et l'état réducteur. L'espèce oxydante est représentée par un niveau vacant  $E_{ox}$  qui possède un caractère accepteur d'électron. L'espèce réductrice est représentée par un niveau d'énergie plein  $E_{red}$  qui possède un caractère donneur d'électrons. L'espèce réductrice est dite de type N et l'espèce oxydante est de type P [10].

### 3.1. Etude du comportement électrochimique de l'indigo carmine sur les électrodes

La figure 1 présente les voltamogrammes du comportement électrochimique de l'indigo carmine obtenus sur les deux électrodes utilisées. La figure (a) est celle sur la pâte de silicium et (b) sur l'électrode de composite silicium carbone. La figure (a) a une structure de deux anneaux accolés. Il n'y a pas de pics malgré l'existence de faible courant. Ce courant est issu de la réaction d'oxydation qui a lieu sur la surface de l'électrode. La réaction d'oxydation n'est pas achevée. Les électrons qui sont libérés dans la double couche électrochimique sont captés par les trous en surface. Il s'agit du phénomène de recombinaison dont est sujet le semi-conducteur de type P.

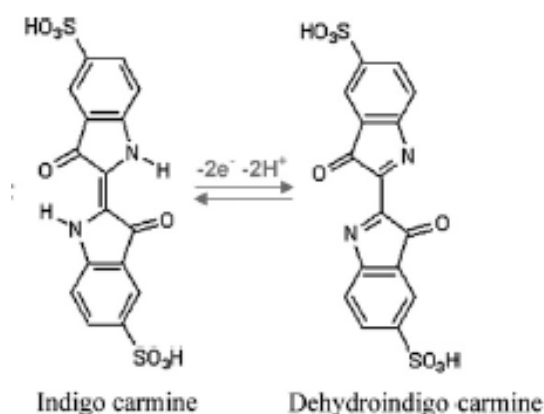
Le matériau pâte de silicium n'est donc pas actif en contact avec l'indigo carmine. Il ne peut pas par ailleurs être utilisé en voltamétrie à impulsion différentielle pour détecter le mercure (II). Le courant à l'interface de cette électrode est capacitif. L'électrode semi-conductrice est en contact avec l'indigo carmine, un réducteur. La jonction est de type PN.

La figure 1 (b) est le voltamogramme de l'indigo carmine en contact avec l'électrode à pâte de silicium-carbone. La figure montre l'existence d'un pic anodique.



**Figure 1 : Voltamogramme de l'indigo carmine à pH=10, (a) sur EPSi, (b) sur EPC-Si**  
**Edep = -1,1 V ; A = 0,07 cm<sup>2</sup>.**

Il s'agit du pic de l'oxydation de l'indigo carmine en dehydroindigo carmine [8,11-13]. L'équation bilan de la réaction redox obtenue sur l'électrode de travail à pâte de silicium-carbone est proposée par Fanjul-Bolado sur la figure 2.



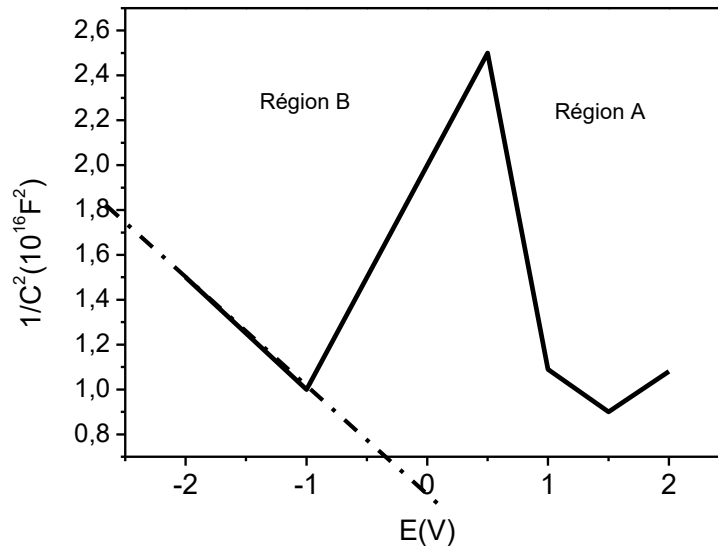
**Figure 2 : Mécanisme de la réaction redox de l'indigo carmine en dehydroindigo carmine [13]**

Le dehydroindigo carmine dispose sur sa structure des groupements carbonyle et imine complexants les cations métalliques notamment le mercure. Il s'adsorbe à la surface de l'électrode de travail pour former la couche sensible, élément important des capteurs électrochimiques.

### 3.2. Etude des phénomènes à l'interface des électrodes de travail en contact avec l'indigo carmine.

#### 3.2.1. Processus à l'interface de l'électrode à pâte de silicium

Le courant à l'interface de l'électrode à pâte de silicium/solution alcaline d'indigo carmine (IC) est capacitif. L'étude de ce courant requiert la recherche de la capacité différentielle de la zone de charge d'espace.



**Figure 3 : Tracé de  $C^{-2} = f(E)$  à 50 Hz pour l'électrode à pâte de p-Silicium,  $10^{-3}$  mol/L de IC à pH = 10**

La symétrie axiale du voltamogramme permet d'accéder aux valeurs de la capacité différentielle à l'aide de la formule.

$$C = \frac{I}{E \omega} \quad (2)$$

Les valeurs obtenues sont utilisées pour construire la courbe de l'inverse du carré de la capacité différentielle en fonction du potentielle. Cette courbe porte le nom courbe de Mott-Schottky [14,15]. Cette courbe  $C^{-2} = f(E)$  est présentée sur la figure 3. Cette courbe n'est pas linéaire, elle a une forme Gaussienne. Elle présente un "décrochement" qui correspond à un maximum de  $C = f(E)$ . Elle est généralement appelée le coude de  $C^{-2}$  du semiconducteur [16].

Le coude de  $C^{-2}$  obtenue sur la figure peut être divisé en deux régions :

-La première région est délimitée par  $E < 0,5 V$  : c'est la région B du coude

Le coude est marqué aux potentiels cathodiques cela est dû aux états de surface. Les états de surface sont des états électroniques du semi-conducteur. On entend généralement par états de surface, des niveaux énergétiques du solide situés à l'intérieur de la bande interdite et localisés à la surface. Ils sont d'origine diverses (liaisons pendantes ou atomes étrangers à la surface). Ils sont en équilibre avec le semi-conducteur et peuvent avoir un caractère donneur ou accepteur [16]. C'est le cas des états de surfaces dus à l'oxydation progressive du silicium. L'existence des états de surface modifie la réponse capacité-tension de l'interface en fonction de la fréquence du signal. Pour ce travail, le signal excitateur est de basse fréquence. Le niveau de Fermi du semi-conducteur passe à travers le niveau énergétique des états de surface. La conséquence est l'apparition d'une capacité supplémentaire due aux états de surface en parallèle avec la capacité de charge d'espace. La charge électrique, accumulée dans l'électrode semi-conductrice, se répartit entre la région de charge d'espace et les états en surface. La capacité différentielle à l'interface devient [16] :

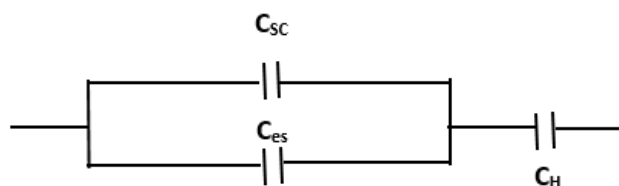
$$\frac{1}{C_{SC/el}} = \frac{1}{C_{SC} + C_{es}} + \frac{1}{C_H} \quad (3)$$

Avec

$C_{sc}$  la capacité différentielle du semi-conducteur,

$C_{es}$  : la capacité de l'état de surface et

$C_H$  : la capacité de Helmholtz. Le circuit électrique équivalent est présenté sur la figure 4.



**Figure 4 : circuit électrique équivalent de la région B du coude C<sup>-2</sup>.**

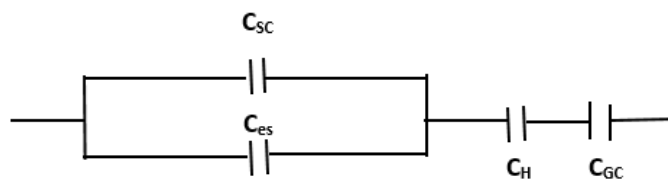
Où :

$C_{sc}$  est la capacité différentielle de la charge d'espace,

$C_{es}$  est la capacité différentielle des états de surface et  $C_H$  est la capacité d'Helmholtz.

- La seconde partie de la courbe est obtenue pour  $E > 0,5 V$ , c'est la région A du coude. Le coude se trouve aux potentiels anodiques, région dominée par le déplacement de l'équilibre d'hydratation. Ce déplacement de l'équilibre d'hydratation conduit à une zone chargée en ions hydratés : c'est la zone de Gouy-Chapman. Cette zone est représentée par une capacité différentielle  $C_{GC}$ .

Le schéma du circuit électrique global à l'interface du capteur pâte de silicium/solution alcaline d'indigo carmine au niveau de la région A est représenté sur la figure 5.



**Figure 5 : circuit électrique du capteur pâte de silicium en contact avec l'indigo carmine : région A.**

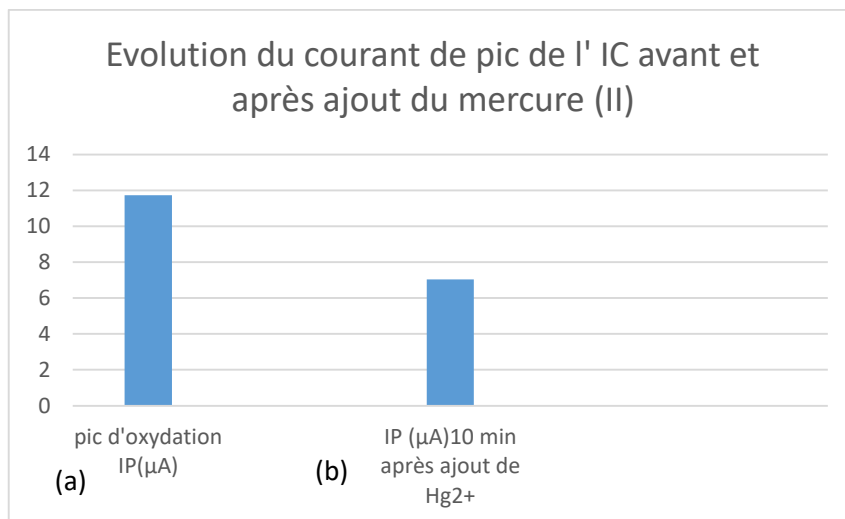
Le potentiel de surface  $V_s$  pour lequel la courbure des bandes a lieu dans la jonction est obtenue en traçant la droite passant par le pied du coude inférieur comme présenté sur la figure 3. Cette courbe rencontre l'axe des potentiels. Au potentiel  $V_s$  où  $C^{-2} = 0$ .

Le potentiel de surface  $V_s = -0,4 V$ . La valeur de  $V_s$  négative suggère que nous ne sommes plus à la surface. Nous sommes entre le niveau peu profond et le niveau profond et dans ce cas la courbure des bandes est orientée vers le bas [16]. Le semi-conducteur est en régime d'accumulation.

### 3.2.2 Processus à l'interface de l'électrode à pâte de composite silicium-carbone en contact avec l'indigo carmine

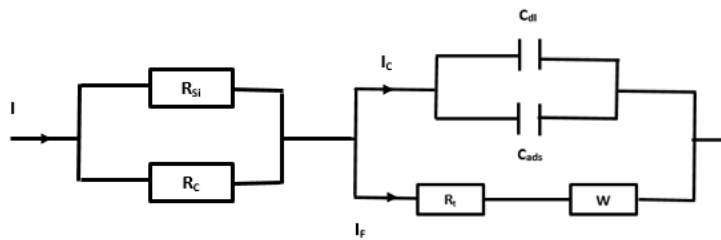
L'existence d'un pic d'oxydation anodique en voltamétrie cyclique traduit que le matériau composite est actif en électrochimie [11-13]. Le matériau polycristallins qu'est l'électrode de travail est donc conducteur. Les grains de graphite et de silicium liés par l'huile de paraffine dont on rendu compacte sur du papier propre et lisse donne naissance un nouveau matériau conducteur et sélectif.

Ce matériau composite est donc utilisé en voltamétrie à impulsion différentielle pour détecter le mercure par complexation. Le résultat est présenté en sur la figure 5. Le courant d'oxydation de l'indigo carmine diminue 10 min après l'ajout du mercure. Cette diminution du courant de pic d'environ 60% après l'ajout du mercure (II) est due à la formation du complexe  $Hg-IC$  qui est prépondérant devant  $Hg_2-IC$  [11, 12,17]. L'histogramme de la figure 6 présente la diminution du pic d'oxydation obtenue en voltamétrie à impulsion différentielle.



**Figure 6 : Evolution du courant de pic (a) avant et (b) après ajout du mercure (II) de concentration 100 ppb en voltamétrie à impulsion différentielle temps de pulsation 0,07 s ; E de pulsation 0,1 V, vitesse de balayage 0,03 V/s, temps de réaction 10 min.**

Cette détection du mercure (II) par complexation est influencée par le pH, les ions étrangers [17] et la nature du matériau d'électrode [18]. La limite de détection de ce capteur est 5 nM. L'interface du capteur est gouvernée par les courants faradiques et capacitifs [19]. La réaction d'oxydation de l'indigo carmine est un courant faradique. La diminution du pic de courant suite à l'ajout du mercure (II) conduit à un courant capacitif. Les phénomènes à l'interface déjà étudiés conformément à la loi de Cottrell [19,20] sont traduits par le circuit à l'interface présentés sur la figure 7.



**Figure 7 : Montage électrique équivalent du capteur électrochimique de mercure (II)**

Où

$R_{Si}$  est la résistance interne du silicium,

$R_c$ , est la résistance interne du carbone,

$C_{dl}$  est la capacité de double couche électrochimique,

$C_{ads}$  est la capacité d'adsorption,

$R_t$  est la résistance de transfert de charge,

$W$  est l'impédance de Warburg,

$I_c$  est le courant capacitif et  $I_F$  le courant de faradique.

#### 4. Conclusion

Le résultat du comportement électrochimique de l'indigo carmine obtenu montre qu'il est influencé par la nature du matériau utilisé. L'électrode à pâte de silicium n'a pas montré d'activité électrochimique à l'interface à cause de la surface spécifique du matériau constitué de trous qui favorisent les phénomènes de recombinaison. L'étude de l'inverse du carré de la capacité différentielle en fonction du

potentiel E a donné une courbe différente de celle obtenue par de Mott-Schottky. L'autre électrode par contre est active en électrochimie. Son interface est gouvernée par le courant faradique et le courant capacitif qui occasionnent des phénomènes de transport de matière et de transfert de charges à son interface. Sa sensibilité de 5 nM est proche de la limite de mercure (II) autorisée en eau de boisson par l'OMS. Ce capteur élaboré peut être utilisée pour le contrôle de routine de certaines matrices. Il sera plus efficace si à la phase de détection est associé un filtre qui n'a pas de conséquence négative sur l'environnement.

## 5. Remerciements

Cette recherche a été financé par le PASRES (Programme d'Appui Stratégique à la Recherche Scientifique) à travers le projet « Détection de traces de métaux lourds par des électrodes à pâte de carbone modifiées par des polymères conducteurs : Application dans la zone d'exploitation minière de la région du sud Bandama » (Projet numéro 37).

## 6. Bibliographie

- [1] . Gendron, A ; Burelle, S., État de situation des rejets anthropiques de mercure dans l'environnement au Québec, ing.M.Sc. Service des matières résiduelles, Québec, (2007) 41 p.
- [2] . Rytuba J.J., Geogenic and mining sources of mercury to the environment Mercury : Sources, Measurements, Cycles and Effects, Vol. 34, (2005) 21 - 41
- [3] . Bruzzoniti MC, De Carlo RM and Sarzanini C, Le rôle stimulant de la chromatographie dans les problèmes environnementaux, Chromatographia, Vol. 73, N°1 (2011) 15- 28
- [4] . Zhang R, . Chen W, Points quantiques de carbone dopé à l'azote : synthèse facile et application comme sonde fluorescente éteinte pour la détection des ions Hg 2+, Biocapteurs et bioélectronique, Vol. 55, (2014) 83 - 90
- [5] . Almeida I.L.S, Oliveira M.D.R, Silva J.B.B and Coelho N.M.M., Suitable extraction of soils and Sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique, Microchemical Journal, Vol. 124,(2016) 326 - 330
- [6] . Marc, Les capteurs.doc, CPGE Brizeux/PSI, 2008, P1
- [7] . Esling C, Bunge H.J, Texture et anisotropie des matériaux polycristallins Définitions et techniques expérimentales. Editions T.I. Paris;1-29, (2012)
- [8] . Coulibaly M., . Muresan, LM, detection of cu(II) using its reaction with indigo carmine and differential pulse voltammetry Studia ubb chemia, LVII, 3, p. 65 – 72,( 2012) .
- [9] .Trokourey A., Aka B et Diaco T, Influence Du Dopage Sur Le Potentiel De Bandes Plates Du Semiconducteur Inp-N En Milieu Acide Sulfurique 0,5 M ; *Phys. Chem. News* 3 ,26-35, (2001)
- [10]. Gerisher H, physical chemistry,Vol.IXA, H Eryling, D.Henderson W.jost, Editeur, ch.5, Academic Press, New York, (1970).
- [11] . Zaroni TB, Cardoso AA, Zaroni MVB and Ferreira AAP, Exploratory study on sequestration of some essential metals by indigo carmine food dye, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.46 n.4, 723-730, (2010)
- [12] . N'dri SR , Coulibaly M., Yao NA., Voltametric Characterization of Composite Silicon-Carbon Electrode in Presence of Indigo Carmine, Int.J.Sci.Res, Vol. 5, N°5 (2016) 1934 – 1939
- [13]. Bolado PF, Santos DHP, Ardisana JL , Pernia AM, Garcia A. C., Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes *Electrochimica Acta*53 ,3635-3642, (2008)
- [14]. Mott N.F., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 171, 27-38 (1939)
- [15] . Schottky W., Z. Phys., (a): 113, 367-414 (1939); (b): 118, 539-92 (1942)
- [16] .Jean-Pierre Bigot, L'interface semi-conducteur/solution. Cas des semi-conducteurs à densité d'impuretés ionisables élevée. Application à l'oxyde de nickel lithiné LixNi1-xO, thèse de doctorat , Université des sciences et techniques de Languedoc Académiede Montpellier, 10 juin 1987.
- [17] . R.S. N'dri, M.Coulibaly, A.N. Yao, D. Bamba, E.G. Zoro ; An Electrochemical Method for the Determination of Trace Mercury (II) by Formation of Complexes With Indigo Carmine Food Dye and Its Analytical Application *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 5342 – 5350,(2016)
- [18] . C. Despas, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I : France, (1998).
- [19] . F. Maquere , C. Frappart, Chronoampérométrie et transport de matière par diffusion,bulletin de l'union des physiciens :vol. 96, ( février 2002).
- [20] . S.R.N'dri, M.Coulibaly, N.A.Yao, K.A.Diby, Bamba D et Zoro G.E ,Comparaison des processus à l'interface des capteurs électrochimiques pâte de carbone et pâte de composite silicium-carbone en milieu alcalin, Rev. Ivoir. Sci. Technol. 36(2), pp104-118.

## Elimination de la rhodamine B en solution aqueuse par les boues d'alun

Kouassi N'guessan Louis Bérenger<sup>1\*</sup>, N'goran Koffi Pierre Dit Adama<sup>1</sup>, Ahbeauriet Ahmed Ouattara<sup>2</sup> Donourou Diabaté<sup>3</sup>, Trokourey Albert<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Département de Mathématique Physique Chimie, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo Gon Coulibaly, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Département de Sciences et Techniques, UFR Sciences Médicales, Université Alassane Ouattara, BP V18 Bouaké 01

<sup>3</sup>Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan, Côte d'Ivoire

\*auteur correspondant : kberenger2015@gmail.com

**Groupe thématique 5 : Eau, Energies, Environnement et Mines**

### Résumé

Les boues d'alun générées après le processus de purification des eaux de surface sont considérées comme des déchets nuisibles pour l'environnement [1 ; 2]. Cependant, peu de données sont disponibles sur la valorisation de ces boues [3 ; 4]. L'objectif général de cette étude est de valoriser les boues d'alun dans l'élimination des polluants organiques tel que la rhodamine B. La démarche utilisée a consisté à caractériser les boues d'alun, puis étudier l'effet du pH sur l'adsorption de la rhodamine B par la boue d'alun. Les résultats ont montré que la boue d'alun possède une structure poreuse. Les oxydes SiO<sub>2</sub> (50,8 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36,57 %) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,32 %) ont été les plus abondants. Le pourcentage maximal (94,21 %) d'absorption de la rhodamine B a été obtenu à pH 2,53. La quantité maximale de la rhodamine B adsorbée a été de 10,38 mg/g. La boue d'alun a éliminé avec succès la rhodamine B en solution aqueuse. Des études ultérieures portant sur l'influence de la température et de la masse sur l'adsorption de la rhodamine B achèveront ce travail.

**Mots clés :** Boue d'alun, rhodamine B, adsorption

### Removal of rhodamine B from aqueous solution using alum sludge

#### Abstract

Alum sludge generated after the surface water purification process has been regarded as an environmentally burdensome waste [1 ; 2]. However, there is little data available on the sustainable reuse of these sludges [3 ; 4]. The objective of the present work was to investigate rhodamine B removal through the adsorption phenomena by the alum sludge. The approach consisted firstly to characterize the alum sludge. Secondly, to investigate the effect of pH on rhodamine B adsorption by alum sludge. The results showed that the alum sludge has a porous structure. The oxides such as SiO<sub>2</sub> (50.8 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36.57 %), and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.32 %) were found to be the most abundant. The optimum pH value was found to be 2.53, with adsorption percentage of 94.21 %. The maximum adsorption capacity of rhodamine B was 10.38 mg/g. The alum sludge successfully removed rhodamine B from aqueous solution. Further studies including the effect of temperature and alum sludge mass on rhodamine B adsorption will be investigated.

**Keywords :** Alum sludge, rhodamine B, adsorption

## 1. Introduction

La forte augmentation de la population mondiale entraîne une demande croissante en eau potable. La production d'eau potable est accompagnée de la génération de résidus du traitement de l'eau dont la boue d'alun [1 ; 2]. La production de ces résidus reste une préoccupation majeure en ce qui concerne leur élimination et leur impact environnemental. Ainsi, des méthodes d'élimination de ces résidus à savoir le rejet dans l'environnement naturel, dans les égouts, dans les lagunes ou une mise en décharge ont été envisagées. Cependant ces pratiques peuvent avoir des conséquences négatives sur l'environnement. Il est donc capital d'envisager d'autres voies de valorisation de ces boues d'alun. Ainsi, plusieurs chercheurs se sont orientés vers l'utilisation des boues d'alun en tant qu'absorbants. Ces boues ont été largement utilisées pour éliminer les éléments trace métalliques des eaux [3], pour la purification des gaz par adsorption du sulfure d'hydrogène [4], puis pour éliminer le phosphore des eaux [5]. Cependant, les études portant sur le traitement des effluents industriels contaminés par les polluants organiques tels que les colorants sont limitées.

Avec le développement de l'industrie textile ces dernières décennies, d'importantes quantités d'eaux usées contenant des colorants sont générées dans l'environnement sans aucun traitement préalable [6]. Ce qui représente une menace énorme pour le milieu aquatique et la santé de l'Homme. En effet, les colorants sont non biodégradables, toxiques et cancérigènes [6 ; 7]. La présence des colorants dans les eaux, même à de très faibles concentrations réduit la pénétration de la lumière et impacte négativement la photosynthèse des plantes affectant leur croissance et l'ensemble de la vie aquatique [8]. Parmi les colorants rejetés dans l'environnement, figure la rhodamine B. La rhodamine B est constamment utilisée dans plusieurs domaines incluant les industries textiles, alimentaires, pharmaceutiques et de papeteries [9]. Une contamination de l'Homme par la rhodamine B peut entraîner des irritations respiratoires, des cancers de peau et des troubles neurologiques [10]. L'élimination de la rhodamine B des eaux usées s'avère donc nécessaire. Ainsi, plusieurs méthodes et techniques de dépollution des eaux telles que la filtration, les procédés d'électrocoagulation, l'oxydation et l'adsorption ont été développées dans la littérature [11-14]. L'une des techniques la plus utilisée jusqu'à ce jour reste l'adsorption en raison de sa simplicité et son faible coût. Les adsorbants fréquemment utilisés pour éliminer la rhodamine B sont les oxydes métalliques [15], le chitosane [16], les oxydes graphène [17] et les charbons activés [12]. Cependant, peu d'études ont porté sur l'utilisation des boues d'alun pour traiter les eaux contaminées par la rhodamine B. L'objectif général de cette étude est de valoriser les boues d'alun dans l'élimination de la rhodamine B. Plus spécifiquement, il s'agira de : (i) caractériser les boues d'alun, (ii) étudier l'effet des paramètres tels que le temps de contact, le pH et la concentration initiale en rhodamine B, sur la fixation de la rhodamine B en solution aqueuse.



## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matière première

Les boues d'alun ont été prélevées à la station d'épuration de la ville de Sinématiali, au nord de la Côte d'Ivoire. Cette station est la plus grande du nord de la Côte d'Ivoire. Les échantillons ont été séchés à 105°C pendant 24 heures dans une étuve.

### 2.2. Méthodes d'analyse

#### 2.1. Caractérisation des boues d'alun

La méthode de spectrométrie d'émission de plasma (ICP-AES) a été utilisée pour déterminer la composition chimique des boues d'alun à l'aide de l'instrument Anton Paar. Le pH au point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) des boues d'alun a été déterminé. La morphologie des boues d'alun a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### 2.2. Tests d'adsorption

##### Cinétique d'adsorption

A 100 mL de solution de rhodamine B de concentration 10 mg/L est ajouté 1g de boue d'alun. Le mélange est agité à 250 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique. A des intervalles de temps régulier (5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min ,60 min, 90 min, 120 min, 150 min et 180 min) un volume 5 mL de la suspension est prélevé et centrifugé à 5000 tours/min pendant 10 min. Le surnageant est dosé au spectrophotomètre.

##### Effet de la concentration en rhodamine B

Les expériences d'isothermes ont été étudiées en faisant varier les concentrations initiales en rhodamine B de 10 à 100 mg/L. Une masse de boue d'alun de 0,2 g a été ajoutée dans chaque solution. Les suspensions ont été agitées en continu pendant le temps d'équilibre.

##### Effet du pH

L'effet du pH a été étudié en fixant la concentration de la rhodamine B à 10 mg/L et la masse de la boue à 0.2 g, puis en faisant varier le pH de 2 à 11. Les suspensions ont été agitées en continu pendant le temps d'équilibre. La quantité de rhodamine B adsorbée par la boue à l'instant est déterminée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$q_t$  (mg/g): capacité de rétention de la rhodamine B par unité de masse de charbon à l'instant t ;

$C_e$  (mg/L) : concentration de la rhodamine B à l'instant t dans la phase aqueuse ;

$C_0$  (mg/L) : concentration initiale de la rhodamine B dans la phase aqueuse ;

$V$  (L) : volume de la solution initiale en de la rhodamine B;

$m$  (g): masse de la boue

Le taux d'adsorption (%) de la rhodamine B est déterminé par la relation suivante :

$$\% \text{ ADS} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (2)$$

Avec : % ADS : pourcentage d'adsorption de la rhodamine B ;

$C_e$  (mg/L) : concentration de la rhodamine B à l'équilibre dans la phase aqueuse ;  $C_0$  (mg/L) : concentration initiale en rhodamine B dans la phase aqueuse

### 3. Résultats et discussion

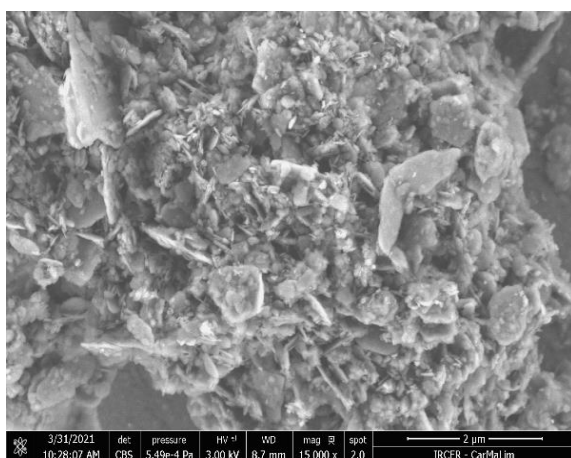
#### 3.1. Composition chimique, morphologie et pH au point de charge nulle (pHpzc) des boues d'alun

Les résultats de la composition chimique sont donnés par le tableau I. Les résultats montrent que les boues d'alun sont principalement composées de  $\text{SiO}_2$  (50,80 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36,57 %) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10,32 %). La présence de la silice  $\text{SiO}_2$  et de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indique une structure aluminosilicate de la boue. Les proportions dominantes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont en accord avec plusieurs études [1 ; 3 ; 5]. Les oxydes de silicium, d'aluminium et de fer présents dans les boues seraient des sites d'adsorption de la rhodamine B.

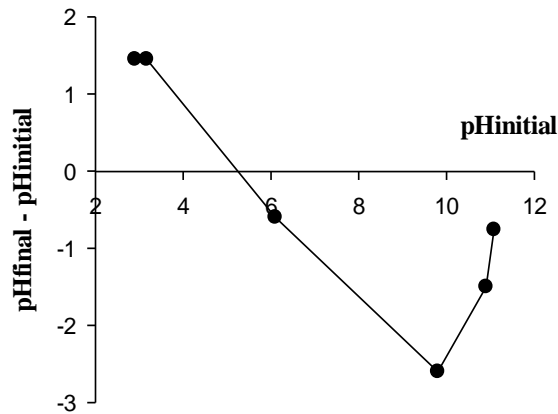
**Tableau I** : Composition chimique des boues d'alun

	Pourcentage (%)
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	50,80
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	36,57
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	10,32
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	1,04
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	0,13
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	1,14

L'image MEB (figure 1) montre que les boues d'alun possèdent une structure poreuse. La figure 2 montre que la boue d'alun présente un pHpzc de 5,2, indiquant un caractère acide.



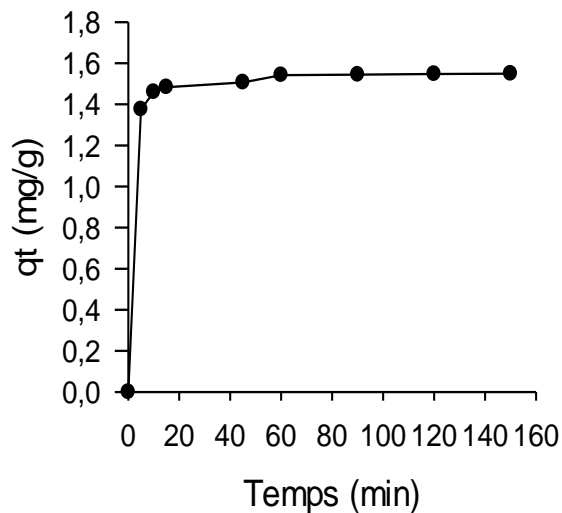
**Figure 1** : Image MEB des boues d'alun



**Figure 2 :** pH au point de charge nulle (pHpzc) des boues d'alun

### 3.2. Influence du temps de temps sur l'adsorption de la rhodamine B

Les résultats de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la rhodamine sont donnés par la figure 3. La quantité maximale adsorbée est obtenue au bout de 60 min indiquant la saturation des sites accessibles situés à l'interface solide-liquide.

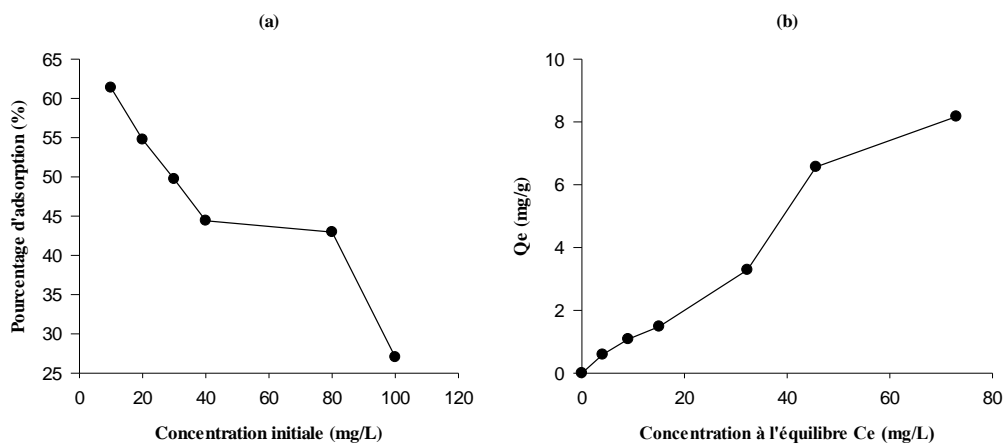


**Figure 3 :** Quantité (mg/g) de la rhodamine B adsorbée au cours du temps

### 3.3. Influence de la concentration et isotherme d'adsorption de la rhodamine B

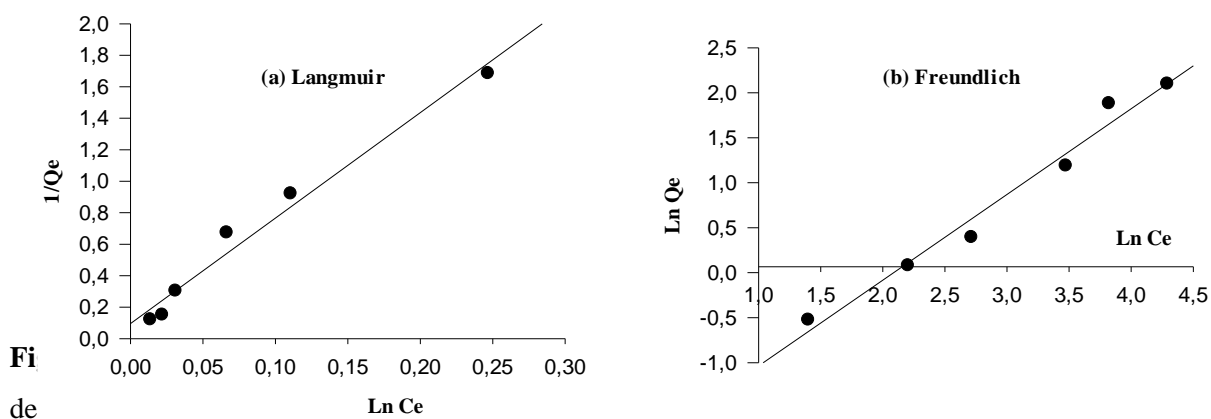
Les pourcentages d'élimination de la rhodamine B à différentes concentrations sont indiqués par la figure 4a. Les résultats indiquent que les pourcentages d'adsorption diminuent lorsque la concentration initiale en rhodamine B augmente. Cette diminution pourrait s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption des boues d'alun.

L'isotherme d'adsorption de la rhodamine B est donnée par la figure 3b. Les quantités adsorbées de la rhodamine B augmente avec la concentration à l'équilibre, indiquant une forte capacité d'adsorption Des boues d'alun vis-à-vis de la rhodamine B.



**Figure 4** : Influence de la concentration (a) et isotherme d'adsorption (b)

Les linéarisations des différentes isothermes avec les modèles de Langmuir [19] et de Freundlich [20] sont données par la figure 5. Les valeurs des constantes de chaque modèle sont reportées dans le tableau III. Les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  obtenues montrent que l'adsorption de la rhodamine B est décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption de la rhodamine B sur les boues d'alun serait une chimisorption avec formation d'une monocouche.



**Tableau III** : Constantes relatives aux modèles de Langmuir et de Freundlich

Langmuir				Freundlich		
Qmax (mg/g)	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
10,38	0,014	0,41	0,98	0,136	1,1	0,97

### 3.4. Influence du pH

Les pourcentages d'adsorption diminuent de 94,4 % à 59,9 % lorsque le pH augmente de 2,5 à 11,4. Le pourcentage maximal (94,4 %) a été obtenu à pH 2,5. Le  $pH_{pzc}$  des boues est de 5,2. En dessous cette valeur, l'adsorption de la rhodamine B serait due à ses formes cationique et zwitterionique [21 ; 22]. Tandis que, à  $pH > 5,2$ , les taux d'adsorption diminuent. Ceci s'expliquerait par la répulsion entre la charge négative de la surface des boues et le groupe carbonyle de la rhodamine B [21 ; 22].

### 4. Conclusion

Le présent travail avait pour objectif de valoriser les boues d'alun dans l'élimination de la rhodamine B. Les résultats ont montré que la boue d'alun possède une structure poreuse et est majoritairement constituée de la silice  $SiO_2$  et de l'alumine  $Al_2O_3$ . Les résultats de la MEB ont montré une structure poreuse des boues. Il ressort de la détermination du  $pH_{pzc}$  que les boues d'alun possèdent un caractère acide. Les résultats des tests d'adsorption ont montré que le pH, la concentration initiale en rhodamine et le temps de contact affectent considérablement l'adsorption de la rhodamine B. Le pourcentage maximal (94,21 %) d'absorption de la rhodamine B a été obtenu à pH 2,53. La quantité maximale de la rhodamine B adsorbée a été de 10,38 mg/g. La boue d'alun a éliminé avec succès la rhodamine B en solution aqueuse.

### 5. Références bibliographiques

- [1]. Wang, M. ; Guoshuai, L. et Xiuheng, W. *Chemosphere*. (2022) 291 ; 1232964.
- [2]. Maha, A. T. *Appl. Water Sci.* (2022) 12 ; 20.
- [3]. Jo, J.Y. ; Jeong-Hwan Choi, J.H. ; Yiu Fai Tsang, Y.F. et Baek, K. *Environ Pollut.* (2021) 277 ; 116747
- [4]. Ren, B. ; Nathalie Lyczko, N. ; Zhao et Nzihou, A. *Chemosphere*. (2020) 248 ; 126010
- [5]. Hou, Q., Meng, P., Pei, H., Hu, W. et Chen Y. *Mater Lett.* (2018) 229 : 31
- [6]. Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., Peng, X. et Turng, L.S. *ACS Omega*. (2020) 5 ; 5389
- [7]. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., Bachiri, A.E et Harfi, A.E. *Heliyon*. (2019) 5 ; e02711.
- [8]. Bulgariu, L., Escudero, L.B., Bello, O.S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegok, K.A.A., Alakhras, F., Kornaros, M. et Anastopoulos L. *J Mol Liq.* (2019) : 276 :728747
- [9]. Nazir, M.A., Bashir, M.S., Jamshaid, M., Anum, A., Najam, T., Shahzad, K., Imran, M., Shah, S.S.A et Rehman, A.U. *Surf Interfaces*. (2021) 25 : 101261.
- [10]. Ajiboye, T.O., Oyewo, O.A. et Onwudiwe, D.C. *Flat Chem.* (2021) 29 : 100277.
- [11]. Assemian, A.S., Kouassi, K.E., Drogui, P., Adouby, K. et Boa D. *Water Air Soil Pollut.* (2018) 229 : 184
- [12]. Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J. et Liu, Z. *Powder Technol.* (2020) 366 : 239
- [13]. Hevira, L., Zilfa, Rahmayeni, Ighalo, J.O., Aziz, H. et Zein, R. *J Ind Eng Chem* (2021) 97 : 188–199.
- [14]. Nigiz, F.U. *Res Chem Intermed* (2019) 45 : 3739

- [15]. Chen, P., Cai, Y., Wang, J., Wang, K., Tao, Y., Xue, J. et Wang, H. Powder Technol (2018). 326 : 272
- [16]. Gharbani, P. et Mehrizad, A Carbohydr Polym (2022). 277 : 118860.
- [17]. Sahara, J., Naeema, A., Farooqa, M., Zareena, S. et Rahman, A.U. Desalination Water Treat (2019) 164 : 228
- [18]. Foroughi, M., Chavoshi, S., Bagheri, M., Yetilmezsoy, K. et Samadi, M.T. J Mater Cycles Waste Manag. (2018) 20 : 1999
- [19]. Langmuir I. J Am Chem Soc (1906) 40 : 1361
- [20]. Freundlich, H.M.F. Z PhysChem-Frankfurt. (1906) 57A : 385
- [21]. Kausar, A., Shahzad, R., Asim, S., BiBi, S., Iqbal, J., Muhammad, N., Sillanpaa, M. et Din, I.U J Mol Liq. (2021) 328 : 115165
- [22]. Wu, J., Yang, J., Huang, G., Xu, C. et Lin, B. J Clean Prod. (2020) 251 : 119717.

# Élimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en présence d'un charbon actif imprégné en fer

Ladji MEITE<sup>1</sup>, Kouamé Gervais KONAN<sup>1</sup>, Nicolas CIMETIERE<sup>2</sup>, Sylvain GIRAUDET<sup>2</sup>

*1 Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Abidjan, Côte d'Ivoire*

*2 Université Rennes, ENSCR, UMR 6226 CNRS, ENSCR, 11 allée de Beaulieu, CS 508307, 35708 Rennes, France*

*Adresse Email: meiteladji.sge@univ-na.ci*

## Résumé :

La capacité du procédé photo-Fenton hétérogène à surmonter les problèmes du procédé photo-Fenton conventionnel, fait de cette technologie, un procédé d'épuration des eaux de choix [1]. Cependant, trouver un catalyseur hétérogène non toxique, moins coûteux et efficace reste un défi. La présente étude propose de synthétiser un catalyseur hybride, issu d'un résidu agricole et imprégné d'un métal. Ainsi, un charbon actif (surface spécifique : 328 m<sup>2</sup>/g) a été produit. Ce matériau a servi de support pour l'incorporation du fer [2,3]. La quantité de fer fixée était de 0,62 mg/g et la surface BET du catalyseur était de 538 m<sup>2</sup>/g. Des expériences photo-catalytiques ont été réalisées à pH 3 et 7 avec 20 µmol/L de ciprofloxacine. Le premier test, réalisé en phase homogène avec Fe<sup>2+</sup> et le second avec le catalyseur hybride. L'analyse de la ciprofloxacine sur un CLHP, conduit à 100% d'élimination à pH 7 en 25 et 30 minutes respectivement en phase hétérogène et homogène. A pH 3, une élimination de 100% a été observée après 45 et 20 minutes respectivement en phase hétérogène et homogène. Par conséquent, le procédé photo-Fenton hétérogène est applicable en milieu neutre. Néanmoins, une étude de recyclage du catalyseur hétérogène est envisagée.

**Mots Clés :** Résidu agricole ; Charbon actif ; catalyseur hétérogène ; photo-Fenton.

## Ciprofloxacin removal by the photo-Fenton process by iron impregnation of activated carbon

### Abstract

The ability of the heterogeneous photo-Fenton process to overcome the drawbacks of the conventional photo-Fenton process makes this technology a water treatment process of choice [1]. However, finding a non-toxic, less expensive and efficient heterogeneous catalyst remains a major challenge. In this work, an iron impregnated activated carbon hybrid catalyst has been synthesized, characterized. Thus, an activated carbon (specific surface : 328 m<sup>2</sup>/g) from an agricultural waste (palm shells) was produced and used as support for the incorporation of iron [2,3]. The amount of iron fixed was 0.62 mg/g of carbon and the BET surface area of the catalyst was 538 m<sup>2</sup>/g. Photo-catalytic tests were carried out at pH 3 and 7 with 20 µmol/L ciprofloxacin. The first test was performed in the homogeneous phase with Fe<sup>2+</sup> and the second with the hybrid catalyst. The analysis of ciprofloxacin HPLC/UV led to 100 % removal at pH 7 after 25 and 30 minutes with the heterogeneous and homogeneous catalysis system, respectively. At pH 3, 100 % removal was observed after 45 and 20 minutes for the heterogeneous and homogeneous catalysis, respectively. Therefore, the heterogeneous photo-Fenton process is applicable in neutral media. Nevertheless, a recycling study of the heterogeneous catalyst is envisaged.

**Keywords :** Agricultural waste ; activated carbon ; heterogeneous catalyst ; photo-Fenton.

## 1. Introduction

Les antibiotiques font partie des produits pharmaceutiques couramment utilisés en médecine humaine et vétérinaire. Une grande partie (40-90 %) de ces substances pharmaceutiques consommés sont excrétés par l'organisme humain ou animal sous forme inchangée ou de métabolite dans les écosystèmes aquatiques [4]. Le problème est que les antibiotiques sont conçus pour lutter contre les infections dues aux micro-organismes en agissant comme des substances bactéricides (entraînant la mort des micro-organismes) ou comme des substances bactériostatiques (inhibant ainsi la croissance des micro-organismes). Par conséquent, l'exposition en continu des organismes aquatiques à de faible concentration d'antibiotique peut entraîner une résistance bactérienne conduisant à l'inefficacité des antibiotiques lorsqu'ils seront utilisés pour lutter contre ces micro-organismes. Au nombre des antibiotiques présents dans le milieu aquatique, la ciprofloxacine est une molécule de la famille des fluoroquinolones dont l'action est dirigée contre les bactéries gram-positives et gram-négatives. Elle interfère à cet effet, dans la synthèse des acides nucléiques [5]. Les technologies de traitement existantes pour l'élimination de la plupart des antibiotiques comprennent la biodégradation, l'adsorption, la séparation membranaire et les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces dernières années, les POA ont

été largement appliqués dans la dégradation des polluants organiques réfractaires en raison d'une meilleure capacité oxydante et d'une pollution secondaire moindre [6]. Les POA couramment appliqués comprennent l'oxydation photochimique, l'oxydation sonochimique, l'oxydation électrochimique, l'oxydation à l'ozone, l'oxydation au réactif de Fenton [7]. Les procédés photo-Fenton se sont avérés efficaces pour la dégradation de polluants organiques tels que la tétracycline, la ciprofloxacine, l'ofloxacine et la norfloxacine en raison de la génération d'espèce oxydante [8]. Les procédés photo-Fenton peuvent être définis comme des réactions homogènes (photo-Fenton classiques) ou hétérogène avec des catalyseurs solides [9], capables de produire des radicaux hydroxyles hautement oxydant [10]. Récemment, le procédé photo-Fenton en phase hétérogène a été appliqué eu égard à sa capacité à surmonter les inconvénients du procédé photo-Fenton en phase homogène. Divers types de catalyseurs tels que les oxydes de fer, les composites à base de fer et les semi-conducteurs ont été utilisés pour effectuer les réactions photo-Fenton [11]. Plus récemment, l'accent a été mis sur le charbon actif comme matériau de support pour la mise en œuvre des procédés photo-Fenton en phase hétérogènes. L'avantage de travailler avec des catalyseurs hétérogènes est qu'il n'y a pas de génération de boue d'hydroxydes ferriques à des valeurs de pH supérieures à 3. De plus, l'efficacité de traitement obtenue avec les catalyseurs hétérogènes est similaire, voire supérieure à celle rapportée pour les traitements des polluants avec des POA en phase homogène. Par conséquent, cette étude s'inscrit dans une nouvelle dynamique de recherche de matériaux alternatifs et économiquement viable de protection de l'environnement surtout pour les pays en voie de développement. L'objectif général de ce travail de recherche est d'éliminer la ciprofloxacine en milieu aqueux par un procédé photo-Fenton en phase hétérogène.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1 Fabrication du catalyseur hybride (Fe-CA)**

Le catalyseur hybride a été fabriqué à partir d'un charbon actif (CA) issu des coques de graine de palmiste [12] selon le protocole décrit par [13].

### **2.2 Expérience de photolyse et de photocatalyse**

Pour les essais de photolyse directe, photo-Fenton en phase homogène et hétérogène, 20  $\mu\text{mol/L}$  de solution de ciprofloxacine pour un volume de 12 L ont été irradiés par une lampe monochromatique ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) émettant un flux photonique de  $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### **2.3 Dosage de la ciprofloxacine et suivi de la minéralisation**

Le suivi des concentrations de la ciprofloxacine au cours de son élimination a été effectué à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance (CLHP) de marque Alliance PDA. Par ailleurs, un analyseur de carbone organique (COT) de type TOC-V CPN Shimadzu a été utilisé pour suivre la minéralisation des solutions de ciprofloxacine.

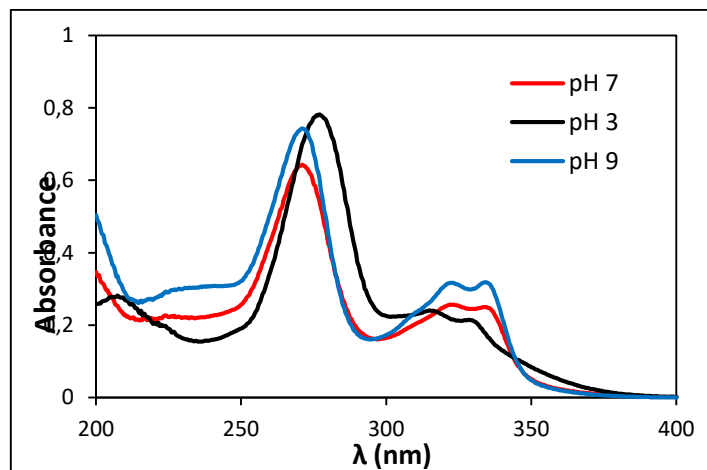
## **3. Résultats et discussion**

### **3.1 Etude de l'élimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-fenton**

#### **3.1.1 Spectre d'absorption de la ciprofloxacine**

L'étude des spectres d'absorption de la ciprofloxacine a permis d'observer les différences spectrales entre les formes ioniques de cet antibiotique. Elle a ainsi conduit aux calculs des coefficients d'absorption molaire. La figure 5 présente les spectres d'absorption de la ciprofloxacine réalisés aux pH 3,7 et 9.





**Figure 4:** Spectre d'absorption de la ciprofloxacine à 20 µmol/L

Un calcul des coefficients d'absorption molaire à différent pH a été réalisé pour la longueur d'onde de 254 nm (Tableau 4).

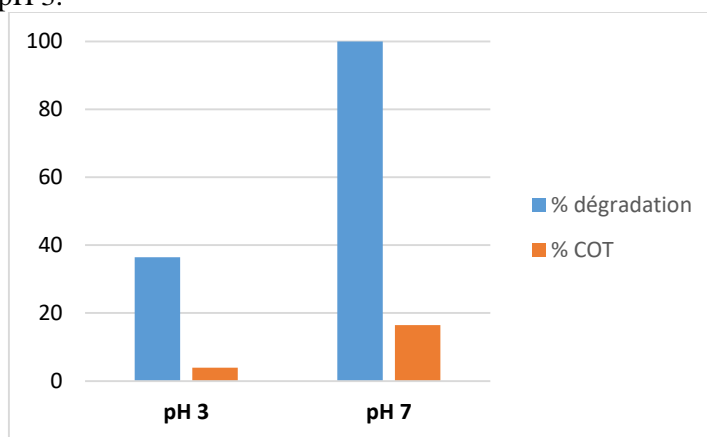
**Tableau 4:** Coefficients d'absorption molaire de la ciprofloxacine à différents pH

Paramètres	Ciprofloxacine		
	pH 3	pH 7	pH 9
$\epsilon_{254\text{nm}}$ (L/mol/cm)	2634	3140	4103

$\epsilon_{254\text{nm}}$  : coefficient d'absorption molaire à 254 nm

### 3.1.2 Cinétique de dégradation de la ciprofloxacine sous irradiation monochromatique à 254 nm

La figure 2 présente l'histogramme relatif aux résultats de la photolyse directe de la ciprofloxacine et de l'élimination du COT sous irradiation UV à 254 nm. L'analyse de cet histogramme montre que la molécule de ciprofloxacine est sensible aux radiations UV à 254 nm. Aussi, une efficacité d'élimination à pH 7 par rapport au pH 3. Cette efficacité de la photolyse directe de la ciprofloxacine à pH 7 par rapport au pH 3 pourrait s'expliquer par le fait que le coefficient d'absorption de la molécule à pH 7 est supérieur à celui du pH 3.



**Figure 2 :** Photolyse directe de la ciprofloxacine

### 3.1.3 Elimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en phase homogène

Le tableau 6 présente les résultats relatifs à l'élimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en phase homogène. Il est constaté une chute rapide de la concentration initiale de la ciprofloxacine quel que soient les conditions opératoires. Ainsi, à pH 3, la concentration résiduelle de ciprofloxacine a été inférieure à la limite de quantification après 30 minutes de réaction. Contrairement au milieu acide, la dégradation de la ciprofloxacine a été beaucoup plus lente en milieu neutre. En effet, à pH 7, les concentrations résiduelles de ciprofloxacine ont été inférieures à la limite de quantification

après 45 minutes de réaction. Toutefois, les cinétiques de dégradation de la ciprofloxacine ont été plus rapides que celle de la photolyse directe. En effet, à l’opposé de la photolyse directe, l’utilisation du catalyseur (fer) a permis une amélioration de la décomposition de la ciprofloxacine par la multiplication des voies de dégradation à travers la génération des radicaux hydroxyles.

**Tableau 5:** Données relatives à l’élimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en phase homogène

Paramètres	pH 3	pH 7
% minéralisation	78	64
% dégradation	100 (30 min)	100 (45 min)

Par ailleurs, une rapide élimination de la ciprofloxacine a pH 3 par rapport au pH 7 est constaté. En effet, contrairement au pH 3, au pH initial de 7, l’espèce de fer prédominante est  $Fe(OH)_3$ . Cette espèce de fer tend à précipiter en raison de sa faible solubilité dans l’eau [14] comme le révèle les résultats du dosage du fer (inférieure à la limite de quantification) en fin de réaction à pH 7. En effet, à pH 7, aucune présence de fer n’a été détecté en solution, compromettant ainsi la performance de la dégradation de la ciprofloxacine. Toutefois, cela s’est produit dans une moindre mesure, en raison de l’efficacité probable de la photolyse directe et de la photolyse du peroxyde d’hydrogène.

### 3.1.4 Elimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton en phase hétérogène

Le tableau 7 présente les proportions de COT éliminé et le taux d’élimination de la ciprofloxacine aux pH 3 et 7. L’analyse de ce tableau révèle une décroissance rapide des concentrations résiduelles de la ciprofloxacine. Cette efficacité du procédé photo-Fenton en phase hétérogène serait liée à l’effet conjugué de l’adsorption, de la photolyse directe et de la dégradation de la ciprofloxacine par les radicaux hydroxyles produits par le système photo-Fenton.

**Tableau 6:** Rendement d’élimination de la ciprofloxacine (CIP) et taux de carbone organique total (COT) éliminé

Paramètres	pH 3	pH 7
% COT éliminé	83	76
% CIP éliminé	100 (45 min)	100 (20 min)

Au bout de 25 et 45 minutes d’irradiation, respectivement à pH 7 et à pH 3, 100 % d’élimination de la ciprofloxacine sont obtenue. De même, 76 % et 83 % de COT éliminé sont obtenu à pH 7 et pH 3 respectivement. Cette efficacité du procédé photo-Fenton en phase hétérogène à pH 7 par rapport au pH 3 pourrait s’expliquer par le fait que, la photolyse directe qui est impliquée dans le procédé photo-Fenton s’est avérée plus efficace en milieu neutre (pH 7) qu’en milieu acide (pH 3). Autrement dit, les formes ioniques de la ciprofloxacine présentent à pH 7 (c’est-à-dire la forme neutre et zwitterion) sont plus photo-réactives que la forme ionique de la molécule à pH 3, en occurrence, la forme cationique de la molécule. Par ailleurs, comparativement au procédé photo-Fenton en phase homogène, le procédé photo-Fenton en phase hétérogène élimine plus rapidement la ciprofloxacine à pH 7. Ainsi, pour ce pH neutre, le pourcentage de COT éliminé est plus important en phase hétérogène qu’en phase homogène. En effet, contrairement au procédé photo-Fenton en phase homogène où le fer présent en solution précipite à pH 7, en phase hétérogène, le fer étant fixé au support (charbon actif) ne précipite pas et participe à la production des radicaux hydroxyles.

## 4. Conclusion

Cette étude a été consacré à l’élimination de la ciprofloxacine par le procédé photo-Fenton. L’élimination de la ciprofloxacine par la photolyse directe s’est montrée moins efficace à pH 3 contre une dégradation complète de la ciprofloxacine à pH 7 pour une faible minéralisation. Toutefois, l’élimination de ce composé par le procédé photo-Fenton s’est avéré très efficace. Aussi, ce procédé a été plus efficace en milieu acide (pH 3) qu’en milieu neutre (pH 7). Tout comme le procédé photo-

Fenton en phase homogène, le procédé photo-Fenton en phase hétérogène a été également efficace pour dégrader la ciprofloxacine. En revanche, à pH 7, le procédé photo-Fenton en phase hétérogène a éliminé plus rapidement la ciprofloxacine que le procédé photo-Fenton en phase homogène avec une meilleure élimination du carbone organique totale.

## 5. Bibliographie :

- [1] Deliyanni E., Teresa J. Bandosz T.J. & Kostas A. Matis K.A. (2013). Impregnation of activated carbon by iron oxyhydroxide and its effect on arsenate removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 : 1058-1066.
- [2] Valcarcel Y., Martinez F., Gonzalez-Alonso S., Segura Y., Catala M., Molina R. & Barcelo D. (2012). Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin : Heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. *Environment International*, 41 : 35-43.
- [3] Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F. & Rodríguez J.J. (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 65 : 261-268.
- [4] Polianciuc S.I., Gurzău A.E., Kiss B., Ștefan M.G & Loghin F. (2020). Antibiotics in the environment : causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, 93 : 231-240
- [5] Perini J.A.L., Perez-Moya M. & Nogueira R.F.P. (2013) Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 259 : 53-58
- [6] Paździor K., Bilińska L. & Ledakowicz S. (2018). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 12 : 1-95
- [7] Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I. & Rodrigo M.A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195 : 93-99
- [8] Giri A.S. & Golder A.K. (2018). Ciprofloxacin degradation in photo-Fenton and photo-Catalytic processes : Degradation mechanisms and iron chelation. *Journal of Environmental Sciences*, 6 : 1-12
- [9] Jain M., Yadav M., Kohout T., Lahtinen M., Garg V.K. & Sillanpää M. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, 20 : 54-75
- [10] Carra I., Sirtori C., Ponce-Robles L., Pérez J.A.S., Malato S. & Agüera A. (2015). Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, 130 : 73-81
- [11] Miao L., Dongyi L., Zhaohan Z., Bruce E.L., Guohong L., Muchen S., Changchao D. & Yujie F. (2021). Unveiling the correlation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fractions upon the adsorption behavior of sulfamethoxazole on magnetic activated carbon. *Science of The Total Environment*, 757 : 1-8
- [12] Konan K.G., Meite L., Soro D.B., Aboua K.N., Dibi K., Kossonou N.R., Traore S.K. & Mamadou K. (2021). Application of an experimental design methodology to optimize the synthesis conditions of an activated carbon from palm kernel shells. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 10 : 539-547
- [13] Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F. & Rodríguez J.J. (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 65 : 261-268
- [14] Nogueira A.A., Souza B.M., Dezotti M.W.C., Boaventura R.A.R. & Vilar V.J.P. (2017). Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions : A case study on levofloxacin oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 345 : 109-123

## Optimisation de la production de charbon activé à base de coques de *Ricinodendron heudelotii*

KOUAKOU Yao Urbain <sup>\*1</sup>, KAMBIRE Ollo <sup>1</sup> et TROKOUREY Albert <sup>2</sup>

<sup>1</sup> UFR Sciences et Technologie, Université de Man, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>UFR SSMT, Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

\* [urbainyk@gmail.com](mailto:urbainyk@gmail.com)

### Résumé :

Les charbons activés sont des matériaux microporeux possédant d'excellentes propriétés. Ils sont utilisés comme adsorbants ou catalyseurs. L'adsorption des pesticides, métaux et colorants sont largement répandus dans la littérature [1-3]. Ils sont également utilisés pour les désintoxications [4]. La valorisation des déchets agricoles en charbons activés est importante dans la lutte contre la pollution et permet de diminuer le coût de production des charbons activés, d'où le choix des coques de *Ricinodendron heudelotii* (akpi).

L'objectif de ce travail est d'optimiser la production de charbon activé à base des coques de *Ricinodendron heudelotii* (akpi).

Le charbon a été activé chimiquement avec pour agents activants NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La caractérisation de ces charbons s'est faite par la détermination de la surface spécifique par adsorption de l'acide acétique et des fonctions de surface. Un plan d'expérience a été appliqué sur les 16 charbons préparés avec NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes températures et concentrations.

Le résultat a révélé que le charbon NaOH 1M, 24H et calciné à 500°C avec une surface spécifique externe de 358 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> est le meilleur.

Un résultat prometteur pour la production de charbon efficace et à moindre coût. Nous prévoyons utiliser ces charbons dans le traitement des eaux usées.

**Mots Clés :** Coques de *Ricinodendron heudelotii* ; charbon activé, activation chimique, plan d'expérience

## Optimization of the production of activated carbons based on the shells of *Ricinodendron heudelotii*

### Abstract:

Activated carbons are microporous materials with excellent properties. They are used as adsorbents or catalysts. The adsorption of pesticides, metals and dyes are widely reported in the literature [1-3]. They are also used for detoxification [4]. The recovery of agricultural waste in activated carbon is important in the fight against pollution and makes it possible to reduce the cost of production of activated carbon, hence the choice of shells of *Ricinodendron heudelotii* (akpi).

The objective of this work is to optimize the production of activated carbon based on *Ricinodendron heudelotii* (akpi) shells.

The carbon was chemically activated with NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as activating agents. The characterization of these carbons was done by determining the specific surface by adsorption of acetic acid and the surface functions. An experimental plan was applied to the 16 carbons prepared with NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different temperatures and concentrations.

The result revealed that 1M.24H.NaOH carbon calcined at 500°C with a specific external surface of 358 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> is the best.

A promising result for efficient and cost-effective carbon production. We plan to use these carbons in wastewater treatment.

**Keywords :** *Ricinodendron heudelotii* shells; activated carbon; chemical activation; plan of experience

### Introduction

Les charbons activés sont des matériaux carbonés largement utilisés dans la protection de l'environnement. Les preuves de l'utilisation du charbon actif remonte à l'antiquité avec son utilisation

médicale par Hippocrate vers 400 avant Jésus-Christ ou pour la purification de l'eau par les Egyptiens vers 1500 avant Jésus-Christ [1]. Ce sont des matériaux relativement coûteux qui peuvent être obtenus par carbonisation et activation de précurseur contenant déjà une part importante de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ainsi, les coques de noix de coco [2], les cabosses de cacao [3], des coques d'arachides [4], des sons de riz [5], et des épis de maïs [6] ont été utilisés pour produire du charbon activé. Ces charbons utilisés dans l'élimination des pesticides, des métaux et des colorants [7-9]. En raison des grandes surfaces spécifiques et une microporosité bien développée des charbons préparés par la méthode d'activation chimique, ce procédé est le plus utilisé [15]. Cependant, les produits chimiques utilisés dans ce procédé sont nuisibles et ils sont dans la plupart plus coûteux et plus corrosifs que les oxydants utilisés dans l'activation physique. Il convient d'optimiser la production de charbon activé par activation chimique en vue de minimiser la quantité et la concentration d'agent activant utilisé en vue réduire les conséquences environnementales lors de la production de charbon activé.

Dans ce présent travail, une attention particulière est faite dans la production de charbons activés à base des coques du *Ricinodendron Heudelotii*.

L'objectif de ce travail est d'optimiser la production de charbon activé à base de coques *Ricinodendron Heudelotii* en vue d'avoir des charbons possédant d'excellentes propriétés adsorbantes et pouvant adsorber un nombre varié de polluants contenus dans l'eau.

Pour y parvenir, nous avons dans un premier temps, évaluer l'effet des différentes variables : l'agent activant, le ratio d'imprégnation, le temps d'imprégnation et la température de carbonisation sur la préparation des charbons. Le bleu de méthylène, a été utilisé pour déterminé la surface spécifique externe et un plan d'expériences a été appliqué sur les différents charbons appliqués pour déterminer les paramètres optimaux.

## Matériel et méthodes

### 2.1 Synthèse des matériaux

Les charbons actifs préparés ont été activés chimiquement avec de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) ou de la soude (NaOH). Des coques du *Ricinodendron Heudelotii*, préalablement débarrassées de toutes impuretés et broyées pour avoir des diamètres de 1 à 2 mm ont été imprégnées avec soit  $H_2SO_4$ , soit NaOH (1M ou 2M). Certains mélanges ont été maintenus pendant 24 heures et d'autres 48 heures sous agitation (1500 rpm). Une fois l'étape d'activation achevée, chaque mélange a été filtré et séché puis calciné dans un four à moufle Nabertherm sous atmosphère inerte. Les températures de carbonisation sont de 400°C et 500°C.

Chaque échantillon est maintenu à la température de carbonisation pendant une heure (60 min), puis refroidit. L'échantillon est lavé jusqu'au pH neutre, puis séché à nouveau. Seize (16) charbons activés ont ainsi été préparés.

### 2.2 Choix des facteurs

Les conditions opératoires d'imprégnation et de pyrolyse influencent de manière significative le pouvoir adsorbant d'un charbon actif [18]. Dans ce travail, quatre (4) facteurs ont été considérés dans le cadre du plan d'expériences en raison de l'importance de leur influence sur la capacité d'adsorption lors de la préparation d'un charbon actif. Ce sont l'agent activant (oxydant), la concentration initiale de l'agent activant, le temps d'imprégnation et la température de carbonisation.

Ainsi avec ces quatre (4) facteurs, le domaine expérimental (**Tableau 1**) pour la préparation des différents charbons a été défini.

**Tableau 1:** Domaine Expérimental

Variables	Facteurs	Nbre Niveaux	Niveaux
U1	Concentration initiale	2	1 2
U2	Temps d'imprégnation	2	24 48
U3	Température de carbonisation	2	400 500
U4	Agent activant	2	NaOH $H_2SO_4$

### 2.3 Construction de la matrice d'expériences

La matrice d'expériences est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans lequel il faut réaliser les expériences. Pour k variables (facteurs), la matrice d'expériences comporte k colonnes et  $2^k$  lignes. Toutes les colonnes commencent par -1. On alterne les -1 et les +1 toutes les lignes pour la première colonne, toutes les deux lignes pour la seconde colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième et plus généralement, toutes les  $2^{j-1}$  lignes pour la  $j^{\text{ème}}$  colonne

Dans le présent travail, avec quatre (4) facteurs, la matrice d'expériences factorielle complète est formée de  $2^4 = 16$  combinaisons. décrites dans le **tableau 2**.

**Tableau 2** Matrice d'expériences factorielle  $2^4$

Expérience	Variable $X_1$	Variable $X_2$	Variable $X_3$	Variable $X_4$
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

### 2.4 Elaboration du modèle mathématique

On peut écrire un modèle mathématique de la réponse étudiée Y en fonction de tous les facteurs  $X_i$  selon la formule :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k + \dots + \dots \quad (1)$$

Où  $a_0$  : l'effet moyen,  $a_i$  : les effets principaux,  $a_{ij}$  : les effets d'interaction d'ordre 2,  $a_{ijk}$  : les effets d'interaction d'ordre 3 et  $X_i$  : les variables codées.

L'effet d'un facteur i est la variation de la réponse lorsque la variable codée  $X_i$  correspondante augmente d'une unité. Son estimation  $b_i$  est déterminée en faisant la différence entre la moyenne arithmétique des résultats obtenus lorsque  $X_i$  est au niveau supérieur +1 et la moyenne des résultats obtenus lorsque  $X_i$  est au niveau inférieur -1 (régression linéaire multiple). Les différents coefficients se calculent à l'aide des formules suivantes :

$$a_0 = \frac{\sum Y}{n} \quad (2)$$

$$a_i = \frac{\sum Y_{i+} - \sum Y_{i-}}{n} \quad (3)$$

Avec :  $Y_{i+}$  : le rendement du facteur  $i$  au niveau supérieur (+1),  $Y_{i-}$  : le rendement du facteur  $i$  au niveau inférieur (-1),  $a_0$  : le coefficient moyen et  $a_i$  : le coefficient principal du facteur  $i$ .

Les coefficients d'interaction ont été calculés à partir de la matrice du modèle pour un plan factoriel complet  $2^4$ . Les coefficients ont été alors calculés en utilisant la même formule que le calcul des coefficients principaux. Les coefficients significatifs sont déterminés en comparant les coefficients calculés au double de l'écart type expérimental ( $\sigma_e$ ). L'interprétation de ces coefficients se fait de la façon suivante :

- Un coefficient de confusion est statistiquement nul et n'est pas pris en compte dans le modèle  $S_i \mid a_i \mid < 2\sigma_e$ ,
- Un coefficient de confusion est statistiquement différent de zéro et est pris en compte dans le modèle  $S_i \mid a_i \mid > 2\sigma_e$ ,
- Trier les coefficients significatifs par ordre croissant de leur valeur absolue.

Les données expérimentales ont été analysées à l'aide du Logiciel NEMROD (New Efficient Methodology of Research using Optimal Design).

### Résultats et discussion

Le paramètre utilisé pour optimiser la préparation du charbon activé est la surface spécifique externe. Les résultats obtenus pour les différents charbons activés préparés sont consignés dans le tableau 3.

**Tableau 3 Plan d'expérimentation et résultats obtenus des surfaces spécifiques ( $m^2.g^{-1}$ ) des différents charbons activés ( $CA_i$ ) préparés**

N°Exp	Concentration initiale (M)	Temps d'imprégnation (Heure)	Température de carbonisation ( $^{\circ}C$ )	Agent activant	Y2: Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )
1	1,00	24	400	NaOH	<b>316,69 (CA1)</b>
2	2,00	24	400	NaOH	<b>201,98 (CA2)</b>
3	1,00	48	400	NaOH	<b>143,84 (CA3)</b>
4	2,00	48	400	NaOH	<b>119,33 (CA4)</b>
5	1,00	24	500	NaOH	<b>357,99 (CA5)</b>
6	2,00	24	500	NaOH	<b>199,63 (CA6)</b>
7	1,00	48	500	NaOH	<b>231,94 (CA7)</b>
8	2,00	48	500	NaOH	<b>89,75 (CA8)</b>
9	1,00	24	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>112,02 (CA9)</b>
10	2,00	24	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>103,26 (CA10)</b>
11	1,00	48	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>103,70 (CA11)</b>
12	2,00	48	400	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>81,72 (CA12)</b>
13	1,00	24	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>119,76 (CA13)</b>
14	2,00	24	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>138,96 (CA14)</b>
15	1,00	48	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>114,62 (CA15)</b>
16	2,00	48	500	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>140,15 (CA16)</b>

La surface spécifique la plus élevée ( $357,99 m^2.g^{-1}$ ) est celle obtenue en préparant le charbon après imprégnation des coques d'akpi avec NaOH à 1M pendant 24 heures et calcination à  $500^{\circ}C$ .

Le modèle mathématique décrivant la réponse (surface spécifique) étudiée est une fonction linéaire de tous les facteurs de premier ordre :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}(X_1X_2) + b_{13}(X_1X_3) + b_{23}(X_2X_3) + b_{14}(X_1X_4) + b_{24}(X_2X_4) + b_{34}(X_3X_4) \quad (4)$$

Où  $b_i$  est l'effet du facteur ( $X_i$ ) et  $b_{ij}$  celui des interactions entre facteurs  $i$  et  $j$ .

Les différents effets sont calculés à l'aide du logiciel Nemrodw-2000 ainsi que les écart-types et les réponses calculées ( $Y_{calc.}$ ). Les tests de signification de chaque effet ont été établis en considérant qu'un effet est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure à  $2\sigma$  ( $\sigma$  étant l'écart type).

Le plan utilisé étant un plan factoriel complet, l'analyse statistique de ce modèle conduit dans un premier temps à la table d'analyse de la variance (**Tableau 4**). Elle indique principalement que le modèle utilisé est bien ajusté puisque la somme des carrés due à la régression ( $1,04.10^5$ ) est très importante par rapport à la somme des carrés totale ( $1,27. 10^5$ ).

**Tableau 4:** Analyse de la variance

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	$1,04.10^5$	10	$1,04.10^4$	2,2548	19,1
Résidus	$2,32. 10^4$	5	$4,63.10^3$		
Total	$1,27. 10^5$	15			

Les valeurs de l'analyse plus fine complémentaire sont résumées dans le **tableau 5**. Celles-ci montrent que l'ajustement est correct. En effet, la valeur du coefficient de corrélation linéaire multiple ( $R^2$ ) est élevée (0,818) indiquant l'adéquation du modèle de régression aux conditions expérimentales données. Le modèle de premier ordre permet donc d'étudier la préparation des charbons activés dans les conditions expérimentales données.

**Tableau 5:** Analyse fine de la variance

Ecart Type de la réponse	68,1
$R^2$	0,818
$R^2A$	0,455
$R^2$ pred	N.D.
PRESS	237289,316
Nombre de degrés de liberté	5

Une présentation des estimations et des statistiques des coefficients sont donnée dans le **tableau 6**.

L'erreur expérimentale (l'écart-type) obtenue est de 17. Les facteurs significatifs (ceux dont la valeur absolue de leur coefficient est supérieur à  $2*\sigma = 34$ ) sont les effets:

**Principaux :**  $b_1$  (concentration de l'agent activant);  $b_4$  (Agent activant);

**D'interactions :**  $b_{14}$  (effet d'interaction entre la concentration de l'agent activant et le type d'agent activant). L'équation mathématique qui décrit le phénomène est donnée par :

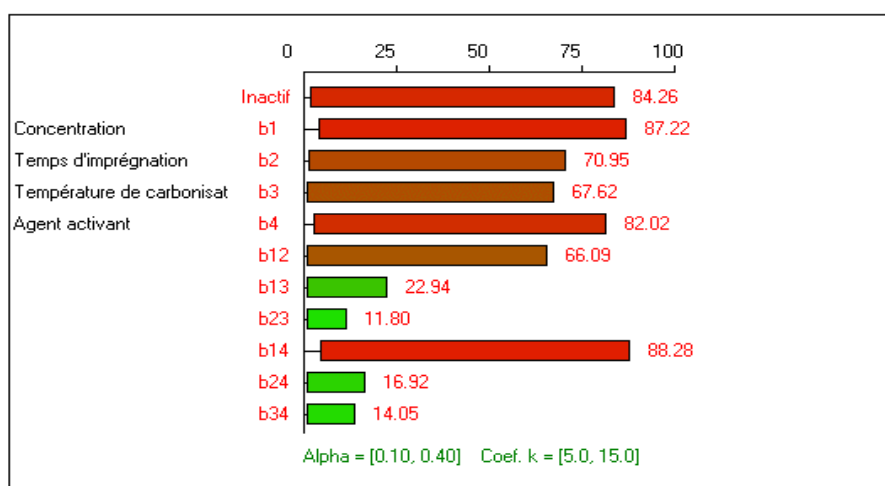
$$Y = 138.4 - 43X_1 - 36.6X_4 + 44.6X_1X_4 \quad (5)$$



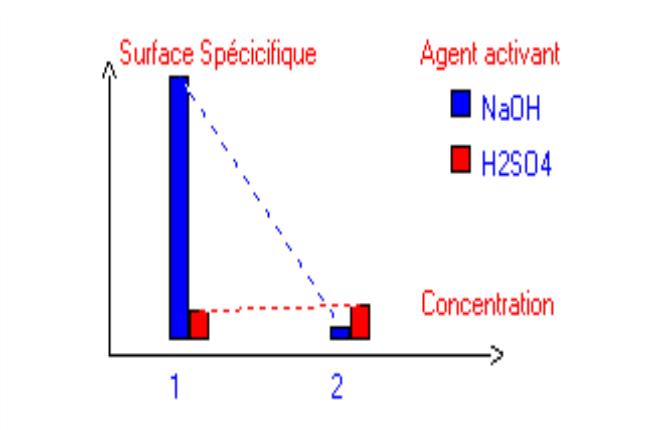
**Tableau 6 :** Estimations et statistiques des coefficients

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	138,4	1,00	17,0	8,13	0,0457 ***
b1	-43,0	1,00	17,0	-2,53	5,3
b2	-22,8	1,00	17,0	-1,34	23,9
b3	19,5	1,00	17,0	1,15	30,3
b4	-36,6	1,00	17,0	-2,15	8,4
b12	18,3	1,00	17,0	1,08	33,1
b13	7,2	1,00	17,0	0,42	69,0
b23	0,7	1,00	17,0	0,04	96,8
b14	44,6	1,00	17,0	2,62	4,71 *
b24	6,0	1,00	17,0	0,35	73,7
b34	-5,3	1,00	17,0	-0,31	76,9

La **figure 1** présente la contribution des différents facteurs dans la préparation du charbon. Les contributions de l'agent activant et de sa concentration sont respectivement 82,02% et 87,22%. Celle de l'interaction agent activant et sa concentration est de 88,28%. Ce résultat montre une synergie d'action importante entre les agents activateurs et leurs concentrations. Lorsque la concentration augmente de 1M à 2M, la surface spécifique varie en fonction de l'agent activateur. Ce résultat est différent à celui de Abo et al [11] qui ont montré que seul l'agent activateur est important dans le cas d'une étude menée par préparation de CA à base d'épis de maïs avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et KOH comme agents activateurs. La plus grande surface spécifique est obtenue avec NaOH à 1M. En général, les charbons activés par NaOH sont meilleurs que ceux de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**Figure 2**).



**Figure 1 :** Graphe de l'analyse de Pareto des effets des différents facteurs



**Figure 2 :** Variation de la surface spécifique

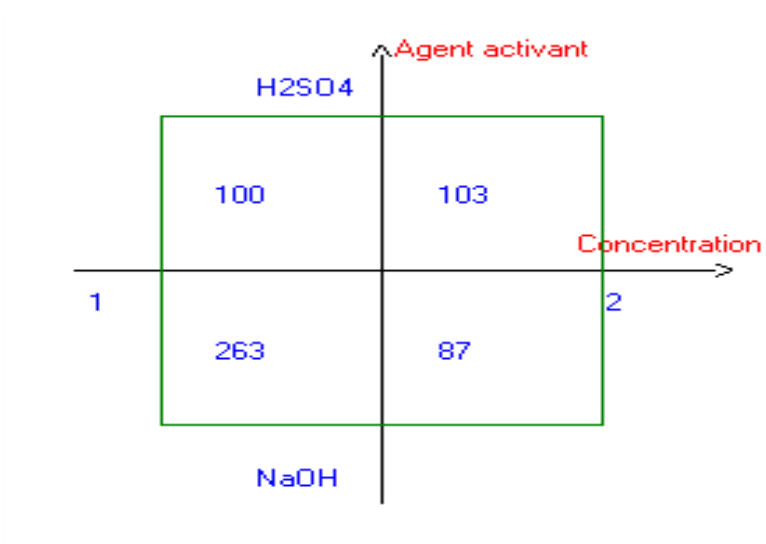
Le **tableau 7** des résidus permet de juger la qualité de l’ajustement réalisé. La comparaison des valeurs des réponses mesurées ( $Y_{exp.}$ ) à celles des réponses estimées à l'aide du modèle ( $Y_{calc}$ ) montre que l’ajustement est de bonne qualité. En effet, tout résidu “studentisé” supérieur à 2 (en valeur absolue) traduit un défaut d’ajustement important. Or les résultats obtenus indiquent, à part les expériences 4 et 12, que les valeurs des résidus studentisés sont inférieures à 2 (en valeur absolue). Les expériences 4 et 12, étant les plus studentisées avec des distances de Cook respectives de 0.8 et 0.6, constituent les essais ayant les plus grandes influences sur l’étude des effets.

**Tableau 7 :** Analyse des résidus

N°Exp	$Y_{exp.}$	$Y_{calc.}$	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	316,7	292,9	23,8	0,350	0,688	0,6	0,6	0,1
2	21,0	66,6	-45,6	-0,670	0,688	-1,2	-1,3	0,3
3	143,8	197,1	-53,3	-0,783	0,688	-1,4	-1,6	0,4
4	119,3	44,2	75,1	1,103	0,688	2,0	3,8	0,8
5	358,0	326,6	31,4	0,461	0,688	0,8	0,8	0,1

6	119,6	129,2	-9,5	-0,140	0,688	-0,3	-0,2	0,0
7	231,9	233,8	-1,9	-0,028	0,688	-0,0	-0,0	0,0
8	89,8	109,7	-19,9	-0,293	0,688	-0,5	-0,5	0,1
9	112,0	128,9	-16,9	-0,248	0,688	-0,4	-0,4	0,0
10	119,8	81,1	38,7	0,569	0,688	1,0	1,0	0,2
11	103,7	57,3	46,4	0,681	0,688	1,2	1,3	0,3
12	14,6	82,8	-68,2	-1,001	0,688	-1,8	-2,7	0,6
13	103,3	141,6	-38,3	-0,562	0,688	-1,0	-1,0	0,2
14	139,0	122,5	16,5	0,242	0,688	0,4	0,4	0,0
15	81,7	72,9	8,8	0,130	0,688	0,2	0,2	0,0
16	140,2	127,2	13,0	0,191	0,688	0,3	0,3	0,0

La **figure 3** présente l'effet de l'interaction de la concentration de l'agent activant et l'agent activant sur la réponse Y. NaOH à 1M permet d'obtenir une surface spécifique de 263 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette surface spécifique constitue la valeur maximale pour l'ensemble des combinaisons effectuées. Ce résultat est similaire à celui de Zou et al [26]. Ils ont activé par NaOH des boues d'épurations et ont obtenu une surface spécifique de 319,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Par observation du plan, l'expérience 5 (1M NaOH, 24h, 500°C) donne le charbon ayant la plus grande surface spécifique (358 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).



**Figure 3 :** Interaction entre l'agent activant et sa concentration

### Conclusion

Dans ce travail, le plan factoriel complet ( $2^K$ ) a été utilisé comme méthodologie expérimentale, pour la préparation de charbons activés à base des coques du *Ricinodendron Heudelotii* par activation chimique. Les paramètres évalués étaient l'agent activant (oxydant), la concentration initiale de l'agent activant, le temps d'imprégnation et la température de carbonisation. Les résultats ont montré qu'une synergie d'action importante entre les agents activant et leurs concentrations était le facteur qui influençait plus la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par ces charbons ainsi que le rendement de production. Le charbon activé ayant la plus grande surface spécifique ( $358 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) avec un rendement massique satisfaisant (58,2 %) est obtenu en imprégnant durant 24h les coques avec NaOH à 1 M et en les carbonisant à la température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$

### Bibliographie

- [1] Sadashiv, B. and Shivashankar, M. Inter. J. Eng. Res.Tech. (2017) 6; 495-498.
- [2] Kouakou, Y.U.; Ardjouma, D.; Yobouet, Y.A et Trokourey, A. Inter. J. Adv. Res. Sc. Eng. Tech. (2016) 3; 2573-2581.
- [3] Olugbenga, S.B.; Tan, T.S. et Mohd, A.A. Asia-Pacific J. Chem. Eng. (2011) 7; 378-388.
- [4] Ouattara, P.H.K.; Gouli, B.I.M.; Kouakou, U., Dembélé, A.; Yapo, A.J. et Trokourey A. Inter. J. Sc. Res. (2014) 3; 933-937.
- [5] Suzuki, R.M.; Andrade, A.D. et Sousa J.C. Biores. Tech. (2007) 98; 1985-1991.
- [6] Kambiré, O. ; Kouakou, Y.U. ; Kouyaté, A. et Sadia, S.P. Mediter. J. Chem. (2021) 11; 271-281.
- [7] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. J. Hazard. Mater. (2010) 175; 1-11.
- [8] Kouakou U.; Ello, A.S.; Yapo, J.A. et Trokourey A. J. Env. Chem. Ecotox. (2013) 5; 168-171.
- [9] Abo, E.A.; Kouakou, Y.U.; Yobouet, Y.A. et Trokourey, A. Indian J. Adv. Chem. Sci. (2021) 9; 69-75.
- [10] Angin, D.; Köse, T.E. et Selengil U.G. Fuel (2013); 804-811.
- [11] Abo, E.A.; Yobouet, Y.A.; Kouakou, Y.U. et Trokourey, A. Inter. J. Innov. Appl. Stud. (2020) 29; 1161-1171.

# Conception et caractérisation des conformères de nouvelles molécules dérivés du 2-(3-nitro-*H*-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-ylthio)-*N'*-benzylideneacétohydrazide

Evrard Ablo<sup>1\*</sup>, Siomenan Coulibali<sup>1</sup>, Souleymane Coulibaly<sup>1</sup>, Etienne Tchambaga Camara<sup>1</sup>

Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, 22 BP Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

Auteur Correspondant\* : E-mail : [evrardablo88@yahoo.fr](mailto:evrardablo88@yahoo.fr)

## Résumé

Dix-huit (18) nouvelles *N*-acylhydrazones (**9a-r**) contenant l'échafaudage imidazo[1,2-*a*]pyridine ont été synthétisées par interaction entre le 2-(3-nitro-*H*-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-ylthio)acétohydrazide et divers dérivés de benzaldéhyde (**8a-r**) en quatre étapes de réaction. Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques RMN 1D (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et RMN 2D (NOESY) et par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). L'analyse des données de RMN 1H réalisée à température ambiante dans le solvant diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-*d*<sub>6</sub>) a révélé la présence du (*E*)-2-(3-nitro-*H*-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-ylthio)-*N'*-benzylidèneacétohydrazide (**9a-r**) sous la forme d'un mélange de deux conformères, à savoir le *E* synpériplanaire (*sp E*) et le *E* antipériplanaire (*ap E*). Pour toutes les *N*-acylhydrazones qui ont été synthétisées, le conformère *sp E* s'est avéré être la forme principale sauf dans le cas où un aldéhyde possédant une fonction hydroxyle (OH) en position ortho a été utilisé.

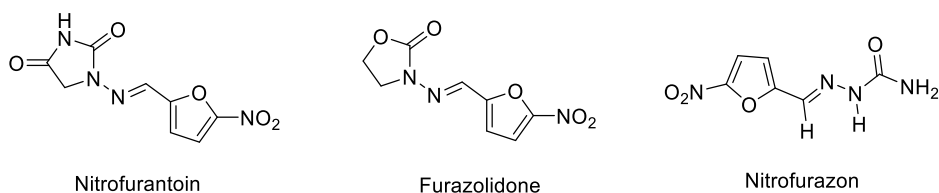
**Mots-clés** : hydrazide-hydrazones, *N*-acylhydrazones, imidazo[1,2-*a*]pyridine, azométhine

## Abstract

Eighteen (18) new *N*-acylhydrazones (**9a-r**) containing the imidazo[1,2-*a*]pyridine scaffold were synthesized by interaction between 2-(3-nitro-*H*-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-ylthio)acetohydrazide and various benzaldehyde derivatives (**8a-r**) in fourth reaction steps. All synthesized compounds were characterized by 1D NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) and 2D NMR (NOESY) spectroscopic analyses and high-resolution mass spectrometry (HRMS). The analysis of <sup>1</sup>H NMR data performed at room temperature in deuterated dimethylsulfoxide (DMSO-*d*<sub>6</sub>) solvent revealed the presence of (*E*)-2-(3-nitro-*H*-imidazo[1,2-*a*]pyridin-2-ylthio)-*N'*-benzylideneacetohydrazide (**9a-r**) in the form of a mixture of two conformers namely *synperiplanar E* (*sp E*) and *antiperiplanar E* (*ap E*). For all *N*-acylhydrazones that were synthesized, the *sp E* conformer was found to be the major form except in the case where an aldehyde possessing a hydroxyl function (OH) in *ortho* position was used.

## 1-Introduction

Les dérivés *N*-acylhydrazones possèdent dans leur structure un groupement azométhine lié à un groupement carbonyle (CO-NH-N=CH). Ce groupement, lorsqu'il est associé à des composés hétérocycliques, conduit très souvent à des composés organiques présentant des activités biologiques intéressantes, notamment des propriétés anticancéreuses [1], [2], antibactériennes [3-5], antivirales [6], [7] et antihypertensives [8]. Les molécules à base du noyau imidazo[1,2-*a*]pyridine sont des composés hétérobicycliques qui ont également révélé des propriétés antimicrobiennes [9-11], anti-inflammatoires [12], anticancéreuses [13], [14] et antiparasitaires [15]. Lorsque les hydrazides-hydrazones sont couplés à des composés hétérocycliques, ils conduisent à des composés organiques présentant des activités biologiques intéressantes [16-18]. Les travaux sur ces composés ont conduit au développement de molécules bioactives telles que la Furazolidone, la Nitrofurantoïne et le Nitrofurazone (Figure 1). Le Nitrofurazone est un médicament ayant un effet bactéricide anti-infectieux topique sur les infections cutanées et a été synthétisé pour la première fois par Mc Calla et *al.* [19]. La nitrofurantoïne est également un autre médicament, qui possède une activité antibiotique utilisée pour traiter les infections bactériennes des voies urinaires [20] et synthétisée pour la première fois par Mcosker et Fitzpatrick [21].



**Figure 1 :** Structures des molécules commerciales à base d'hydrazide-hydrazone.

Des études sur les N-acylhydrazones ont montré que la présence de la double liaison de la fonction imine (-N=CH-) donne lieu à des stéréoisomères géométriques (Z ou E). La rotation autour de la liaison (C-N) de la fonction amide (CO-NH) peut conduire à la formation de conformères [22] au sein des dérivés d'hydrazone. De plus, des travaux sur ces dérivés hydrazide-hydrazone (N-acylhydrazone) ont également montré que la configuration Z est une configuration instable [23-25]. Cette instabilité pourrait s'expliquer par la présence d'un encombrement stérique sur l'isomère Z. La présence des isomères E et Z dans un mélange dépend également du solvant. La configuration Z, due à une liaison hydrogène intramoléculaire dans certains cas, peut être présente dans des solvants moins polaires comme le chloroforme. Cependant, la forme E est à 100% la géométrie préférée dans le DMSO-d6 [25], [26]. Par exemple, Rubina Munir et al. [27] ont montré dans leur travail sur les dérivés du N'-(benzylidène)-2-(6-méthyl-1H-pyrazolo[3,4-b]quinolin-1-yl)acétohydrazide que ces composés existent sous forme d'un mélange de deux conformères dans une solution de DMSO-d6. Ils ont également montré que le stéréoisomère E existe sous 2 conformations concernant l'arrangement de la liaison NH en position cis ou trans par rapport à la liaison carbonyle, conduisant respectivement aux conformères E synpériplanaire (sp E) et E antipériplanaire (ap E). La littérature révèle que le sp E serait majeur dans le DMSO-d6 [25], [26]. Pour contribuer à cette nouvelle recherche, nous avons développé de nouveaux dérivés de N-acylhydrazones contenant l'échafaudage de la thio-imidazo[1,2-a]pyridine afin d'accéder à une nouvelle classe de composés aux activités biologiques potentielles. Dans cette étude, nous traitons de la synthèse et de l'étude du comportement stéréochimique de ces conformères dans une solution de DMSO-d6 en tirant parti d'analyses spectroscopiques RMN 1D (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et RMN 2D (NOESY). Afin d'améliorer les activités biologiques de nos molécules cibles, nous avons utilisé des aldéhydes aromatiques contenant des fonctions éther-oxyde ou thioéther.

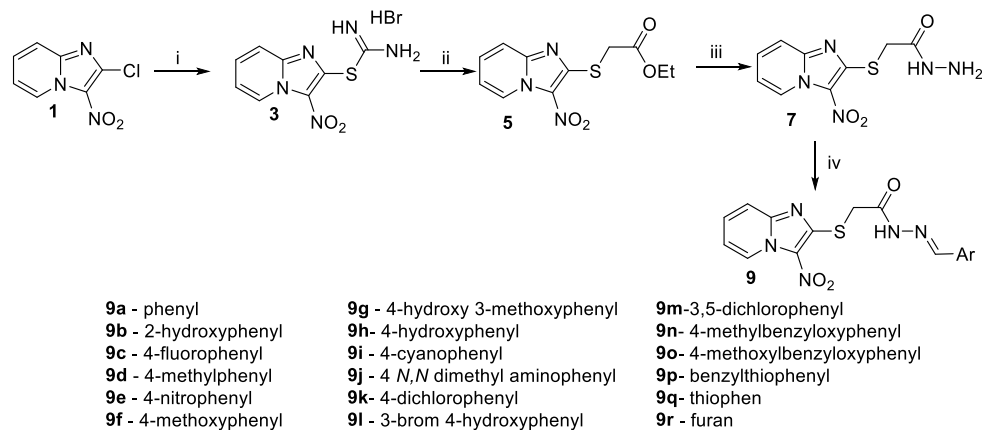
## 2-Matériel et méthodes

L'avancement des réactions et la pureté des composés ont été contrôlés par CCM sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (MERCK ART 7734 GEL DE SILICE 60). Les plaques ont été révélées par fluorescence à l'UV ( $\lambda = 254$  nm) ou par une solution de KMnO4 suivi d'un chauffage. Les bruts réactionnels ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (Kieselgel SI60, 40-63) ou sur Chromato-flash. Pour les analyses spectroscopiques, Sauf indication contraire, les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés à 300 et 75MHz, 400 et 101 MHz ou 600 et 151MHz, respectivement, dans le CDCl<sub>3</sub>, le DMSO-d6 ou l'Acétone-d6. Les déplacements chimiques sont indiqués en partie par millions (ppm) et les constantes de couplages (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les multiplicités des signaux sont représentées avec des abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé), dq (doublet quadruplet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet). Les HRMS ont été mesurées en mode électro spray (ESI) sur un analyseur de masse LC-MSD TOF.

## 3-Résultats et discussion

### 3.1- Chimie de synthèse

Les dérivés N-acylhydrazones (9a-r) ont été obtenus en quatre étapes réactionnelles à partir du composé 3-nitro-imidazo[1,2-a]pyridine. Le choix d'un puissant groupe nitro attracteur d'électrons (NO<sub>2</sub>) en position -3 du composé (1) favorisera l'appauvrissement de sa position-2 en électrons, facilitant ainsi les réactions de substitution nucléophile. A cet effet, en additionnant la 2-chloro-3-nitro-imidazo[1,2-a]pyridine (1) avec la thiourée (2) sous reflux d'acétonitrile [29], nous avons obtenu le sel d'isothiuronium 3-nitro imidazo[1,2-a]pyridine (3) avec un rendement de 96%. La synthèse de l'acétate de 2-(3-nitro-H-imidazo[1,2-a]pyridin-2-ylthio)éthyle (5) a été réalisée in situ par l'addition du 2-chloroacétate d'éthyle (4) avec le sel d'isothiuronium 3-nitro imidazo[1,2-a]pyridine (5) [28]. Le composé (7) a été synthétisé avec un rendement de 52 % en faisant réagir l'hydrazine hydratée (6) et l'acétate de 2-(3-nitro-H-imidazo[1,2-a]pyridine-2-ylthio)éthyle (5) au reflux d'éthanol. Les dérivés du (E)-2-(3-nitro-H-imidazo[1,2-a]pyridin-2-ylthio)-N'-benzylène acétohydrazide (9a-r) ont été synthétisés avec des rendements compris entre 52-82% par réaction entre le 2-(1, 8a-dihydro-3nitro-imidazo[1,2-a]pyridin-2-ylthio)acétohydrazide (7) et divers aldéhydes aromatiques (8) pendant 1h à reflux dans le méthanol (Schéma 1). Ces nouvelles molécules résultent de la combinaison de l'imidazo[1,2-a]pyridine, du groupe carbonyle azométhine (CO-NH-N=CH) et de groupes aromatiques contenant des fonctions éther-oxyde ou thioéther.



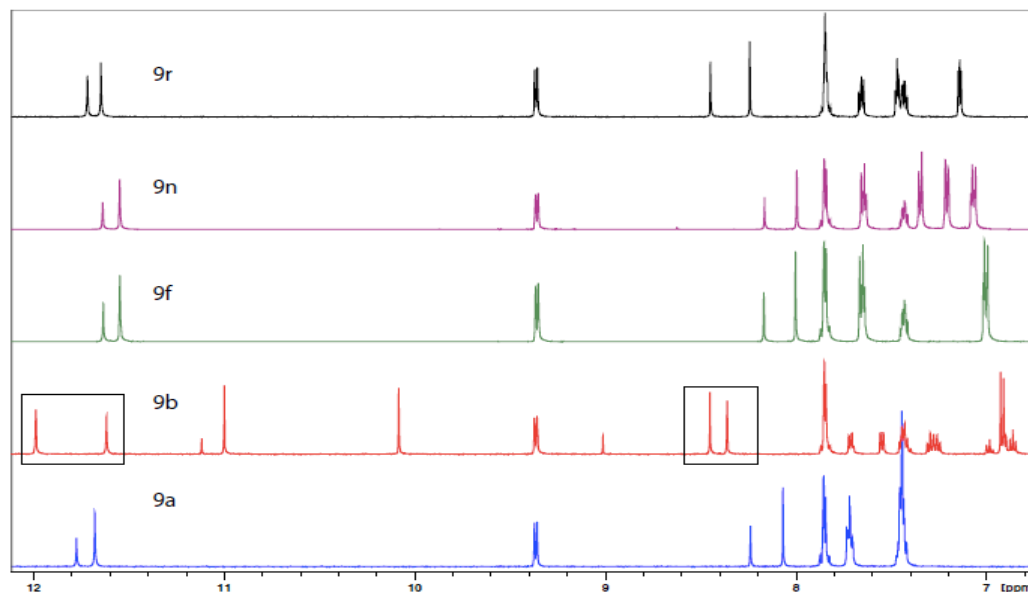
**Schéma 1 : Synthèse de N-acylhydrazones (9a-r)**

Conditions de réaction : i) Thiourée (2), MeCN, reflux 48h ; ii) ClCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et (4), NaOH, EtOH/ H<sub>2</sub>O, reflux 1h ; iii) NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (6), EtOH, reflux 5h ; iv) Ar-COH(8), MeOH, reflux 1h.

### 3.2- Analyse spectrale

L'analyse spectroscopique par RMN <sup>1</sup>H du composé (5) révèle la présence d'un singulet à 4,12 ppm correspondant aux deux protons méthylène situés entre l'atome de soufre et la fonction ester (S-CH<sub>2</sub>). Les protons du groupe éthoxy de la fonction ester apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 4,24 ppm et d'un triplet à 1,30 ppm. Les protons aromatiques apparaissent entre 7,31 et 9,39 ppm. L'analyse spectroscopique <sup>13</sup>C RMN du composé (5) nous a permis d'observer le carbone de la fonction ester (C=O) à 171,74 ppm. Le pic du carbone du groupement méthylène CH<sub>2</sub> est observé à 33,04 ppm. L'analyse du spectre RMN <sup>1</sup>H du composé (7), a permis de voir la disparition des pics de protons correspondant au groupe éthoxy et l'apparition de deux singlets larges à 4,32 et 7,42 ppm correspondant respectivement aux protons NH des groupes C(O)-NH et NH<sub>2</sub>. Le spectre RMN <sup>1</sup>H des composés (9a-r) dans le DMSO-d<sub>6</sub> montre la duplication des signaux des groupes NH autour de 11 et 12 ppm. Les protons de la fonction N=CH de l'imine des composés (9a-r) apparaissent également en deux pics à 8,22 et 8,06 ppm (Figure 2). Les deux protons du groupe méthylène entre l'atome de soufre et la fonction carbonyle apparaissent également ici en deux singlets à 4,62 et 4,21 ppm. Le spectre RMN <sup>13</sup>C montre le signal de la fonction carbonyle des composés 9a-r sous la forme de deux pics autour de 163 et 169 ppm. De même, deux signaux à 152 et 153 ppm ont été observés, ils sont attribués aux carbones des groupes imines. Les signaux des groupes méthylène (S-CH<sub>2</sub>) apparaissent autour de 32 et 33 ppm. A

partir de ces analyses, nous observons une duplication des pics avec des intensités différentes attribués aux groupes NH, N=CH et S-CH<sub>2</sub> en RMN <sup>1</sup>H (Figure 2). La duplication des pics de carbone a également été observée pour les mêmes groupes dans les spectres RMN <sup>13</sup>C

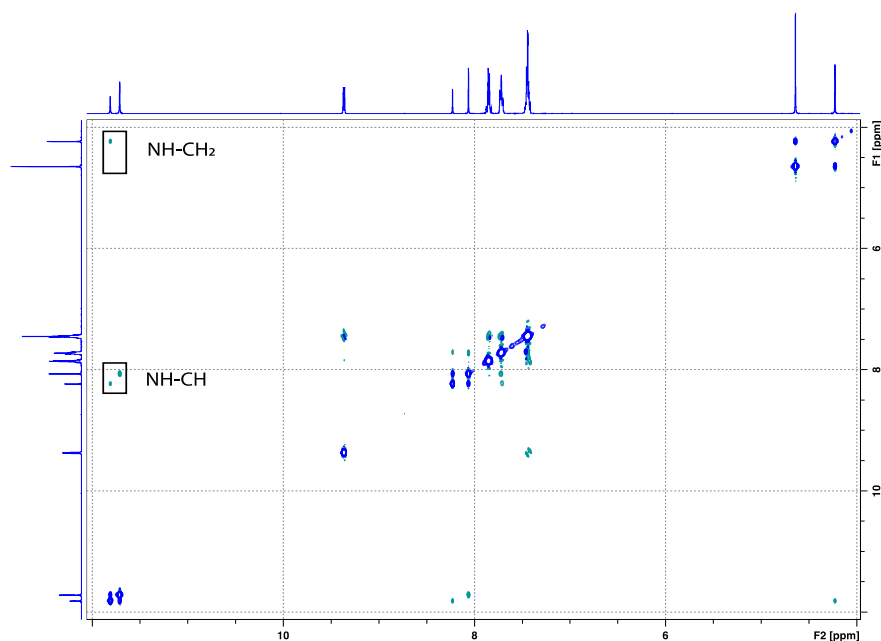


**Figure 2 :** spectre RM <sup>1</sup>H (région aromatique et azométhine) of compounds **9a, b,f,n** and **r**

### 3.3-Analyse stéréochimique de l'hydrazide-hydrazone (9a-r)

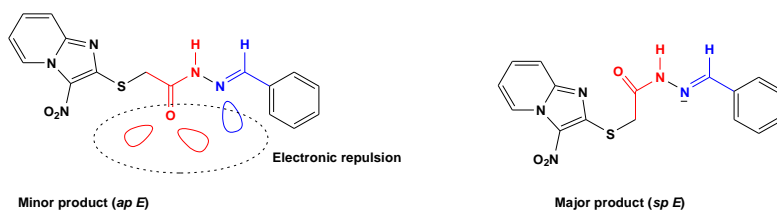
Le dédoublement de pic des groupements NH, N=CH et S-CH<sub>2</sub> observés (avec différentes intensités) sur les spectres RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) de tous les composés (9a-r) reflètent la présence de deux composés différents dans la structures des N-acylhydrazones synthétisés. Tout signal autour de 14 ppm dans les spectres RMN <sup>1</sup>H a été observé. Cette observation suggère que nous avons pu isoler uniquement l'isomère E [23]. En effet, la littérature révèle une différence des valeurs des rapports frontaux (Rf) entre les deux formes d'isomères (E et Z). Cette différence de Rf est due à l'écart de polarité et au moment dipolaire de ces isomères [33]-[36]. Au cours de notre étude, les composés ont été observés sous la forme d'une tache unique sur les plaques de CCM, ce qui confirme la présence d'un seul isomère. De ces observations, nous concluons donc que nos hydrazide-hydrazones (9a-r) n'ont été obtenues que sous leur forme E. Les pics dédoublés avec des rapports de groupes différents ne sont certainement dus qu'à la présence de deux conformères à savoir sp E et ap E [27]. De plus, la réalisation d'analyses spectrales dans le DMSO-d<sub>6</sub> a favorisé la présence du conformère E synpériplanaire [25], [26]. Cette hypothèse a été confirmée par des analyses spectroscopiques par RMN NOESY 2D de N-acylhydrazones (par exemple le composé 9a dans la Figure 3). Ainsi, sur le spectre NOESY (corrélation spatiale proton-proton) du composé 9a, un fort couplage dipolaire a été observé entre le proton du groupe CH et celui du groupe NH, en accord avec une configuration E. Le produit mineur a une proximité spatiale plus étroite (NOE plus fort) entre le NH et le CH<sub>2</sub>, en accord avec sa conformation ap E. Le produit syn majeur n'a pas de NOE NH/CH<sub>2</sub> détectable comme prévu dans la conformation sp E.





**Figure 3 :** spectre RMN NOESY du composé **9a**

De manière intéressante, la présence d'un groupe hydroxyle dans le composé **9b** conduit à un changement spécifique des proportions des conformères *sp E* et *ap E*, avec également une plus grande différence de déplacement chimique sur le groupe NH (mis en évidence dans la Figure 2). Pour ce dernier composé, le produit légèrement majoritaire est maintenant le conformère *ap E*, ce qui est l'inverse de ce que nous avons observé par exemple sur le composé **9a**. Nous concluons à partir de ces données que nous avons obtenu deux conformères (*sp E* et *ap E*), avec un ratio majeur de *sp E*. La prépondérance de ce dernier conformère peut être expliquée par la répulsion électronique observée dans *ap E*. Cette répulsion se produit entre l'atome d'azote de la fonction imine et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle lorsque les paires solitaires sont trop proches (Figure 5). Cette répulsion électronique pourrait conduire à une rotation autour de la liaison amide permettant à *ap E* de se convertir en *sp E* et vice-versa.



**Figure 5 :** Répulsion électronique au sein des conformères E (*ap E* et *sp E*)

L'attribution du déplacement chimique des protons des différents groupes NH, N=CH et S-CH<sub>2</sub> est présentée dans le tableau **1**

**Tableau 1** : Déplacements chimiques des composés 9a-r

Compound	Chemical Shift $\delta$ (ppm)						Ar Nature
	C(O)-NH		N=CH		CH <sub>2</sub> -CO		
	syn-	anti-	syn-	anti-	syn-	anti-	
<b>9a</b>	11.67	11.77	8.05	8.22	4.62	4.21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>9b</b>	11.01	11.14	8.36	8.44	4.6	4.22	2-OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9c</b>	11.68	11.79	8.05	8.22	4.61	4.23	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9d</b>	11.62	11.72	8.00	8.17	4.61	4.21	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9e</b>	11.98	12.08	8.20	8.31	4.68	4.36	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9f</b>	11.55	11.66	7.99	8.15	4.6	4.19	4-MeOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9g</b>	11.52	11.61	7.93	8.09	4.61	4.19	4-OH,3-MeOH-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>9h</b>	11.48	11.58	7.94	8.10	4.59	4.19	4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9i</b>	11.92	12.02	8.10	8.28	4.66	4.22	4-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9j</b>	11.40	11.48	7.91	8.06	4.60	4.20	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9k</b>	11.75	11.86	8.04	8.22	4.63	4.22	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9l</b>	11.58	11.68	7.91	8.07	4.60	4.17	3-Br-4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>9m</b>	11.90	-	8.38	8.56	4.63	4.27	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>9n</b>	11.55	11.65	7.98	8.15	4.60	4.19	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9o</b>	11.56	11.66	7.99	8.16	4.61	4.20	4-MeOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9p</b>	11.66	11.77	8.00	8.17	4.62	4.31	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>9q</b>	11.65	11.70	8.23	8.43	4.54	4.19	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> S
<b>9r</b>	11.63	11.73	7.94	8.11	4.55	4.19	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O

Les différences d'intensité des pics sur les spectres RMN <sup>1</sup>H des composés (**9a-r**) confirment que les deux conformères ont été obtenus avec des rapports différents. Ces rapports ont été calculés à l'aide de l'équation suivante (1) :  $R_{syn} = I_{syn} / (I_{syn} + I_{anti})$  et  $R_{anti} = I_{anti} / (I_{syn} + I_{anti})$  (1) où  $I_{anti}$  et  $I_{syn}$  sont les intensités du signal de chaque conformère sur le spectre RMN <sup>1</sup>H. Les valeurs de ratio obtenues montrent que les conformères sp E sont plus abondants que les ap E (65% vers 35% en moyenne respectivement). Cependant, une légère variation est observée avec le composé (**9b**), à savoir 46% de sp E vers 54% de ap E. Cette variation est certainement due à la présence de la fonction OH en position ortho qui pourrait former des liaisons hydrogène dans le conformation ap E d'où la stabilité de cette forme.

#### 4-Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé dix-huit (18) nouvelles N-acylhydrazones à partir de l'échafaudage imidazo[1,2-a]pyridine après avoir obtenu une liaison carbone-soufre en position-2 de l'hétérocycle pur. Tous ces composés ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 50 % et leurs structures ont été confirmées par des analyses spectroscopiques RMN et HRMS. Les composés N-acylhydrazones ont été obtenus sous la forme de deux conformères : E synpériplanaire et E antipériplanaire (sp E & ap E) avec un rapport d'environ 66% pour sp E contre 34% pour ap E. Lorsque la N-acylhydrazone possède une fonction hydroxyle (composé **9b**) en position ortho du phényle, le conformère ap E devient la forme principale du mélange en raison de la formation possible de liaisons hydrogène. De plus les analyse RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) effectuées dans le chloroforme montre que les composés n-acylhydrazones étaient en proportion 50/50 anti/syn. Cependant, pour le composé 9b, nous avons obtenu dans le CDCl<sub>3</sub> un rapport de 14/86 syn/anti. Cela confirme que le groupe hydroxyde a modifié les proportions des isomères pour obtenir la principale conformation "syn". Enfin, la coalescence n'a pas été obtenue à 500 MHz en chauffant la N-acylhydrazone à 80°C (353 K) dans le DMSO-d<sub>6</sub>, ni dans le CDCl<sub>3</sub>, ni à un champ RMN plus faible (80 MHz).

## 5- Bibliographic

- [1] Nasr, T.; Bondock, S.; Youns M. Eur J Med Chem **2014**, 76, 539.
- [2] Morcoss, M. M.; Abdelhafez, E. S. M. N.; Abdel-Rahman, H. M.; Abdel-Aziz, M.; El-Ella D. A. A. J Adv Bio Pharma Sc **2020**, 3, 45.
- [3] Ajani, O. O.; Iyaye K. T.; Audu, O. Y.; Olorunshola, S. J.; Kuye A. O.; Olanrewaju, I. O. J. Heterocyclic Chem. **2018**, 55, 302.
- [4] Saidugari, S.; Rao, L.; Vidya K.; Ram B.; Balram B. Ind J Chem **2017**, 56B, 177.
- [5] Morjan R. Y., Mkadm A. M., Beadman I., Elmanama A. A., Mattar M. R., Raftery J., Pritchard R. G., Awadallah A. M., Gardiner J. M. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters **2014**, 24, 24, 5796.
- [6] Çikla, P.; Küçükgülzel, S. G.; Küçükgülzel, I.; Rollas, S.; De Clercq, E.; Pannecouque, C.; Andrei, G.; Snoeck, R.; Ömer, F. S.; Bayrak, F. mpj **2010**, 1, 13,
- [7] Senkardes, S.; Kaushik-Basu, N.; Durmaz, I.; Durmaz, D. D.; Basu, A.; Atalay R.; Küçükgülzel, S G. Eur J Med Chem **2016**, 108, 301.
- [8] Zapata-Sudo, G.; Pereira, S. L.; Beira, H. J.V.; Kummerle, A. E.; Raimundo, J. M.; Antunes, F.; Sudo, R. T.; Barreiro, E. J.; Fraga C. A.M. American J Hyper **2010**, 23, 135.
- [9] Li, L.; Li, Z.; Liu, M.; Shen, W.; Wang, B.; Guo, H.; Lu, Y. Molecules **2015**, 21, 49.
- [10] Kumar, S.; Sharma, N.; Maurya I. K.; Bhasin A. K.K.; Wangoo N.; Brandão P.; Félix V.; Bhasin K.K.; Sharma R. K. Eur J Med Chem **2016**, 123, 916.
- [11] Kristjan S. G.; John D. W.; John C. D.; Leroy B. T. J Med Chem **2003**, 46, 1449.
- [12] Xiangting, G.; Zhiguo, F.; Tingting, X.; Beibei, W.; Hongjin C.; Fengli X.; Lili F.; Xiaou, S.; Yuanrong, D.; Yali, Z.; Guang, L. Drug Design, Development and Therapy **2016**, 10, 1947.
- [13] Bavetsias, V.; Chongbo, S.; Nathalie, B.; Jóhannes, R.; Paul, W.; Spiros, L.; Edward, M. Bioor Med Chem Letters **2007**, 17, 6567.
- [14] Chitti, S.; Singireddi, S. R.; Reddy, P. S. K.; Trivedi, P.; Bobde Y.; Kumar, C.; Rangan, K.; Ghosh, B.; Sekhar A. Bioor Med Chem Letters **2019**, 29, 2551.
- [15] Chezal, J.-M.; Paeshuys, J.; Gaumet, V.; Canitrot, D.; Maisonial, A.; Lartigue, C.; Gueiffier, A.; Moreau, E.; Teulade, J.-C.; Chavignon, O.; Neyts J. Eur J Med Chem **2010**, 45, 2044.
- [16] Rozada, MF A. ; Rodrigues, AV F. ; Sampiron, E. G.; Seixas, AV F.; Ernani, A. B.; Scodro, BL R.; Kioshima, E. S.; Gauze, G. F. Future Microbiology **2019**, 14, 587.
- [17] Velezheva, V.; Brennan, P.; Ivanov, P.; Kornienko, A.; Lyubimov, S.; Kazarian, K.; Nikonenko, B.; Majorov, K.; Apt, A. Bioor Med Chem Letters **2016**, 26, 978.
- [18] Amanda, S. de M.; Walfrido, B. J.; Yolanda, K. C. da S.; Alexandre-Moreira, M. S.; Rosane, de P. C.; José, R. S.; Luciano, M. L.; Lúcia, M. L.; Eliezer, J. B. Molecules **2012**, 17, 14126.
- [19] McCalla, D. R.; Reuvers, A.; Kaiser, C. J. Bacteriol **1970**, 104, 1126.
- [20] Munoz-Davila, M. Antibiotics **2014**, 3, 39.
- [21] McOsker, C. C.; Fitzpatrick, P. M. J Antimicrob Chemotherapy, **1994**, 33, 23.
- [22] Palla, G.; Predieri, G.; Domiano, P.; Vignali, C.; Turner, W. Tetrahedron, **1986**, 42, 3649.
- [23] Reis, D.C.; Despaigne, A.A.R.; Silva, J.G.D.; Silva, N.F.; Vilela, C.F.; Mendes, I.C.; Takahashi, J.A.; Beraldo, H. Molecules **2013**, 18, 12645.
- [24] Ramzan, A.; Siddiqui, S.; Irfan, A.; Al-Sehemi, A.G.; Ahmad, A.; Verpoort, F.; Chughtai, A.H.; Khan, M.A.; Munawar, M.A.; et Basra, M.A.R. Med Chem Res **2018**, 27, 388.
- [25] Wyrzykiewicz, E.; Błaszczyk, A.; Turowska-Tyrk, I. Bull Polish academy sci. Chem **2000**, 48, 213.
- [26] Syakaev, V.V.; Podyachev, S.N.; Buzykin, B.I.; Latypov, S.K.; Habicher, W.D.; Kononov, A.I. J Mol Structure **2006**, 788, 55.
- [27] Munir, R.; Javid, N.; Zia-ur-Rehman, M.; Zaheer, M.; Huma, R.; Roohi A.; Athar M. M. Molecules **2021**, 26, 4908.
- [28] Farid, M. I.; Stanislav, I. S.; Alexander, G. S. Synt paper **2001**, 419.
- [29] Oleynik, A. S.; Pevneva, N. Y.; Kandalintseva, N. V.; Prosenko, A. E.; Khoshchenko, O. M.; Dushkin, M. I., Chem Sustainable Development **2008**, 16, 551.
- [30] Bazin, M.-A.; Marhadour, S.; Tonnerre, A.; Marchand, P. Tetrahedron Letters **2013**, 54, 5378.
- [31] Ullah, S.; Kang, D.; Lee, S.; Ikram, M.; Park, C.; Park, Y.; Yoon, S.; Chun, P.; Moon, H. R. Eur J Med Chem **2019**, 161, 78.
- [32] Jagadeeswara, R. P.; Veenu, G. M.; Maasma, S. S.; Chakrathi, B. V. World J Pharma Pharma Sci **2015**, 4, 896.
- [33] Liberek, B.; Augustyniak, J.; Ciarkowski, J.; Plucinska, K.; Stachowiak, K. J Chromato A **1974**, 95, 223.
- [34] Breuer, B.; Stuhlfauth, T.; Fock, H.P. J Chromato Sci **1987**, 25, 302.
- [35] Kanamori, T.; Iwata, Y.T.; Segawa, H.; Yamamuro, T.; Kuwayama, K.; Tsujikawa, K.; Inoue, H. J Forensic Sci **2017**, 62, 1472.
- [36] Turnpenny, P.; Dickie, A.; Malec, J.; McClements, J. J Chromato B **2021**, 1164, 122514.

# Adsorption de l'Acide yellow 11 sur du charbon actif à base de coques café

KOKORA Ahou Florentine<sup>1\*</sup>, KOUASSI Aboua Narcis<sup>2</sup>, KONAN Kouamé Gervais<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> *Laboratoire des Sciences de l'Environnement, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, 02 B.P. 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*

## Résumé :

L'adsorption est l'une des techniques très sollicitée dans le traitement des eaux usées [1], sources de maladies épidémiologiques [2] car, accessible, efficace et facile d'utilisation [3 ; 4]. L'objectif de cette étude est de montrer les performances des charbons actifs (CA) issues de coque de café. Trois charbons activés avec l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) ont été expérimenté pour tester leur capacité à éliminer le colorant acide yellow 11. Dans les mêmes conditions opératoires, différents paramètres ont été étudiés en utilisant le mode batch. Les analyses ont été faites au spectrophotomètre UV Visible après centrifugation de chaque suspension. Les modèles cinétiques ont été étudié.

Les résultats des tests ont montré une amélioration de l'adsorption du colorant suivant l'augmentation du degré de  $H_3PO_4$ . Ainsi, le meilleur taux d'adsorption revient à  $CA_{H_3PO_4\ 60\%}$  avec plus de 80% d'élimination. Les résultats des modèles ont montré que la cinétique d'adsorption suit une loi d'ordre 2. Ces résultats sont prometteurs pour une utilisation de  $CA_{H_3PO_4\ 60\%}$  en milieux réels. Par conséquent, il sera évalué leur capacité à traiter les effluents de la teinturerie artisanale très pratiquée en Côte d'Ivoire.

**Mots Clés :** Acide yellow 11 ; Adsorption ; Charbon actif ; Coque de café ;

## Adsorption of yellow 11 acid on activated carbon based on coffee husks

### Abstract

Adsorption is one of the most requested techniques in the treatment of wastewater [1], sources of epidemiological diseases [2] because it is accessible, effective and easy to use [3; 4]. The objective of this study is to show the performance of activated carbons (AC) from coffee husk. Three activated carbons with orthophosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) were experimented to test their ability to remove the acid dye yellow 11. Under the same operating conditions, different parameters were studied using the batch mode. The analyses were done with UV Visible spectrophotometer after centrifugation of each suspension. Kinetic models were studied.

The results of the tests showed an improvement of the adsorption of the dye following the increase of the degree of  $H_3PO_4$ . Thus, the best adsorption rate was found for  $CA_{H_3PO_4\ 60\%}$  with more than 80% removal. The model results showed that the adsorption kinetics follows a law of order 2. These results are promising for a use of  $CA_{H_3PO_4\ 60\%}$  in real environments. Therefore, it will be evaluated their capacity to treat the effluents of the artisanal dyeing very practiced in Ivory Coast.

**Keywords :** Yellow 11 acid; Adsorption; Activated carbon; Coffee husk

### Introduction,

Trois grandes catégories de procédés (biologiques, Physiques et chimiques) ont été mis en place par les chercheurs pour le traitement d'effluents liquides notamment industriels [5]. Malheureusement, le traitement partiel de ces effluents par ces procédés impose une recherche permanent pour leur amélioration et aussi des propositions de techniques plus performantes. Cependant, de ces procédés, l'adsorption sur charbon actif appartenant au procédé physiques est la plus utilisée grâce à son efficacité reconnue pour une grande variété de colorants contenus dans les eaux usées, sa souplesse de fonctionnement, et l'absence de génération de sous-produits dangereux [1]. Dans ce contexte, pour la présente étude, nous utilisons du charbon à base de déchets agricoles locaux et activé avec de l'acide orthophosphorique pour minimiser le coût du charbon comme le font plusieurs chercheurs dont [2], [6; 7]. L'objectif de cette étude est de tester le pouvoir adsorbant des locaux pour éliminer l'acide yellow 11, colorant fortement utilisé dans la teinturerie artisanale en Côte d'Ivoire.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel

Acide yellow 11, Charbon actif (CA), agitateur magnétique

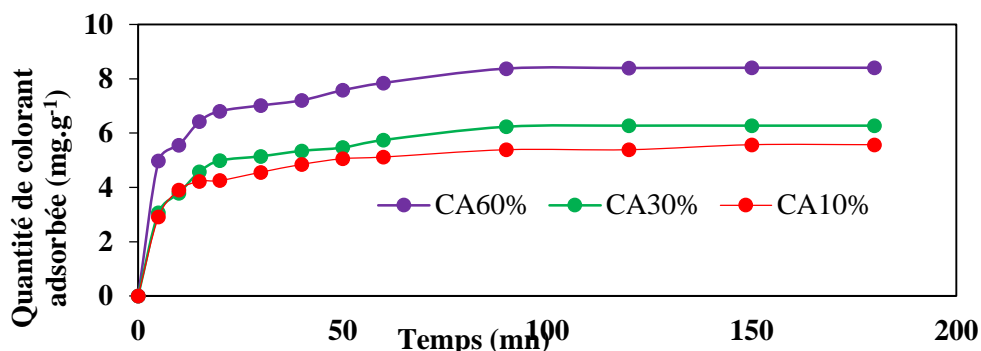
### 2.2. Méthodes

Le mode batch a été utilisé pour l'adsorption « système colorant / charbon actif ». Les conditions sont fixées et l'on fait varier le paramètre étudié chronologiquement (temps de contact (t), Masse de CA (m)). Pour chaque test, l'échantillons de CA est introduit dans une solution de colorants de 100mL contenue

dans des erlenmeyers. Suite à l'agitation sur un agitateur magnétique, au terme de chaque temps de contact, la suspension prélevée est centrifugée et analysée au spectrométrie UV/Visible. La concentration résiduelle ( $C_r$ ) est calculée ensuite la quantité adsorbée ( $Q_a$ ) est déterminée. Ensuite, le graphe  $Q_a$  à l'instant  $t$  en fonction du paramètre étudié est tracé pour chaque paramètre afin de déterminer la valeur du paramètre pour laquelle l'acide yellow 11 est efficacement adsorbé sur CA. Pour la modélisation des résultats expérimentaux, il a été étudié trois modèles cinétiques qui sont le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et celui de diffusion intra particulaire suite aux tests avec la variation de la concentration initiale ( $C_0$ ) de la solution.

## Résultats et discussion

### 3.1. Premier sous-titre



L'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide yellow 11 a été réalisée. Les résultats sont représentés par la **figure 1**. Les tests se sont déroulés à 25°C avec  $C_0$  égale à 240 mg.L<sup>-1</sup> et  $m$  égale à 2 g. Les tests se sont déroulés à une température égale à 25°C

**Figure 1** : Evaluation de l'adsorption de l'acide yellow 11 sur **CA<sub>10%</sub>**, **CA<sub>30%</sub>**, **CA<sub>60%</sub>**

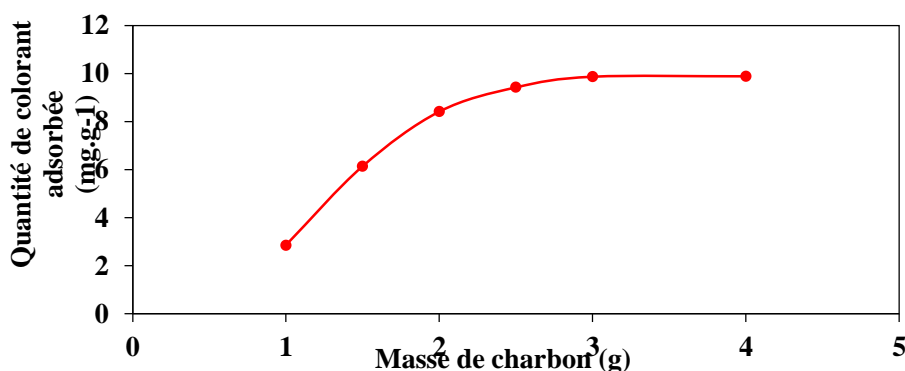
Les cinétiques d'adsorption du colorant acide yellow 11 sur ces différents charbons préparés présentent la même allure caractéristique. L'adsorption du colorant est forte dès les premières minutes de contact colorant-charbon activé. Cette phase est suivie d'une augmentation lente qui devient insignifiante à partir de la 90<sup>ème</sup> minute jusqu'à l'atteinte du temps d'équilibre qui est de 150 minutes pour CA<sub>60%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA<sub>10%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> puis de 120 minutes pour CA<sub>30%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ainsi, une proportion relativement grande de colorant fixé à la fin du temps de contact, est observée dans les 10 premières minutes (2,92 mg.g<sup>-1</sup> pour CA<sub>10%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 3,07 mg.g<sup>-1</sup> CA<sub>30%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et près de 4,98 mg.g<sup>-1</sup> pour CA<sub>60%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Cette forte adsorption, observée peut être expliquée par l'importance du nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant en début d'expérience. En outre, l'augmentation rapide du rendement d'élimination (taux d'adsorption ou quantité adsorbée) du colorant durant les dix premières minutes serait dû au transfert de masse externe qui est rapide. Tandis que l'augmentation de plus en plus lente de ce rendement d'élimination du colorant jusqu'au temps d'équilibre pourrait signifier qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, correspondant généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant [8]. Aussi,  $Q_a$  augmente suivant degré d'activation (en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 10 à 60%), voir **tableau I**. Cela traduirait l'amélioration de la qualité de CA par l'augmentation de l'agent activant. Nos résultats sont en cohérence avec plusieurs études ayant rapporté que l'utilisation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a permis de produire des matériaux possédant une structure poreuse bien défini, une grande surface spécifique et de bons rendements [9,10] favorisant ainsi une forte adsorption de polluants. En effet, cet activateur favorise la dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des biopolymères constitutifs des biosorbants. Il permet également la conversion d'hydrocarbures aliphatiques en composés aromatiques augmentant ainsi le rendement en adsorbant actif [11 ; 12]. Par conséquent, avec les quantités absorbées observées, le CA<sub>60%</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est retenu pour la suite de l'étude.

**Tableau I :** Quantité adsorbée et taux d'adsorption correspondant de l'acide yellow 11 sur les charbons activés avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au terme du temps de contact

Types charbons	Quantité adsorbée	Taux d'adsorption
activés avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(mg.g <sup>-1</sup> )	(%)
CA <sub>10%</sub>	5,75	47,91
CA <sub>30%</sub>	6,28	52,34

### 3.2. Deuxième sous-titre :

La masse optimum pour l'élimination du colorant acide yellow 11 a été déterminée en faisant varier la masse de CA (1 à 4 g) et en respectant les conditions opératoires définies. La **figure 2** présente les résultats obtenus.



**Figure 2 :** Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

On note que l'augmentation de la masse de CA améliore considérablement le phénomène d'adsorption. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de CA qui implique un ajout systématique de sites disponibles. Ainsi, le maximum du rendement d'adsorption du colorant acide yellow 11 est enregistré pour la plus forte masse qui est de 4 g (9,89 mg.g<sup>-1</sup>) correspondant à un taux de d'adsorption de 82,42 % contre 2,85 mg.g<sup>-1</sup> soit 23,74 % pour la plus petite masse de CA utilisée (1g). Ces résultats sont similaires à ceux de [13] qui ont fait les mêmes observations. Cependant, il est constaté que la capacité d'adsorption par unité de masse de charbon, diminue d'une masse inférieure à une masse supérieure jusqu'à devenir presque insignifiante. Ainsi, cette capacité d'adsorption qui était de 3,62 mg.g<sup>-1</sup> en passant de 1g de charbon à 1,5g, passe à 2,28 mg.g<sup>-1</sup> (pour 2g), à 1,01 mg.g<sup>-1</sup> (pour 2,5g), à 0,45mg.g<sup>-1</sup> (pour 3g) et à 0,02 mg.g<sup>-1</sup> (pour 4g). Cette diminution peut expliquer par le fait du contact entre les grains de charbon qui deviendrait import avec l'excès de masse réduisant la surface disponible. Par conséquent, cela entraînerait la chute du rendement du charbon en thème d'efficacité pour la quantité adsorbée. Il s'agit en effet de l'agglomération des particules de charbons qui rend une partie des pores indisponibles réduisant ainsi la capacité d'adsorption du charbon [14].

### 3.3. Détermination de la modélisation cinétique

L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [15]. Pour ce faire, trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du colorant acide yellow 11 sur le charbon activé de coques café. Les paramètres cinétiques étudiés sont répertoriés dans le **tableau II**.

**Tableau 2 :** Paramètres cinétiques des modèles cinétiques en fonction des différentes concentrations

initiales du colorant acide yellow 11.

Modèles	Paramètres	100	200	240	300	400
$R^2$ Pseudo		0,96		0,90	0,75	0,66
	K1 (min <sup>-1</sup> )	-0,09	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05
1 <sup>er</sup> ordre	Qecal (mg.g <sup>-1</sup> )	4,140	5,23	4,85	4,41	8,76
	Oeexpn (mg.g <sup>-1</sup> )	4,40	7,40	8,80	8,90	8,79
$R^2$ Pseudo		0,99		0,99	0,99	0,99
	K2 (mg <sup>-1</sup> .g.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,13	0,026	0,026	0,012
2 <sup>ème</sup> ordre	Qecal (mg.g <sup>-1</sup> )	4,50	7,60	9,10	9,10	8,60
	Oeexpn (mg.g <sup>-1</sup> )	4,40	7,40	8,80	8,90	8,79
$R^2$ Diffusion		0,5336		0,6602	0,5812	0,6974 0,6702
	Kid (mg.g <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	0,2106	0,399	0,4447	0,4319	0,4528
intra	Qecal (mg.g <sup>-1</sup> )	1,49	3,34	3,98	3,61	4,29
particulaire	Qeexp (mg.g <sup>-1</sup> )	4,40	7,40	8,90	8,79	8,83

L'analyse des résultats montre que les valeurs des quantités de colorant adsorbées calculées (Qecal) à partir du modèle pseudo ordre 2 sont comparables à celles obtenues expérimentalement (Qeexp) contrairement aux modèles pseudo ordre 1 et de diffusion intra particulaire. Ces observations montrent que le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre permet de décrire parfaitement la cinétique d'adsorption du colorant acide yellow 11 sur le charbon étudié en accord avec l'affirmation de [15].

#### 4. Conclusion

Au terme de notre étude, il ressort que le CA<sub>60%H304</sub> absorbe plus l'acide yellow 11 contrairement à CA<sub>30%H304</sub> et CA<sub>10%H304</sub>. Il a également montré que l'augmentation de la masse de CA (CA<sub>60%H304</sub>) a impacté fortement l'adsorption du colorant. En effet, l'augmentation du CA a favorisé l'augmentation de Qa autrement dit le rendement d'adsorption. L'étude des modèles cinétique a montré que les cinétiques d'adsorption sont contrôlées par le modèle du pseudo deuxième ordre avec un coefficient de détermination très proche de 1 (R2 = 0,99). En perspectives, vu les valeurs prometteuses des Qa, il sera testé la capacité d'adsorption de CA<sub>60%H304</sub> en milieu réel.

#### 5. Bibliographie : numérotées dans le texte avec des [ ], ici par ordre d'apparition

- [1] Zhou Y., Zhang L. et Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. *J. Mol. Liq.*, **2015**, 212, pp.739-762.
- [2] Coulibaly-Kalpy J., Koffi K.S., Yéo A. , Yah K. L. , Bamba A. , Coulibaly E., Kacou-N'douba A., Dosso M. .Étude de la qualité des eaux usées des deux retenues du bassin du Gourou au carrefour de l'Indénié à Abidjan. *Journal of Applied Biosciences*, **2012**, pp.11138-11144
- [3] Ru-Ling T., Feng-Chin W. et Ruey-Shin J. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, **2003** pp. 487–495.
- [4] Aboua K.N., Yobouet Y.A., Yao K.B., Gone D.L., Trokourey A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macore fruit. *Journal of Environmental Management*, **2015**, 156, pp. 10-14,
- [5] Chequer F.M.D., Angeli J.P.F., Ferraz E.R.A., Tsuboy M.S., Marcarini J.C., Mantovani M.S. et De Oliveira D.P. The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, **2009**, pp 83-86.
- [6] Aboua K. N. Optimisation par le plan factoriel complet des conditions de production de charbon actif et son utilisation pour l'élimination de colorants et métaux lourds en solution aqueuses. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny, Côte d'Ivoire. 2013.

- [7] **Kra D. O., Kouadio N. A., Atheba G.P., Coulibaly B., Allou N. B., Gbassi K. G. et Trokourey A.** Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium). *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 2015, pp. 542-553.
- [8] **Creangă C.M.** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 201p
- [9] **Cherifi H., Fatiha B. et Salah H.** Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, pp. 282: 52-59.
- [10] **Molina-Sabio M. et Rodriguez-Reinoso F.** Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, 241, pp. 15-25.
- [11] **Jagtoyen M. et Derbyshire F.** Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*, 1998, 36, pp.1085-1097
- [12] **Zhang F.S., Nriagu J.O. et Itoh H.** Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Res.*, 2005, 39: 389-395.
- [13] **Belaid K. et Kacha S.** Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Journal Water Sci.*, 2011, 24, pp. 131-144.
- [14] **Bennani A.K., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M. et Yaacoubi A.** Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science*, 2010, 23, pp. 375-388.
- [14] **Omri A. et Benzina M.** Adsorption characteristics of silver ions onto activated carbon prepared from almond shell. *Desalination Water Treat.*, 2013, 51, pp. 2317-2326.
- [16] **Ho Y.S. et McKay G.** A multi-stage batch sorption design with experimental data. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, 17, pp. 233-243



# Photodégradation hétérogène du Pyriméthanol et de sa formulation commerciale avec TiO<sub>2</sub> immobilisé sur des mousses de β-SiC

Ignace Christian M'Bra<sup>1,5\*</sup>, Patricia García-Muñoz<sup>2</sup>, Patrick Drogui<sup>4</sup>, Nicolas Keller<sup>2</sup>, Ekou Lynda<sup>5</sup>, Ekou Tchiroua<sup>5</sup>, Albert Trokourey<sup>3</sup> et Didier Robert<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, CNRS-UMR7515 Université de Strasbourg, antenne de Saint-Avold, Université de Lorraine, 12 rue Victor Demange 57500 Saint-Avold, France.

<sup>2</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, CNRS-UMR7515-University Strasbourg, 25 Rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France.

<sup>3</sup> Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et de la Technologie (SSMT), Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, Côte d'Ivoire.

<sup>4</sup> Institut National de la Recherche Scientifique (INRS – Eau, Terre et environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec city, Québec, G1K 9A9, Canada.

<sup>5</sup> Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua Abidjan, UFR Sciences Fondamentales et Appliquées (SFA), Côte d'Ivoire.

\*Auteur correspondant : mbraignace@yahoo.fr

## Résumé

L'utilisation des fongicides en viticulture pose un problème environnemental surtout pour la santé de l'Homme. La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancé pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau. Notre travail consiste à supporter du TiO<sub>2</sub> sur β-SiC pour traiter des eaux contaminées par des fongicides. TiO<sub>2</sub> P25 a été immobilisé sur β-SiC par dip-coating. Les cinétiques de dégradation du pyriméthanol et de sa formulation commerciale Scala<sup>®</sup>, un fongicide produit par la compagnie BASF, ont été effectuées dans un réacteur. Les images au MEB ont montré l'homogénéité du film de TiO<sub>2</sub> sur β-SiC. Il a été utilisé pour dégrader le pyriméthanol et le Scala<sup>®</sup>. Après 4 h de traitement sous UV-A par TiO<sub>2</sub>/β-SiC dans nos conditions (C<sub>0</sub> = 10 ppm ; Débit = 26 mL.min<sup>-1</sup> ; pH = 6,7 ; 2 TiO<sub>2</sub>/β-SiC), 88 % et 76 % de pyriméthanol et Scala ont été éliminés avec une minéralisation de 58 % et 47 %, respectivement. TiO<sub>2</sub>/β-SiC est stable et efficace pour dégrader et minéraliser le pyriméthanol et le Scala<sup>®</sup>. Ceci est un résultat encourageant à l'échelle industrielle. Il serait important de suivre l'évolution des sous-produits du pyriméthanol et du Scala.

**Mots clés** : Photocatalyse ; TiO<sub>2</sub>/β-SiC ; Scala ; Pyriméthanol ; Fongicide.

## Abstract

The use of fungicides in viticulture poses an environmental problem especially for human health. Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process for the degradation of organic pollutants in water. Our work consists in supporting TiO<sub>2</sub> onto β-SiC to treat water contaminated by fungicides. TiO<sub>2</sub> P25 was immobilized on β-SiC by dip-coating. The degradation kinetics of pyrimethanil and its commercial formulation Scala<sup>®</sup>, a fungicide produced by the company BASF, were carried out in a reactor. SEM images showed the homogeneity of the TiO<sub>2</sub> film on β-SiC. It has been used to degrade pyrimethanil and Scala<sup>®</sup>. After 4 hours of treatment under UV-A with TiO<sub>2</sub>/β-SiC under our conditions (C<sub>0</sub> = 10 ppm; Flow rate = 26 mL.min<sup>-1</sup>; pH = 6.7; 2 TiO<sub>2</sub>/β-SiC), 88 % and 76 % pyrimethanil and Scala were removed with 58 % and 47 % mineralization, respectively. TiO<sub>2</sub>/β-SiC is stable and effective in degrading and mineralizing pyrimethanil and Scala<sup>®</sup>. This is an encouraging result on an industrial scale. It would be important to follow the evolution of the by-products of pyrimethanil and Scala.

**keywords**: Photocatalysis; TiO<sub>2</sub>/β-SiC foam; Scala; Pyrimethanil; Fungicide.

## Introduction

L'utilisation de pesticides chimiques depuis un demi-siècle a permis une augmentation spectaculaire du rendement des cultures et le développement de l'agriculture intensive. Les conséquences de l'utilisation intensive des pesticides sont une contamination généralisée de l'environnement, l'émergence d'une résistance des ravageurs à ces produits, la présence de résidus de pesticides dans les aliments et les effets négatifs sur la santé humaine et faunique [1]. La vigne est l'une des cultures qui subit le plus de traitements phytosanitaires. En moyenne, vingt traitements sont appliqués annuellement en Europe. Les principaux traitements fongicides sont nécessaires pour contrôler deux maladies importantes, l'oïdium

et le mildiou, qui génèrent 70 % des coûts totaux de la culture de la vigne selon un rapport INRA de 2006. Dans ce contexte, la filière viti-vinicole est de plus en plus concernée par les problématiques environnementales, toxicologiques et sanitaires. De nouvelles solutions sont nécessaires pour accompagner le secteur viticole à changer de pratiques qui allient une meilleure protection de l'environnement : réduction de l'utilisation des pesticides mais aussi un meilleur traitement des eaux contaminées par les fongicides dans le vignoble. Au cours des deux dernières décennies, les procédés d'oxydation avancés et en particulier la photocatalyse ont suscité d'énormes considérations et se sont révélés être les méthodes «vertes» et efficaces pour la purification et la désinfection de l'eau [2]. Ce processus est basé sur l'absorption de la lumière par un semi-conducteur, généralement  $\text{TiO}_2$ , pour produire des paires électron-trou, réagissant à l'interface pour produire des espèces oxydantes telles que le radical hydroxyle ou superoxyde. Les radicaux hydroxyles ont été considérés comme les principales espèces actives lors de la réaction d'oxydation photocatalytique. L'un des principaux avantages de la photocatalyse est sa capacité à minéraliser, sans sélectivité, la majorité des composés organiques notamment les molécules actives contenues dans les formulations commerciales de pesticides. Cependant, l'utilisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  en suspension pose le problème de la récupération du photocatalyseur après le traitement. Afin de résoudre ce problème, la photocatalyse assistée a été développée depuis de nombreuses années [3]. L'utilisation de supports tridimensionnels est nécessaire pour améliorer la surface d'échange entre le photocatalyseur supporté et le polluant organique. Dans notre institut, nous avons développé des matériaux de support 3D en mousses de carbure de silicium qui conviennent parfaitement en raison de leur résistance chimique élevée, de leur stabilité thermique exceptionnelle et de leur macroporosité offrant une surface interne élevée permettant l'immobilisation de grandes quantités de photocatalyseurs [4]. Scala®, de BASF Company, est un fongicide commercial efficace qui cible les agents pathogènes fongiques tels que la moisissure grise et l'oïdium dans une variété de cultures, notamment les pommes, les oranges, les fraises et les vignes. Mais le pyriméthanil, sa substance active, est toxique pour la vie aquatique et les organes de plusieurs modèles animaux dans des études antérieures [5]. Le pyriméthanil est classé dans le groupe C « cancérigène possible pour l'homme » par la base de données de chimie ouverte PubChem. Certaines études ont montré l'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination du pyriméthanil de l'eau [6-9], mais très peu impliquaient un système de catalyseur supporté [10, 11] ou sa formulation commerciale [12]. Cette étude évalue les influences de certains paramètres importants (pH,  $C_{\text{TiO}_2}$ ,  $C_{\text{pyriméthanil}}$ , ...) impliqués lors de la dégradation photocatalytique du Pyriméthanil [N-(4,6-diméthylpyrimidin-2-yl) aniline] et de sa formulation commerciale (Scala®) en présence de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  P25 supportées sur des mousses  $\beta$ -SiC [13, 14]. L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions expérimentales optimales pour la dégradation photocatalytique et la minéralisation du pyriméthanil dans un photoréacteur pilote de laboratoire avec photocatalyseur supporté intégré.

## Méthodologie

### 2.1. Produits chimiques et matériaux

Pyriméthanil ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$ , 99,9 %, Techlab), formulation commerciale de Scala® (40 %, P/V, pyriméthanil de Bayer),  $\text{TiO}_2$ -P25 (taille moyenne 20 nm, pureté 97 %, surface spécifique  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et 80 % anatase, 20 % rutile, Evonik industries) ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. Anhydride d'éthanol à 99,8 % et tétra isopropoxyde de titane (TIPT,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , 97 %) ont été achetés respectivement chez Fluka et Sigma-Aldrich. De l'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

### 2.2. Préparation de mousses $\text{TiO}_2$ $\beta$ -SiC par trempage dans une suspension de $\text{TiO}_2$

Les mousses alvéolaires  $\beta$ -SiC ont été synthétisées et fournies par SICAT Entreprise (Willstätt, Allemagne) [15]. Les échantillons de mousses ont une dimension de 9,5 cm (longueur)  $\times$  6 cm (largeur)  $\times$  1 cm (épaisseur), avec une masse d'environ 20 g. Les mousses ont été calcinées à 450 °C puis à 1000 °C pendant 2 h afin d'éliminer le carbone organique résiduel. Chaque échantillon de mousse  $\beta$ -SiC a été complètement immergé dans la suspension de  $\text{TiO}_2$  (10 g de  $\text{TiO}_2$  P25 et 4 mL de TIPT dans 200 mL d'éthanol sec) pendant trois minutes à une vitesse de 5 rpm afin d'immobiliser les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  sur la mousse. Cette opération a été répétée cinq fois. Puis les matériaux photocatalytiques ont été séchés à température ambiante pendant 20 min, en évitant le colmatage des alvéoles. Des mousses de  $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC ont été placées dans une étuve à 110 °C pendant une nuit pour évaporer les composés organiques résiduels. Par la suite, les mousses  $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC ont été portées au four à 450 °C pendant 2 h à une vitesse de montée de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Le pourcentage massique moyen de  $\text{TiO}_2$  P25 par mousse est d'environ 7,5 %

correspondant à 1,5 g de TiO<sub>2</sub> P25 fixé sur le support. Les matériaux photocatalytiques ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage (MEB). MEB a été réalisée en mode électronique secondaire sur un JEOL-JSM-6700F microscope équipé d'un canon à émission de champ et fonctionnant avec un potentiel d'extraction allant de 1 à 10 kV.

### 2.3. Dispositif photocatalytique

Des expériences photocatalytiques ont été réalisées en mode recirculation dans un photoréacteur en polypropylène de dimensions 20 cm (longueur) × 7,5 cm (largeur) × 2,5 cm (profondeur). Un ou deux échantillons de mousse(s) TiO<sub>2</sub>/β-SiC ont été introduit(s) à l'intérieur du photoréacteur pour effectuer les tests photocatalytiques. Le photoréacteur était recouvert d'une plaque de quartz. Deux lampes UV-A (Philips 18 W) ont été placés horizontalement à 2 cm au-dessus du réacteur pour illuminer les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>/β-SiC (Figure 1). La longueur d'onde d'irradiation était d'environ 368 ± 20 nm avec une irradianance d'environ 60 W.m<sup>-2</sup> (radiomètre, domaine spectral : 315–400 nm ; HD 9021 ; Delta OHM ; Italie). Les solutions traitées (Pyrimethanil ou Scala® avec une concentration comprise entre 10 et 25 mg.L<sup>-1</sup>) ont été mises en circulation dans le système de réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique (Master Flex, modèle 7520-47) à un débit allant de 26 à 78 mL min<sup>-1</sup> avec un temps de résidence variant de 4 à 12 mn environ. Avant chaque irradiation, les mousses TiO<sub>2</sub>/β-SiC ont été conservées 1 h à l'obscurité. La concentration restante de pyriméthanil et de Scala a été déterminée avec un spectrophotomètre UV-vis et par analyse du COT sans filtration.

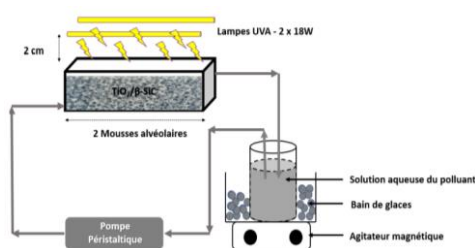


Figure 1 : Dispositif expérimental pour la dégradation des polluants par le matériau TiO<sub>2</sub>/β-SiC en mode recirculation.

## Résultats et discussion

### 3.1. Caractérisation du matériau TiO<sub>2</sub>/β-SiC

Après trempage dans une suspension de TiO<sub>2</sub> et calcinée à 450 °C, la mousse revêtue a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage (Figure 2). Dans le cas de la suspension de TiO<sub>2</sub> contenant du TIPT, le revêtement est très homogène (Figure 2a), mais en l'absence de TIPT certaines fissures sont mises en évidence à l'échelle microscopique (Figure 2b) dues aux déformations lors de l'étape de séchage (dip-coating) ou l'étape de calcination à 450 °C [15]. Ceci suggère que l'ajout de TIPT améliore le mode de dépôt et la stabilité du matériau photocatalytique car il joue le rôle de liant. En revanche, la stabilité du dépôt a été vérifiée systématiquement par pesée des mousses TiO<sub>2</sub>/SiC avant et après les essais photocatalytiques. Aucune différence significative n'a été trouvée même après une utilisation importante (13 fois) du même échantillon.

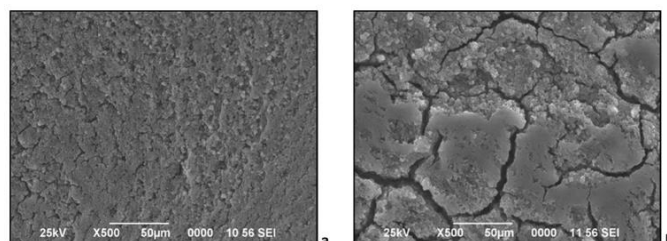
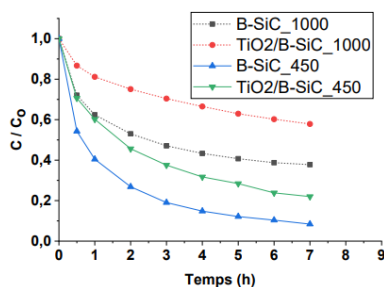


Figure 2 : Images MEB de la surface des films du TiO<sub>2</sub> P25 revêtus sur les mousses alvéolaires β-SiC<sub>450</sub> a) avec ajout de TIPT et b) sans ajout de TIPT.

## 3.2. Influences des paramètres opératoires

### 3.2.1. Influence de la température de calcination des mousses $\beta$ -SiC

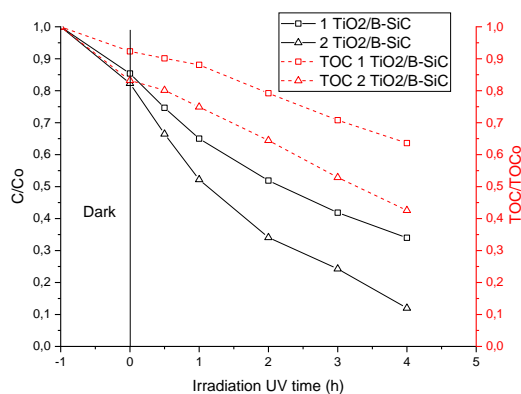
Les résultats ont montré qu'il y avait une forte adsorption du pyriméthanol sur les matériaux photocatalytiques préparés avec des mousses calcinées à 450 °C (environ 80 % après 7 h), cette adsorption est divisée par deux avec des mousses calcinées à 1000 °C pendant 2 h (figure 3). Ceci s'explique par la présence dans les alvéoles des mousses de produits carbonés organiques, qui sont ensuite éliminés à des températures plus élevées. Pour la suite de notre travail, toutes les mousses ont été traitées à 1000 °C avant le dépôt de  $\text{TiO}_2$  P25.



**Figure 3 :** Influence de la température de calcination des mousses  $\beta$ -SiC sur la cinétique d'adsorption du Pyriméthanol : Deux  $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC (à 450 °C et à 1000 °C) ;  $C_{\text{Pyri}} = 10$  ppm ;  $V = 500$  mL ;  $\text{pH} = 6,7$  ; Débit =  $26 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ; mode recirculation.

### 3.2.2. Influence du nombre de mousses dans le réacteur

La figure 4 montre l'influence du nombre de mousses dans le photoréacteur. Les résultats ont montré lorsque le nombre de mousses passe de un (1) à deux (2) dans le réacteur, l'activité photocatalytique augmente. Ainsi, les taux de dégradation et de minéralisation du pyriméthanol passent respectivement de 66 % à 88,02 % et de 36,39 % à 57,45 %. Lorsqu'on augmente le nombre de mousses, le nombre de sites actifs à la surface des films de  $\text{TiO}_2$  P25 augmente, soit une augmentation de la surface spécifique du matériau photocatalytique.

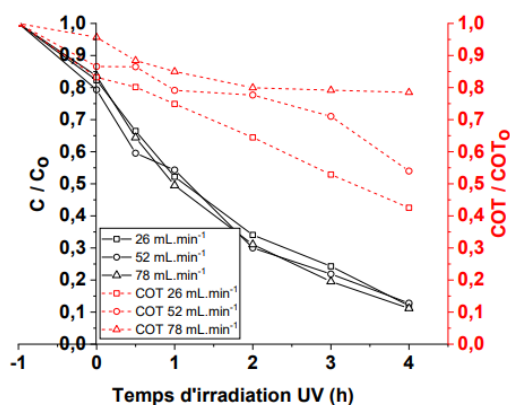


**Figure 4 :** Influence du nombre de mousses dans le réacteur : un ou deux  $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC (1000 °C) ;  $C_{\text{Pyri}} = 10$  ppm ;  $V = 500$  mL ;  $\text{pH} = 6,7$  ; Débit =  $26 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ; mode recirculation.

### 3.2.3. Influence du débit

Une étude de débit est essentielle pour montrer la réponse de l'efficacité du réacteur à différents débits. En épuration, l'étude de débit est généralement utilisée pour optimiser l'efficacité du réacteur. Ici, dans un système fermé fonctionnant en mode recirculation, un compromis doit être trouvé entre l'efficacité photocatalytique, le débit et le transfert de masse [20]. L'augmentation du débit de  $26$  à  $78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (correspondant à une diminution du temps de séjour de 12 à 4 min) n'a entraîné qu'une légère augmentation du taux de disparition (Figure 5).

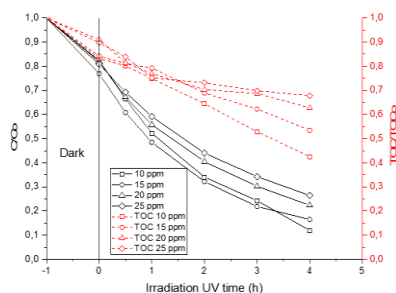
Ce n'est pas le cas pour les taux de minéralisation (Figure 5). Nous avons clairement observé que le débit avait une incidence sur la photo-oxydation des sous-produits. Il est probable que les sous-produits se dégradent moins rapidement que le pyriméthanol et dans ce cas, le facteur le plus important est le temps de séjour dans le photoréacteur. C'est un paramètre qui devra être considéré pour une application à grande échelle du traitement photocatalytique du pyriméthanol.



**Figure 5 :** Influence du débit dans le réacteur : Débit = 26 ; 52 ; 78 mL.min<sup>-1</sup> ; Deux TiO<sub>2</sub>/β-SiC<sub>1000</sub> ; C<sub>Pyri</sub> = 10 ppm ; V = 500 mL ; pH = 6,7 ; mode recirculation.

### 3.2.4. Influence de la concentration initiale du Pyriméthanyl

La figure 6 présente l'effet de la concentration initiale en polluants dans la solution. Les résultats ont montré que les meilleurs taux d'abattements ont été enregistré à 10 ppm. Ainsi, lorsque la concentration augmente de 10 à 25 ppm, la constante de vitesse de dégradation du pyriméthanyl décroît de 0,094 à 0,060 min<sup>-1</sup> suivant une cinétique de pseudo-ordre un. Le taux de minéralisation décroît de 62 à 25 % après une heure de traitement à l'UV. Lorsqu'on augmente la concentration, le nombre de molécules sur les sites actifs du TiO<sub>2</sub> augmente, encombrant ainsi ces derniers. La production constante des radicaux hydroxyles est insuffisante pour éliminer efficacement toutes les molécules.

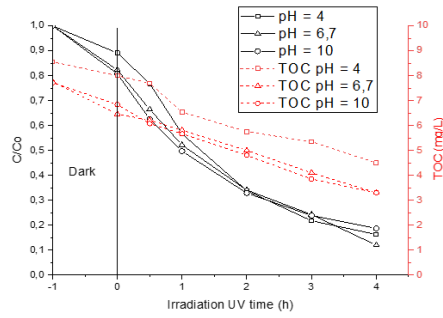


**Figure 5 :** Influence de la concentration initiale en Pyriméthanyl : C<sub>Pyri</sub> = 10 ; 15 ; 20 ; 25 ppm ; V = 500 mL ; pH = 6,7 ; Débit = 26 mL.min<sup>-1</sup> ; Deux TiO<sub>2</sub>/β-SiC<sub>1000</sub> ; mode recirculation.

### 3.2.5. Influence du pH de la solution

Dans la gamme de pH allant de 4 à 10, la cinétique de dégradation du pyriméthanyl était dépendant du pH (Figure 6). Le groupe amino est protoné à un pH autour de 4 car la valeur pK<sub>a</sub> du pyriméthanyl est de 3,52. A ce pH, la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée positivement ; donc il y a des forces répulsives faibles avec du pyriméthanyl. A l'état basique (pH = 10), il y a répulsion entre la surface négative du TiO<sub>2</sub> et les paires d'électrons libres des trois atomes d'azote ainsi que le cycle aromatique, expliquant la faible constante de vitesse à pH = 10.

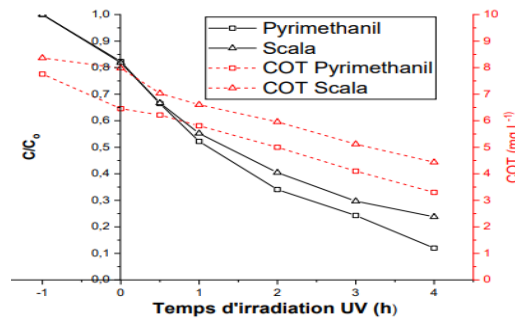
Enfin, le meilleur résultat est obtenu à pH naturel (6,7), car la molécule est neutre et, dans cette condition, les interactions électrostatiques entre le pyriméthanyl et la surface de TiO<sub>2</sub> est faible, mais optimale. C'est un résultat important pour les applications industrielles car on n'aura pas besoin d'ajuster le pH pendant le traitement.



**Figure 6** : Influence du pH de la solution en pyriméthanol :  $pH = 4 ; 6,7 ; 10$  ;  $C_{Pyri} = 10$  ppm ;  $V = 500$  mL ; Débit =  $26$  mL.min<sup>-1</sup> ; deux TiO<sub>2</sub>/β-SiC<sub>1000</sub> ; mode recirculation.

### 3.3. Comparaison des activités photocatalytiques du Pyriméthanol et du Scala

Le Scala, formulation commerciale du Pyriméthanol (molécule active) contient très peu de surfactants en masse. C'est pourquoi, les cinétiques de dégradation du Scala (76,23 %) et du Pyriméthanol (88,02 %) sont très proches (Figure 7). Après une heure d'irradiation, nous avons une diminution lente de la cinétique de dégradation du Scala et du Pyriméthanol. Leurs constantes de vitesse apparentes de disparition sont  $0,00706$  min<sup>-1</sup> et  $0,00503$  min<sup>-1</sup> respectivement pour le Pyriméthanol et le Scala (Tableau I). Il en est de même pour leurs constantes de vitesse de minéralisation (Tableau I). Ces résultats s'expliquent par le fait qu'il y a une compétition active à la surface du photocatalyseur entre les molécules du Pyriméthanol dans le Scala et les molécules additives. D'où une réduction de l'activité photocatalytique du Pyriméthanol dans le Scala.



**Figure 7** : Comparaison de la cinétique de dégradation photocatalytique du Pyriméthanol à celle de sa formulation commerciale Scala :  $C_{Pyri} = 10$  ppm ;  $C_{Scala} = 10$  ppm ;  $V = 500$  mL ;  $pH = 6,7$  ; Deux TiO<sub>2</sub>/β-SiC<sub>1000</sub> ; Irradiance =  $60$  W.m<sup>2</sup> ; mode recirculation.

**Tableau I** : Taux d'abattements du Pyriméthanol et du Scala et des COT lors de leurs éliminations en mode recirculation par TiO<sub>2</sub>/β-SiC<sub>1000</sub> après 4 h d'irradiation UV-A.

Paramètres photocatalytiques	Pyriméthanol pur	Scala
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	0,00706	0,00503
% fongicide éliminé	88,02	76,23
COT éliminé (mg. L <sup>-1</sup> )	4,456	3,927
$k_{cot}$ (mg. L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,01432	0,01359
% COT éliminé	57,45	46,96

## Conclusion

La dégradation photocatalytique du pyriméthanil et sa commercialisation formulation (Scala) en solution aqueuse a été étudiée en présence de TiO<sub>2</sub> P25 supporté sur des mousses  $\beta$ -SiC calcinées à 1000 °C sous rayonnement UV-A. Dans nos conditions, divers paramètres expérimentaux influençant les cinétiques ont été étudiées tels que le pH, la concentration en fongicide, le débit et le nombre de mousses dans le photoréacteur. Les résultats ont montré que le film de TiO<sub>2</sub> à la surface du support était pratiquement homogène grâce à l'ajout du TIPT qui a joué le rôle de liant. La concentration optimale en fongicide était de 10 ppm et qu'il fallait travailler au pH naturel. Pour optimiser le taux de minéralisation, il faut un faible débit de la solution à traiter dans le photoréacteur. Après 4 h de traitement, nous avons dégradé respectivement 88 % et 74 % de Pyriméthanil et de Scala et minéralisé 58 % de Pyriméthanil et 47 % de Scala. Ce sont des résultats très encourageants car il n'est pas nécessaire de filtrer pour séparer le catalyseur de l'eau traitée. Ce qui est très important pour une utilisation à grande échelle de ce procédé.

## Bibliographie

- [1] J.M. Gerage, A.P.G. Meira, M.V. da Silva, *Nutrire* 42 (2017) 1-9.
- [2] D. Robert, N. Keller, E. Selli, *Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge*, Springer, 2017, pp. 12503-12505.
- [3] D. Robert, V. Keller, N. Keller, *Immobilization of a Semiconductor Photocatalyst on Solid Supports: Methods, Materials, and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013, pp. 145-178.
- [4] A.N. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller, *Catalysis today* 209 (2013) 13-20.
- [5] I. Bernabò, A. Guardia, R. Macirella, S. Sesti, A. Crescente, E. Brunelli, *Aquatic Toxicology* 172 (2016) 56-66.
- [6] J. Araña, C.F. Rodríguez, J.H. Melián, O.G. Díaz, J.P. Peña, *Journal of Solar Energy Engineering* 130 (2008) 041002.
- [7] J. Gomis, A. Arques, A. Amat, M. Marin, M. Miranda, *Applied Catalysis B: Environmental* 123 (2012) 208-213.
- [8] J. Araña, C.G. i Cabo, C.F. Rodríguez, J.H. Melián, J.O. Méndez, J.D. Rodríguez, J.P. Peña, *Chemosphere* 71 (2008) 788-794.
- [9] A. Agueera, E. Almansa, A. Tejedor, A.R. Fernandez-Alba, S. Malato, M.I. Maldonado, *Environmental science & technology* 34 (2000) 1563-1571.
- [10] K. Elatmani, G. Plantard, D. Sacco, I. Aitichou, V. Goetz, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1117-1124.
- [11] K. Elatmani, G. Plantara, V. Goetz, *Materials Research Bulletin* 101 (2018) 6-11.
- [12] A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A.R. Fernández-Alba, S. Malato, M.I. Maldonado, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 1563-1571.
- [13] C.B.D. Marien, M. Le Pivert, A. Azaïs, I.C. M'Bra, P. Drogui, A. Dirany, D. Robert, *Journal of Hazardous Materials* 370 (2019) 164-171.
- [14] I.C. M'Bra, G.P. Atheba, D. Robert, P. Drogui, A. Trokourey, *American Journal of Analytical Chemistry* 10 (2019).
- [15] I.C. M'Bra, D. Robert, N. Keller, P. Drogui, A. Trokourey, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20 (2020) 5938-5943.

## **Emissions d'aérosol par la chaîne de cimenterie de la zone portuaire de Lomé (Togo) de 2010 à 2018**

SABI Kokou<sup>1,2\*</sup>, GBEDJANGNI Kokou Eric<sup>1</sup>, KORIKO Moursalou<sup>1,2</sup>, SONLA Hèzouwè<sup>1</sup> et YAYA Bahéma<sup>1</sup>

1. *Laboratoire de Chimie Atmosphérique (LCA), Faculté Des Sciences (FDS), Université De Lomé (UL).*
2. *Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté Des Sciences (FDS), Université de Lomé (UL)*

Communicateur: SABI Kokou

\*Correspondant: Tel : (228) 90 01 31 41 / E-mail: [sabikokou@yahoo.fr](mailto:sabikokou@yahoo.fr)

### **Résumé:**

Au Togo, la pollution industrielle, notamment celle des cimenteries, est de plus en plus perceptible. Afin d'étudier les émissions d'aérosols de la chaîne cimentière de la zone portuaire, une minéralisation à l'eau régale a été utilisée pour doser les métaux lourds contenus dans les matières premières servant à produire le ciment ainsi que les poussières émises. La méthode CORINAIR a été utilisée pour estimer les émissions de polluants. Au cours de cette étude, les résultats ont révélé les quantités suivantes d'Éléments Traces Métalliques (EMT) : 1,12 mg/Kg pour le Cadmium ; 4,88 mg/Kg pour le plomb ; 7,95 mg/Kg pour le Cuivre et 18,86 mg/Kg pour le Nickel qui sont dispersés dans l'atmosphère, en plus des Matières Particulaires (PM) émises lors du processus de fabrication et d'utilisation du ciment. En 2018, les émissions de PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>10</sub> étaient respectivement de 0,274 et 0,493 Gg. De plus, le processus de clinkérisation a émis respectivement du CO<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub>, des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) et du CO à 1095,63 ; 2,615 ; 0,038 et 3,066 Gg la même année. Parmi les polluants émis, seule l'évolution des émissions de SO<sub>2</sub> montre une tendance globale à la baisse.

**Mots clés :** Pollution, aérosols, métaux lourds, cimenterie, Togo

## **Aerosol emissions from the cement plant chain in the Lomé Port area (Togo) from 2010 to 2018**

### **Abstract :**

In Togo, industrial pollution, particularly that of cement plants, is getting more and more noticeable. In order to study the aerosol emissions from the cement plant chain in the Port area, mineralization with aqua regia was used for dosing heavy metals contained in the raw materials that are used to produce cement as well as the emitted dust. The CORINAIR method was used to estimate pollutant emissions. In the course of this study, the results revealed the following quantities of Metallic Trace Elements (TME) : 1.12 mg/Kg for Cadmium; 4.88 mg/Kg for Lead; 7.95 mg/Kg for Copper and 18.86 mg/Kg for Nickel that are dispersed in the atmosphere, in addition to Particulate Matter (PM) emitted during the manufacturing and use process of cement. In 2018, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> emissions were 0.274 and 0.493 Gg, respectively. Moreover, the clinkering process emitted CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Non-methane Volatile Organic Compounds (NMVOCs) and CO respectively at 1095.63; 2.615; 0.038 and 3.066 Gg in the same year. Among the pollutants emitted, only the evolution of SO<sub>2</sub> emissions shows an overall downward trend.

**Keywords:** Pollution, aerosols, heavy metals, cement plant, Togo

### **Introduction**

Pendant ces dernières décennies, la qualité de l'air a connu une attention particulière à cause de l'augmentation régulière de la pollution atmosphérique enregistrée de par le monde. Des travaux de recherches scientifiques ont montré la relation existante entre la pollution de l'air et les effets sur la santé humaine tels que les maladies cardiovasculaires et pulmonaires, les cancers de nombreux organes aux fonctions vitales du corps humain, avec pour conséquence la réduction de l'espérance de vie dans l'Union Européenne de plus de huit mois (European Environment Agency, 2013), la mortalité et la morbidité. En 2008, l'OMS a rapporté que 1,3 million de décès annuels de par le monde seraient



imputables à la pollution atmosphérique, dont 82 000 en Afrique Subsaharienne (WHO, 2008). Parmi les différents types de pollution atmosphérique, la pollution particulaire tient une place importante. Véritable risque pour la santé, elle est due à la présence dans l'atmosphère des polluants SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, COV etc. Au Togo, l'activité industrielle est l'une des sources émettrices de polluants atmosphériques dont les impacts sont très perceptibles dans la zone portuaire. Des études menées dans la zone indiquent une forte accumulation des éléments traces métalliques chez des espèces de légumes cultivés en agriculture maraichère (Gnandi et al., 2008). La forte concentration de poussière dans l'air provoque des maladies respiratoires et la dégradation de l'environnement (Henni-Chebra et al., 2011). Dans cette zone des études ont déjà montrées la présence des éléments traces métalliques tels que le Plomb, le Cuivre, le Nickel et le Cadmium. (Issah et al, 2018). La présente étude vise à situer la part d'émission des métaux lourds et autres polluants atmosphériques imputables au processus de fabrication du ciment dans la Zone Portuaire (ZP) pour la série temporelle 2010-2018.

## **Méthodologie**

La méthodologie de l'étude est basée sur l'analyse physico-chimique des échantillons prélevés.

### **Méthode d'échantillonnage et de détermination des métaux lourds**

Les échantillons analysés ont été prélevés en saison sèche (janvier et février) sur les matières premières disponibles dans l'usine CIMTOGO, les poussières du ciment au sol, le ciment commercialisé (produit fini) et les dépôts de poussières aux environs de 100 à 150 m de l'usine. La minéralisation des échantillons par de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique a été conforme à la norme NF ISO 11466 (méthode à l'eau régale) (ISO, 1995). Le dosage des métaux Cd, Pb, Cu et Ni est fait au spectrophotomètre d'absorption atomique SAA (marque SAA iCE 3000 SERIES THERMO FISCHER). La détermination des teneurs des échantillons en éléments traces métalliques a été réalisée par rapport à la courbe d'étalonnage des ETM avec des valeurs de R<sup>2</sup> dépassant celui du SAA qui est de 0,995.

### **Méthode d'estimation des polluants atmosphériques**

La démarche méthodologique est celle contenue dans le guide EMEP/EEA air pollutant emission inventory destiné aux inventaires d'émission de polluants atmosphériques. Étant donné que le pays ne dispose pas de facteurs d'émission spécifiques, la méthode du niveau 1 a été utilisée. Ainsi, les estimations des émissions de polluants sont basées sur l'équation fondamentale qui combine les données d'activité aux facteurs d'émission : **Emission = DA x FE**

Où :

**DA** désigne les données d'activités sur la cimenterie durant une période donnée ; et

**FE** les facteurs d'émissions des polluants par unité de DA.

Les données quantitatives sur le clinker utilisé couvrent la période 2010-2019 alors que les facteurs d'émissions sont collectés dans le guide EMEP/EEA.

## **Résultats et discussion**

### **Résultats**

Les analyses physico-chimiques des divers échantillons couplées aux estimations par la méthode CORINAIR ont indiqué que la chaîne de production de ciment dans la zone portuaire est une source d'émission d'éléments métalliques Cadmium (Cd), Plomb (Pb), Cuivre (Cu) et Nickel (Ni) et de polluants atmosphériques non métalliques tels les Matières Particulaires (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>), le Carbone noire (BC), les Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) et les Oxydes d'azote

(NOx). Le dosage des échantillons avec l'eau régale a révélé la présence des Eléments Traces Métalliques (ETM) dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**.

Tableau 7: Résultats d'analyse physicochimique

ETM (mg/Kg)	Cd	Pb	Cu	Ni
Gypse	0,10	2,20	2,89	11,51
Calcaire	0,91	-	0,93	3,96
Clinker	1,43	6,22	7,82	20,57
Ciment	1,12	4,88	7,95	18,86
Poussière du ciment	0,97	14,84	13,51	14,76
Alentours CIMTOGO	2,60	305,28	234,46	50,70
Parc Epervier	0,41	42,80	25,80	22,87

Ces métaux finissent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols en plus des polluants atmosphériques non métalliques calculés pour la série temporelle 2010-2018 sur la base des données d'analyse physicochimique et des données de collecte (DA et FE). Les résultats d'estimation des ETM sont obtenus en un premier temps sur le clinker et dans un second temps sur les quantités de ciment produites (**Tableau 2**). Les résultats d'estimation des PM2.5, PM10, BC, COVNM, CO, NOx et CO<sub>2</sub> sont liés aux quantités du clinker utilisées dans la chaîne et ceux du SO<sub>2</sub> aux quantités du ciment produites (**Tableau 3**).

Tableau 8: Estimation des ETM dans le clinker et ciment entre 2010 et 2018

ETM (10 <sup>-5</sup> Gg)	Cd <b>Dans le clinker</b>	Pb	Cu	Ni	Cd <b>Dans le ciment</b>	Pb	Cu	Ni
2010	151,58	659,3	828,9	2180,36	72,83	317,34	516,98	1226,45
2011	171,68	746,74	938,83	2469,54	73,67	320,98	522,91	1240,51
2012	166,96	726,23	913,04	2401,68	69,81	304,18	495,54	1175,59
2013	130,28	566,66	712,43	1873,99	74,74	325,64	530,5	1258,52
2014	119,73	520,77	654,73	1722,22	77,07	335,79	547,03	1297,73
2015	223,89	973,83	1224,34	3220,53	79,05	344,41	561,09	1331,08
2016	292,83	1273,72	1601,36	4212,28	75,54	329,13	536,18	1271,99
2017	311,74	135,59	170,47	4484,21	65,34	284,71	463,82	1100,34
2018	301,3	1310,54	1647,66	4334,06	57,63	251,12	409,1	970,52

Tableau 9: Estimation des polluants émis entre 2010 et 2018

Polluant (Gg)	PM2,5	PM10	BC	COVNM	CO	NOx	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
2010	0,138	0,248	0,004	0,019	1,542	1,315	551,186	0,195
2011	0,156	0,281	0,005	0,022	1,747	1,490	624,288	0,197
2012	0,152	0,273	0,005	0,021	1,699	1,449	607,133	0,187
2013	0,118	0,213	0,004	0,016	1,326	1,131	473,736	0,200
2014	0,109	0,196	0,003	0,015	1,218	1,039	435,370	0,206
2015	0,204	0,366	0,006	0,028	2,278	1,943	814,136	0,212
2016	0,266	0,479	0,008	0,037	2,980	2,541	1064,845	0,202
2017	0,283	0,510	0,009	0,039	3,172	2,705	1133,586	0,175
2018	0,274	0,493	0,008	0,038	3,066	2,615	1095,630	0,154

## Discussion

Pour l'année 2018, les estimations des ETM dans le clinker (**Figure 1**) montrent une répartition dominée par le Ni à hauteur de 57%, suivi du Cu 22%, du Pb 17% et du Cd 4%. Cette répartition reste la même pour les estimations des ETM dans le ciment Ni (58%) ; Cu (24%) ; Pb (15%) et Cd (3%) (**Figure 2**). Ce qui est tout à fait logique si on prend en compte l'ajout du calcaire et du Gypse dont les résultats d'analyse physicochimique sont compilés dans le **Tableau 1** dans le broyage pour l'obtention du ciment, ainsi que les matières premières utilisées au cours du processus de cuisson qui sont assez riche en Plomb.

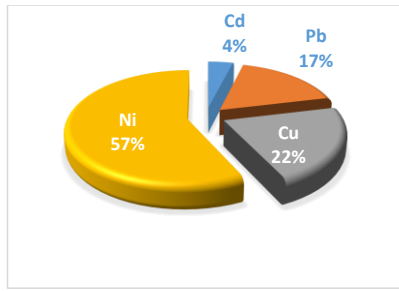


Figure 1: Estimation des ETM dans le clinker en 2018

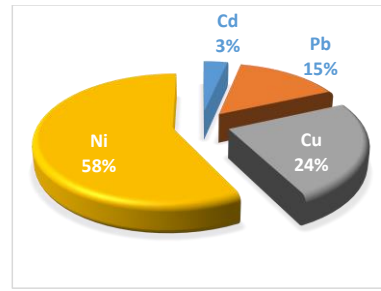


Figure 2: Estimation des ETM dans le ciment en 2018

Pour la même année et relativement aux émissions de polluants non métalliques, les émissions de CO<sub>2</sub> occupent 99,40% en terme massique. La distribution des autres polluants est présentée par la **Figure 3**.

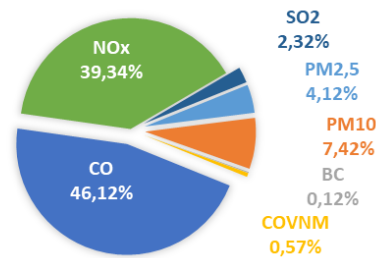


Figure 3: Répartition des émissions de polluants autre CO<sub>2</sub>

L'analyse de la tendance (**Figure 4**) entre 2010 et 2018 confirme, comme en 2018, que le Ni reste l'ETM le plus émis dans la nature par la chaîne de cimenterie dans la zone portuaire. Au vu des résultats d'analyse physico-chimique, il provient essentiellement du clinker utilisé. Outre le Ni, le Cu est l'ETM le plus émis suivi du Pb et du Cd sur toute la série temporelle.

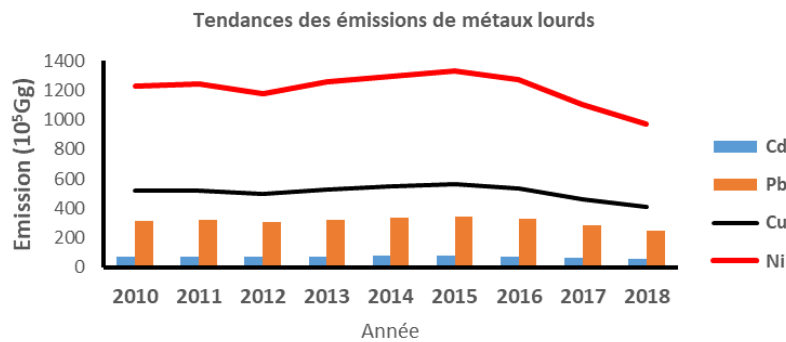
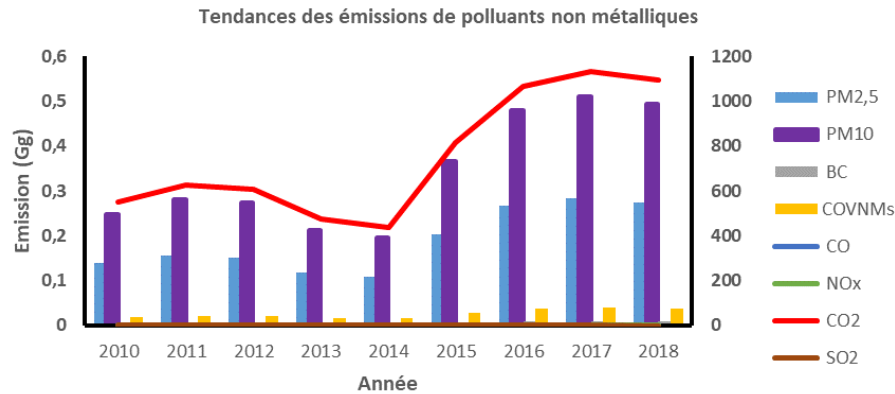


Figure 4: Tendances des émissions de métaux lourds

La tendance des émissions de polluants non métalliques (**Figure 5**) est marquée par une diminution d'émissions de polluants au cours de l'année 2014. Entre 2014-2018, l'augmentation est non linéaire. Ces différentes variations sont fortement liées à l'augmentation des quantités de clinker et de ciment produites chaque année. De ce fait, on assiste dans un premier temps à une diminution qui fait passer les émissions de CO<sub>2</sub> de 551,186 Gg en 2010 à 435,37 Gg en 2018 et dans un second temps à une augmentation ramenant les estimations d'émissions du CO<sub>2</sub> à 1095,63 Gg en 2018. Le même constat est fait pour les PM10, PM2,5 et les COVNM dont les valeurs d'estimation sont respectivement 0,248 ; 0,138 ; 0,019 Gg en 2010 ; 0,196 ; 0,109 ; 0,015 Gg en 2014 et 0,493 ; 0,274 ; 0,038 Gg en 2018. Parmi les autres polluants émis (CO ; BC ; NOx et le SO<sub>2</sub>) seul l'évolution des émissions du SO<sub>2</sub> montre une tendance globale à la baisse. Cela s'explique par la chute de la production du ciment par CIMTOGO de 2016 à 2018.



*Figure 5: Tendances des émissions de polluants non métalliques*

## Conclusion

Les matières premières dans la chaîne de production de ciment utilisées contiennent des éléments traces métalliques tels que le Cd, le Pb, le Cu et le Ni qui se retrouvent en partie dans l'atmosphère par le biais des poussières estimées sous forme de PM2.5 et PM10. Par ailleurs, l'estimation faite sur le processus de clinkerisation a révélé des émissions de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COVNM, CO, de PM2.5 et PM10 respectivement à hauteur 1095,63 ; 2,61; 0,038 et 3,066 ; 0,274 et 0,493 Gg pour l'année 2018. Par conséquent, les effets de cette pollution touchent l'environnement et la santé humaine. Au vue des effets des polluants émis, les mesures suivantes peuvent contribuer à leur réduction : Recyclage des poussières, utilisation des filtres à manche, installation des outils de mesure des PM, collecte des poussières produites par le refroidissement du clinker, couverture des convoyeurs et broyeurs et camions de livraison.

## Bibliographie

- Air quality in Europe :2013 report. (2013). Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2800/92843>
- Henni-Chebra, K., Bougara, A., & Kadri, E.-H. (2011). Détermination du niveau d'empoussièremement engendrée par la fabrication du ciment. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/593>
- Issah, A. S., Djangbedja, M., & Tchamie, T. (2018). Évaluation de la contamination des sols des carrières d'exploitation du gisement de calcaires de Tabligbo (sud-est togo) par les métaux lourds toxiques. 19.
- Kelly, F. J., & Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 60, 504-526. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>

# Pollution industrielle atmosphérique de la zone portuaire de Lomé (Togo) de 2010 à 2018

SABI Kokou<sup>1,2\*</sup>, YAYA Bahéma<sup>1</sup>, SONLA Hèzouwè<sup>1</sup>, GBEDJANGNI Kokou Eric<sup>1</sup> et KORIKO Moursalou<sup>1,2</sup>

1. Laboratoire de Chimie Atmosphérique (LCA), Faculté Des Sciences (FDS), Université De Lomé (UL).
2. Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté Des Sciences (FDS), Université de Lomé (UL).

Communicateur: SABI Kokou

\*Correspondant: Tel: (228) 90 01 31 41 / E-mail: [sabikokou@yahoo.fr](mailto:sabikokou@yahoo.fr)

## Résumé:

La pollution de l'environnement et spécifiquement la pollution atmosphérique et son impact sur la santé humaine suscitent des inquiétudes. Cette étude s'inscrit dans cette thématique. La cartographie des sources de pollutions industrielles atmosphériques dans la zone portuaire de Lomé, réalisée conformément à la méthodologie CORINAIR, est une contribution, à l'analyse et à l'estimation des émissions dans la zone portuaire de Lomé. Il ressort de cette étude que les industries manufacturières sont des sources d'émission de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), monoxyde de carbone (CO), PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> et de Composés Organiques Volatiles non Méthaniques (COVNM). La plus importante émission de COVNM est enregistrée en 2012, elle s'élève à 0,0003 Gg. Les émissions de CO et SO<sub>2</sub> sont quasiment imputables à la production de ciment et les pics sont évalués à 3,171 Gg de CO en 2017 et 0,211 Gg de SO<sub>2</sub> en 2015. De plus, l'industrie de ciment totalise les émissions de matières particulaires à hauteur de 0,5 Gg de PM<sub>10</sub> et 0,283 Gg de PM<sub>2.5</sub> en 2017. Pour finir, les approches de solution sont proposées pour palier à la pollution de l'air dans la ZP.

**Mots clés:** Pollution industrielle ; Polluant atmosphérique ; Zone Portuaire de Lomé

## Industrial air pollution in the port area of Lomé (Togo) from 2010 to 2018

### Abstract:

There are concerns about environmental pollution, specifically air pollution, and its impact on human health. The present study builds on this very issue. The mapping of industrial air pollution sources in the Lomé port area (PA), carried out in accordance with the CORINAIR methodology, is a contribution to the analysis and estimation of emissions in the Lomé port area. This study shows that manufacturing industries are sources of emissions of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOCs). The largest NMVOCs emission was recorded in 2012, amounting to 0.0003 Gg. CO and SO<sub>2</sub> emissions are mostly attributable to cement production and peaks are estimated at 3.171 Gg of CO in 2017 and 0.211 Gg of SO<sub>2</sub> in 2015. Moreover, the cement industry totals particulate matter emissions up to 0.5 Gg of PM<sub>10</sub> and 0.283 Gg of PM<sub>2.5</sub> in 2017. Finally, some solutions are proposed so as to solve the air pollution problem in the PA

**Keywords:** Industrial pollution; air pollutant; Lomé Port Area

### Introduction

La santé de l'homme et de l'environnement est fortement dépendante de la qualité de l'air qui, elle est essentiellement liée aux activités anthropiques. En termes d'émission de CO<sub>2</sub> par secteur industriel (World Resource Institute, 2005), les secteurs Bâtiments (16,5 %) et Transports (14,7 %) sont en tête de liste. Les secteurs Industries diverses (24,4 %) arrivent en quatrième position avec des émissions réparties sur : (1) Ciment (5 %) ; (2) Industries chimiques (4,1 %) ; (3) Fer et acier (4 %) ; (4) Aluminium et autres métaux (1,2 %) ; (5) Papeterie et imprimerie (1,1 %) ; Machinerie (1 %) ; Transformations alimentaires et tabac (1 %) ; et autres industries (7 %) (World Resources Institute, 2009). Les pays en développement, voulant sortir de leur état, optent aujourd'hui pour l'industrialisation qui n'est pas forcément sobre en carbone. Le Togo, pays en développement, a cumulé ses plus grandes activités industrielles dans la Zone Portuaire (ZP) rattrapée par l'extension de la ville de Lomé. Par conséquent, Lomé n'est pas en marge des problèmes environnementaux en occurrence la pollution de l'air. Les émissions de carbone suie ou Black Carbone (BC), PM, du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et autres polluants sont non négligeables dans la ZP de Lomé à cause des besoins en énergie pour

le chauffage dans les unités industrielles, des processus de production et des modes de gestion des déchets engendrés (PRBA-TOGO, 2017). La cartographie des sources industrielles de pollution atmosphérique dans la ZP de Lomé, objet de cette étude, est une contribution à l'analyser des effets, en termes d'émissions, des unités industrielles de la ZP sur la qualité de l'air pour exciter les décideurs à prendre des mesures de préventions et d'atténuations.

## Méthodologie

### Méthode de collecte de données

Les visites de la ZP ont permis de prospecter les unités industrielles implantées et les fiches d'enquêtes et questionnaires élaborées et soumises ont servi de collecte de données d'activité quantitatives et qualitatives sur les matières premières utilisées et les procédés de production propres à chaque unité. Aussi, des données agrégées sur les industries de la ZP sont obtenues de l'INSEED et de la SAZOF. La revue bibliographique a permis de disposer des facteurs d'émissions de polluants relatifs aux process (EMEP/EEA, 2020). Les données obtenues couvrent la période de 2010 à 2018 et concernent les quantités de produits finis relatifs à la production de lait, huile raffinée de coton, fer à béton, tôle Galvanisé, tôle Bac, tôle noire, Yaourt, Biscuits, bonbon, chewing gum, talc sivoderm.

### Méthodes d'évaluation des émissions

La méthodologie suivie est conforme aux orientations fournies dans le guide EMEP/EEA air pollutant emission inventory (guidebook-2020). Les estimations d'émission de polluants sont basées sur l'équation fondamentale fournie dans CORINAIR destiné aux inventaires d'émissions de polluants atmosphérique :

$$\text{Emission} = \text{DA} \times \text{FE}$$

Où :

DA = donnée d'activité = ampleur ou étendue d'une activité humaine entraînant des émissions en une période donnée et sur une zone spécifiée ;

FE = facteur d'émission : coefficients qui quantifient les émissions ou absorptions d'un gaz par unité de DA.

## Résultats et discussion

### Résultats d'émission

Les résultats d'émission portent sur les PM10 et PM2.5, les Composés Organiques Volatiles Non Méthaniques (COVNM), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Sur la série temporelle 2010-2018, les estimations de PM10 et PM2.5 sont fournies pour les unités de production de ciment et de béton (Tableau 1)

*Tableau 10: Emissions de PM*

PM(Gg)	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Dans la production de fer à béton</b>								
PM2.5 (10 <sup>-9</sup> )	3642,30	3295,05	3508	4650,15	3527,65	1990,68	2008,93	2113,25
PM10 (10 <sup>-9</sup> )	4552,90	4118,81	4385,10	5812,69	4409,56	2488,36	2511,16	2641,57
<b>Dans la production de ciment</b>								
PM2.5	0,15	0,15	0,12	0,11	0,20	0,26	0,28	0,27
PM10	0,28	0,27	0,21	0,19	0,36	0,48	0,51	0,49

Les émissions de SO<sub>2</sub> et CO concernent la production de ciment dans la ZP (Tableau 2)

Tableau 11: Emissions de SO<sub>2</sub> et CO

Pollution/Ciment (Gg)	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
SO <sub>2</sub>	0,19	0,19	0,18	0,20	0,20	0,21	0,20	0,17	0,15
CO	1,54	1,74	1,69	1,32	1,22	2,28	2,98	3,17	3,06

Les émissions de COVNM sont liées aux industries agroalimentaires (huiles, biscuits, bonbons, chewing gum, lait, yaourts) et de production de fer à Béton (Tableau 3).

Tableau 12: Emissions de COVNM

COVNM (10 <sup>9</sup> Gg)	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Huile de coton	170500	310269	68489	193805	731	10445	17456	17147
Biscuite	1,77	1,67	1,40	0,76	1,53	0,96	0,00	1,10
Bonbon	15,71	22,01	10,54	6,50	8,19	5,19	0,00	5,24
Lait	27,77	36,71	14,78	4,98	12,56	4,99	0,00	5,79
Yaourt	436,24	808,04	155,75	32,40	102,89	25,94	0,00	30,37
Huile duor	12115,10	29665,50	2301,53	161,43	1292,71	129,43	0,00	175,99
Fer	6283,40	5683,90	6051,50	8021,50	6085,30	3433,40	3465,40	3645,30
Chewing gum	1,50	1,80	1,09	1,50	0,92	0,20	0,00	0,34
Totale (10 <sup>4</sup> Gg)	1,89	3,46	0,77	2,02	0,08	0,04	0,20	0,21

## Discussion des résultats

La production d'huile raffinée de coton participe à 82 % aux émissions de COVNM en 2018 alors que la production de fer à béton y participe à 17 % (Figure 1). Les émissions de PM pour l'année 2018 sont fortement marquées par la production de ciment. De façon désagrégée, l'émission des PM10 est estimée à 64 % et celle des PM2.5 est estimée à 36 % (Figure 2).

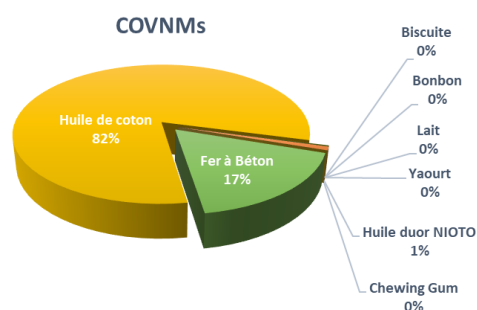


Figure 5: Diagramme d'émission en COVNM pour 2018

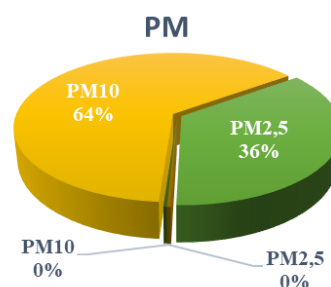


Figure 6: Diagramme d'émission en PM pour 2018

Sur la série temporaire 2010-2018, l'année 2012 a connu une émission importante de COVNM évaluée à 0,00034 Gg. Après 2012, une baisse progressive des émissions de COVNM est observable (Figure 3). La forte concentration des industries agroalimentaires dans la zone portuaire, contribue de façon prépondérante aux émissions de COVNM. Une baisse des émissions de ce polluant est observable sur les années 2015, 2016, 2017 et 2018. Cette baisse s'explique par le dynamisme du secteur industriel, la forte concurrence des produits étrangers et le coût élevé des facteurs de productions. Outre les COVNM, les émissions des PM sont fortement liées à la chaîne de production de ciment. Ce faisant l'émission des PM suite au processus de fabrication de Ciment est plus élevée que l'émission des PM par le processus de fabrication du Fer à béton (Tableau 1). Le processus de fabrication de fer à béton connaît une importante émission de PM en 2014, estimé à 5,81 10<sup>-6</sup> Gg pour les PM 10 et 4,65 10<sup>-6</sup> Gg pour les PM 2.5. A partir de 2014 jusqu'à 2018, on observe une baisse des émissions des PM. Ces résultats s'expliquent par le dynamisme du secteur industriel. De façon désagrégée, l'émission de PM par rapport à la production de ciment est élevée sur les années 2016, 2017 et 2018. Les plus importantes émissions de PM10 et PM 2.5 sont remarquable en 2017 ; elles sont respectivement à hauteur de 0,51

Gg et 0,28 Gg .Ces résultats s’expliquent par l’augmentation de la production de ciment durant cette année pour satisfaire la demande.

Les émissions de SO<sub>2</sub> varient conformément à la quantité de ciment. On note une émission de 0,20 Gg en 2014 et 0,21 Gg en 2015 **Tableau 2**. A partir de 2015 jusqu’à 2018, une baisse des émissions de SO<sub>2</sub> est notée. Le SO<sub>2</sub> gazeux émis est oxydé en atmosphère ambiante en aérosols d’acide sulfurique ou en sulfate par des réactions ayant lieu en phase gazeuse, en phase liquide. Une fois formé, les acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) peuvent se déposer à la surface de la terre selon deux voies ; à savoir : par déposition sèche ou par déposition humide. L’émission de CO varie, relativement à la production de ciment. De 2014 jusqu’à 2017, une augmentation des émissions de CO est observable. Ces émissions sont estimées en 2014 à 1,22 Gg et en 2017 à 3,17 Gg (**Tableau 2**). L’augmentation progressive des émissions de CO s’explique par l’augmentation de la production du clinker dans le secteur de la cimenterie. Le CO émis est susceptible de s’oxyder en présence du radical hydroxyle OH en dioxyde de carbone (gaz à effet de serre) et en ozone (O<sub>3</sub>). Le milieu étant riche en NO, il pourra se former CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre) puis de l’ozone (O<sub>3</sub>), un polluant secondaire.

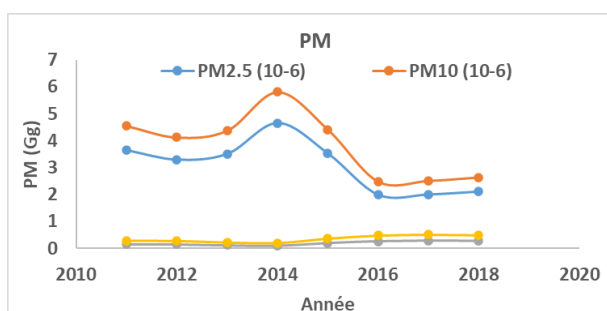


Figure 7: Courbes d’émission des PM par la cimenterie et le processus de fabrication de fer à béton

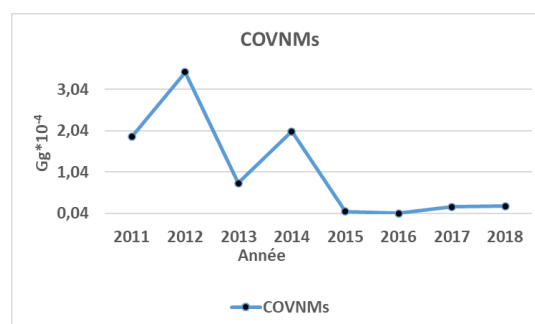


Figure 8: Courbe d’émission des COVNM s

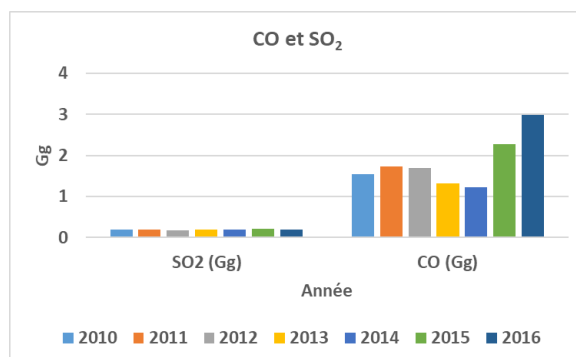


Figure 9: Diagramme d’émission de CO et SO<sub>2</sub> pour la production de ciment

## Conclusion

La plus importante émission de COVNM s est enregistrée en 2012, elle correspond à une valeur de 0,0003 Gg. Par ailleurs, l’estimation des PM a révélé que l’industrie de ciment participe de façon importante à leurs émissions au détriment de la production de fer à béton. La plus importante émission de PM10 est de 0,51 Gg et celle en PM2.5 est de 0,28 Gg. De plus, relativement à l’émission en CO et SO<sub>2</sub>, elles sont fondamentalement imputables à la production de ciment. Ainsi les parts de ces deux polluants dans le déroulement de ce travail de recherche sont estimés respectivement à 3,17 Gg en 2017 et à 0,21 Gg en 2015. L’aperçu de la contribution des industries de la ZP de Lomé aux émissions de polluants atmosphériques devrait amener les décideurs à prendre des mesures de réduction comme le décongestionnement de quelques industries de la ZP, la mise en place d’une police interne de dépoussiérage dans les unités à fortes émission des PM.



## **Bibliographie**

AEE, 2. E. (2011). Air quality in Europe : 2011 reports. Copenhagen : European Environment Agency, 2011. Website (<https://www.eea.europa.eu/media/publications/air-quality-in-europe-2011/>).

Chuang, H.-C., Bérubé, K., Lung, S.-C.C., Bai, K.-J., Jones, T., 2013. Investigation into the oxidative potential generated by the formation of particulate matter from incense combustion. J. Hazard. Mater. 244–245, 142-150. Website (<http://www.eea.europa.eu/fr/themes/air/intro>).

D. Charpin and al. (2016). La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe PAPPEI de la SPLF. (P 484-508). Website (<https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.04.002>).

EMEP/EEA. (2020). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019. Website (<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019>).

## Valorisation des déchets plastiques par incorporation dans des briques à base d'argile

Yacouba Zoungnanan<sup>a\*</sup>, M'Bra Ignace<sup>b</sup>, Kouassi Kouadio Dobi-Brice<sup>b</sup>, Kouamé Kouame Denis<sup>b</sup>, Soro Sirata Ibrahima Francis<sup>b</sup>, Ekou Lynda<sup>b</sup>, Ekou Tchirioua<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly. B.P. 1328, Korhogo, Côte d'Ivoire*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

\*Email : [zoungnanan@gmail.com](mailto:zoungnanan@gmail.com)

### Résumé :

Les déchets plastiques constituent un véritable problème d'assainissement et de santé publique [1]. Ils sont issus de la pétrochimie, sont non biodégradables et leur incinération provoque une pollution locale et participe au réchauffement climatique [2,3].

L'étude propose une valorisation des déchets plastiques en polyéthylène, à travers leur incorporation dans des briques à base d'argile.

Cinq types de briques écologiques ont été élaborés avec des teneurs en plastique de 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, correspondant respectivement aux notations BAP0, BAP5, BAP10, BAP15, BAP20. La caractérisation de l'argile a révélé un mélange d'illite et de kaolinite. Les briques ont été élaborées et caractérisées, en faisant varier quelques paramètres tels que la température de cuisson, le rapport de mélange de matières sèches et la masse d'eau de gâchage.

Il ressort que l'incorporation des plastiques augmente la résistance à la compression, diminue la capacité d'absorption en eau et la porosité. Les meilleures caractéristiques ont été obtenues avec sous température de durcissement de 200 °C, 25 mL d'eau de gâchage et une durée de durcissement de 4h. L'incorporation optimale est obtenue avec BAP5. Il serait intéressant d'élargir la caractérisation des briques de type BAP5 et envisager une production industrielle.

**Mots Clés :** Briques, Argile, Plastiques, Pollution

### Abstract :

Plastic waste is a real sanitation and public health problem [1]. They are derived from petrochemicals, are non-biodegradable and their incineration causes local pollution and contributes to global warming [2,3].

The study proposes a valorization of polyethylene plastic waste, through their incorporation in clay-based bricks. Five types of ecological bricks were developed with plastic contents of 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, corresponding respectively to the notation BAP0, BAP5, BAP10, BAP15, BAP20. The characterization of the clay revealed a mixture of illite and kaolinite. The bricks were elaborated and characterized, varying some parameters such as firing temperature, dry matter mixing ratio and mixing water mass. It was found that the incorporation of plastics increases the compressive strength, decreases the water absorption capacity and porosity. The best characteristics were obtained with a curing temperature of 200 °C, 25 mL of mixing water and a curing time of 4h. The optimum incorporation is obtained with BAP5. It would be interesting to extend the characterization of BAP5 bricks and to consider an industrial production.

**Keywords :** Bricks, Clay, Plastics, Pollution

### Introduction

En Côte d'Ivoire, l'industrialisation progressive a entraîné une croissance de la population urbaine et une intensification des activités domestiques et industrielles. Dans certaines villes comme Abidjan la capitale économique, ces diverses activités domestiques et industrielles entraînent au quotidien la prolifération de déchets dans les rues. Selon l'étude réalisée par l'ONG Gevalor [1], la production de déchets à Abidjan augmente en moyenne de 9,4% par an. Parmi ces déchets on retrouve les emballages plastiques dont la production selon le ministère ivoirien de la salubrité, de l'environnement et de développement durable, s'élève à plus de 200 000 tonnes chaque année. De cette production, moins de 20% sont recyclés tandis que plus de 50% séjournent dans l'environnement [2]. La plupart de ces déchets plastiques ne sont pourtant pas biodégradables et peuvent rester stables pendant 4500 ans [3]. Cette

stabilité chimique pose des problèmes de pollution dans les environnements récepteurs impactant la santé humaine et animale [4].

Par ailleurs la forte croissance démographique urbaine a également entraîné une forte demande dans le domaine du logement nécessitant le développement des cimenteries. Le fonctionnement de ces cimenteries provoque le rejet sans traitement préalable des substances particulaires et/ou gazeuses toxiques susceptibles de nuire à l'environnement et à la santé humaine [5]. Malgré la présence de ces cimenteries qui constituent également des sources de pollution, la crise du logement est une réalité. La Côte d'Ivoire dispose de nombreux gisements d'argile [6] autrefois exploités dans la confection de nombreuses céramiques traditionnelles[7] notamment des briques utilisées pour la construction des habitats. Ce type de briques est peu coûteux, non toxique et recyclable mais de faible qualité. La qualité médiocre des briques traditionnelles a conduit les populations à se tourner vers les matériaux issus de cimenteries locales ou importés. Ces matériaux restent coûteux voire inaccessibles aux populations de faibles revenus. La crise du logement est une réalité et elle est plus ressentie au niveau de la capitale économique Abidjan.. Plusieurs études [7-10] ont montré que la mauvaise qualité des briques traditionnelles est liée à leur faible teneur en phase vitreuse. Il est donc nécessaire d'améliorer la qualité des briques traditionnelles tout en privilégiant une basse consommation d'énergie dans le processus d'augmentant de la teneur en phase vitreuse. Il apparaît donc nécessaire de parvenir à des matériaux durables peu coûteux et respectueux de la qualité de l'environnement

C'est dans ce contexte que la présente étude vise à proposer une solution de recyclage des sachets plastiques en les incorporant comme matière premières solidaires des argiles pour la confection de briques écologiques. Il s'agira de concevoir des briques composites (Argile-Plastique) présentant de bonnes caractéristiques et peu coûteuses. Les matières premières argileuses locales pourraient être valorisées dans l'élaboration de produits céramiques de grande diffusion, notamment des produits d'argile cuite.

## Matériel et méthodes

### 2.1 Préparation des matières premières

#### 2.1.1 L'argile

L'argile a été collectée dans la banlieue de la ville de Katiola au nord de la Côte d'Ivoire, plus précisément derrière le Collège Moderne de Katiola à 8°8'32,34408" N et 5°6'21,38364" W.

La poudre d'argile obtenue après broyage de l'argile est (Saulas, Paris, France) sus une ouverture de maille 800 µm pour en éliminer les éléments grossiers (Fig. 1).



a)



b)

**Figure 1** : Argile brute (a) et argile tamisée (b)

Le tamisât ainsi recueilli est conservé dans un bocal en plastique et soigneusement fermé pour être utilisé comme matière première de base pour l'élaboration des matériaux céramiques.

### 2.1.2 Les sachets plastiques en polyéthylène

Les sachets plastiques collectés subissent un traitement préalable au laboratoire avant son utilisation. Ils sont d'abord lavés à l'eau de robinet puis séchés pendant 6 heures au soleil. Un effritement à l'aide de paires de ciseaux est fait pour obtenir de fines particules de sachets.

Ces particules sont tamisées (Saulas, Paris, France) sous une ouverture de maille 800  $\mu\text{m}$  pour en éliminer les éléments grossiers et avoir une poudre fine homogène. La variation de la taille des particules des matières premières peut affecter les propriétés des briques et la répétabilité des résultats [13].



Figure 2 : Site de récolte des déchets plastiques

## 2.2 Élaboration des briques

Les briques ont été façonnées en considérant 80 g de matières sèches (argile + plastiques) et une masse d'eau distillée de 20 g (matière humide). La masse de matière humide sera pour l'étude sur l'effet de ce paramètre. Le mélange de matières sèches est effectué dans des proportions fixes de plastiques. Pour une proportion de plastique donnée, les quantités d'argile et de plastiques sont pesées et mélangées par la suite à l'aide d'une baguette de verre. Pour chaque proportion de plastique un stock 2 kg de mélange a été effectué pour servir dans la suite de l'étude.

Le gâchage et le malaxage sont ensuite effectués de façon simultanée. La quantité d'eau requise est ajoutée et le malaxage est effectué à l'aide d'une baguette de verre pendant 5 minutes de sorte à obtenir un mélange homogène.

. Après le démoulage les briques sont préalablement séchées à l'étuve à 105°C pendant 24h puis placées dans un four à moufle (Nabertherm GmbH, Bremen, Germany) pour subir une cuisson à une température T (200-500 °C), pour une durée donnée en fonction du paramètre d'essai.

## 2.3 Étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques

### 2.3.1 Rapport de mélange de matières sèches

La brique argile + plastique à 0 % est noté  $B_{AP0}$ , c'est une brique constituée de 80 g d'argile. Les autres types de brique sont obtenus en incorporant progressivement du plastique à 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, de sorte à avoir une même quantité de matières sèches égale à 80 g. La température de cuisson des briques quant à elle a été fixée à 500 °C pendant 4h.

Pour toutes les briques, l'eau de gâchage est fixée à 20 g (ou 20 mL).

### 2.3.2 Masse de matière humide

. Pour chaque type de brique le gâchage a été effectué avec différentes masses d'eau 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g et 30 g. La température de cuisson des briques quant à elle a été fixée à 500 °C pendant 4h.

### 2.3.3 Température de cuisson

Pour les différents essais concernant l'évaluation de l'effet de la température de cuisson, les proportions de masse de matière humide reste identiques à celle donnée dans le tableau 1 tan-dis que pour chaque type de briques la température de cuisson est fixe successivement à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C pour une durée de 4 h soit 7 échantillons pour chaque type brique.

### 2.3.4 Influence du temps de cuisson

L'effet du temps a été réalisé avec les briques B<sub>5</sub> (5 %) pour 15 mL. Le temps de cuisson pour chaque essai est de 4h, 5h et 6h. La température de cuisson reste fixée à 200° C.

## 2.4 Caractérisation physique et structurale des briques

La brique est séchée pour atteindre une masse constante ( $m_1$ ) puis immergée dans de l'eau distillée pendant 24h. L'échantillon est ensuite retiré puis essuyé avec un chiffon humide et pesé ( $m_2$ ). L'absorption en eau est donnée par l'équation 1 :

$$abs(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (1)$$

La densité est alors calculée grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{m_1}{V} \quad (2)$$

La porosité apparente est calculée avec la formule suivante :

$$Porosité\ apparente(P_{app}) = \frac{m_2 - m_1}{V} * 100 \quad (3)$$

La force de rupture  $F$  est estimée par la machine de compression (UTEST UTCM-6431, Ankara, Turkey) et avec la surface  $S$ , nous calculons la résistance à la compression à l'aide de la formule suivante :

$$R_C = \frac{F}{S} \quad (4)$$

$F$  : Force appliquée ;  $S$  : Surface de l'échantillon

## Résultats et discussion

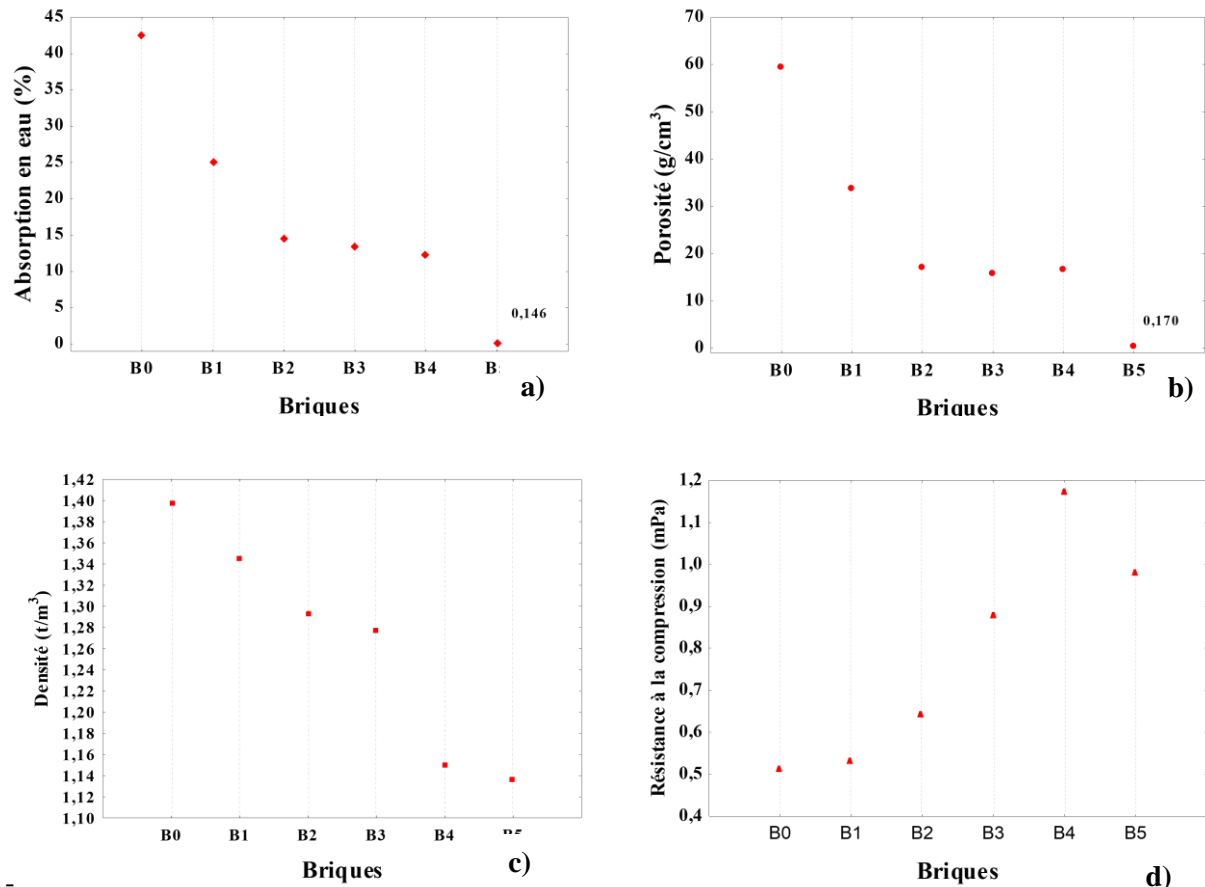
### 3.1 Effet du rapport de mélange de matière sèche

Les briques ont été façonnées de manière progressive en augmentant la quantité de plastique dans la quantité totale matière sèche. La figure 3 présente l'aspect de ces briques juste après le démoulage.



**Figure 3 :** Photographie de briques de type B0 B1 et B5 après démoulage.

Portées à la cuisson à 200° C pendant 4h, on observe une décomposition des briques de proportion en plastique supérieure ou égale à 6%. Ces briques se détachent au refroidissement et ne sont donc pas caractérisables.



**Figure 4 :** Évolution de quelques paramètres caractéristiques des briques

Sur la figure 4.a), on observe que la capacité d'absorption en eau des briques diminue au fur et à mesure que la quantité de plastique incorporée augmente. Les briques les plus absorbantes sont celles de type B0 tandis que les B5 absorbent très peu.

L'évaluation de la porosité des briques a conduit aux résultats donnés sur la figure 4.b),

L'analyse de cette figure montre que la porosité tout comme diminue pour atteindre sa plus faible valeur avec les briques B5. Les briques B0 restent plus poreuses. L'ajout modéré de plastique rend donc les briques moins poreuses.

La densité des briques est un paramètre important qui contribue à définir son domaine d'usage. Les résultats des tests de ce paramètre sont présentés sur la figure 4.c). L'ajout de plastiques abaisse la densité des briques. Les briques les moins denses sont obtenues avec les briques de type B5.

La résistance à la compression de chaque type de briques est représentée sur la figure 4.d). Les briques de type B0 restent les moins résistantes à la compression. L'incorporation modérée de plastique comme matière sèche permet d'améliorer sa résistance à la compression. Toutefois au-delà de 4%, la résistance chute.

### 3.2 Effet du temps de cuisson

Au-delà de 6h de temps de cuisson et sous une température de 200°C, les briques se détachent seules au four et donc impossibles à caractériser. Les résultats obtenus sont ceux issus des essais pendant 4h, 5h et 6h de cuisson.

Une augmentation des différentes caractéristiques. Le temps de cuisson de 6h améliore la résistance à la compression et la densité augmente. Les briques deviennent légèrement plus denses et plus résistantes à la compression.

### 3.4 Effet de la masse de matière humide

La confection de briques au-delà de 30 mL d'eau était difficile à cause du compactage quasi impossible. Au-delà de 30 mL la mise en forme des briques ne peut plus se faire par pressage.

Les caractéristiques des briques B5 à 15 mL, 20 mL, 25 mL et 30 mL sont présentées sur la figure 5.

La quantité de matière humide influence les caractéristiques des briques élaborées. Lorsque la quantité de matières humides utilisée pendant le gâchage augmente les valeurs des caractéristiques étudiées augmente en passant par une valeur maximale à 25 mL d'ajout. Avec 25 mL de matière humide, soit 1/3 de la masse de matière sèche, les briques deviennent plus denses avec une forte résistance à la compression.

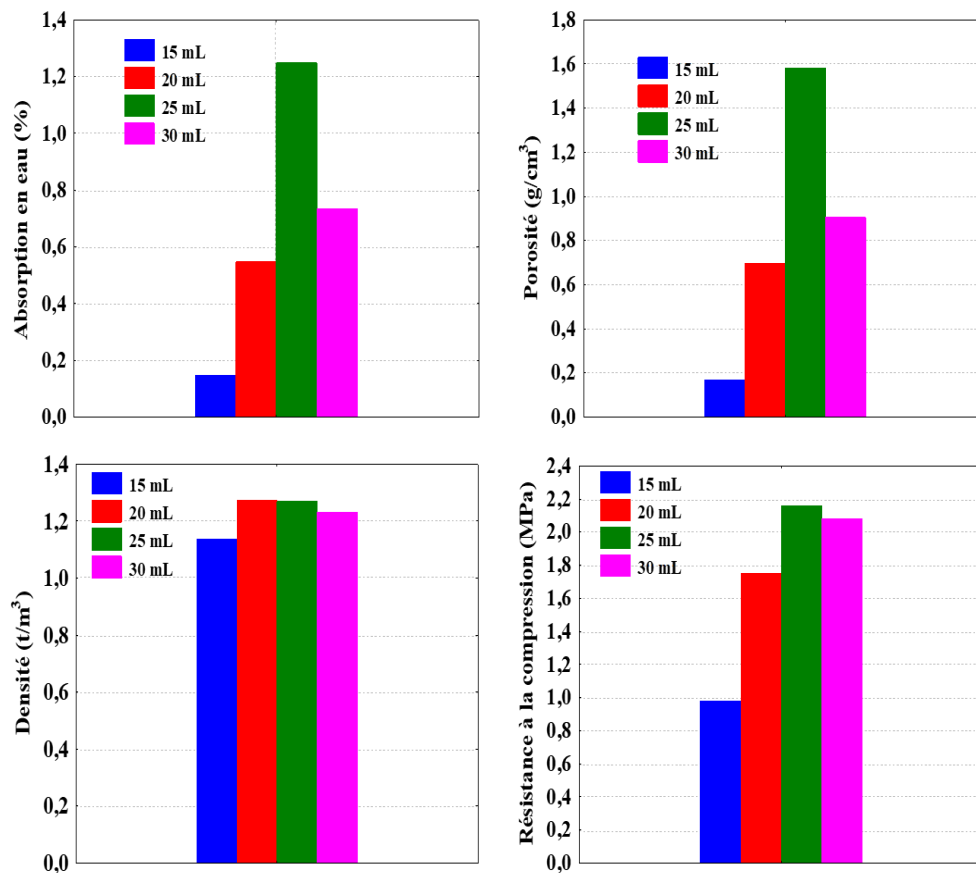


Figure 5 : Caractéristiques des briques B<sub>5</sub> sous l'effet de la masse de matière humide

## 4 Discussion

Des briques bicomposites ont été élaborées en dispersant de la matière plastique (polyéthylène) dans de l'argile. Les résultats obtenus présentent des caractéristiques de briques bien meilleures comparées aux briques élaborées avec l'argile uniquement.

L'étude de l'influence du rapport de mélange de matières sèches a permis de comprendre qu'une incorporation modérée de polyéthylène, améliorerait la qualité des briques bicomposites surtout leur résistance à la compression. L'étude a révélé que c'est à un taux de 4% de plastique que la résistance à la compression est la plus élevée. L'augmentation modérée du pourcentage de plastique (jusqu'à 5%)

abaisse la densité et la porosité, permettant ainsi de réduire significativement la capacité d'absorption en eau des briques bicomposites. Un constat similaire avait été fait par Puttaraj [15] et collaborateurs dans une étude sur l'utilisation des déchets plastiques dans la fabrication de Briques de sol en plastique. L'étude montre aussi que l'augmentation de la température de cuisson à 300°C, augmente la densité et abaisse la résistance à la compression. On note aussi une augmentation de l'absorption en eau et de la porosité des briques bicomposites. Ce résultat pourrait être le comportement du polyéthylène. En effet, le polyéthylène fond à partir d'une température de 85°C et se dégrade à partir de 274°C [16]. Ainsi à une température inférieure à 300°C et au-dessus de sa température de fusion, il reste à l'état de liquide et cela lui permet de mieux s'adhérer à l'argile et de fermer ainsi les pores du matériau argileux. Au-dessus de la température de dégradation du polyéthylène, il y'a une rétraction du liquide par formation de boulettes, créant ainsi des espaces vides au sein du matériau argileux. Ce phénomène de rétraction est susceptible d'expliquer l'augmentation de la porosité et de l'absorption entraînant la diminution de la résistance des bicomposites. La capacité d'absorption en eau étant reconnue comme l'indicateur de la durabilité et de la porosité [13], la température de 200°C convient mieux à la cuisson des briques composites d'argile et polyéthylène. Une faible capacité d'absorption et une densité élevée pourraient réduire la perméabilité des briques et leur résistance à certaines conditions climatiques [13]. Quant à l'effet du temps de cuisson, il permet de comprendre que c'est au bout de 6h de temps de cuisson que la résistance et la densité sont élevées. Enfin l'étude de l'effet de la masse de matière humide montre que c'est à 25 mL que l'on obtient les valeurs maximales de résistance à la compression.

## Conclusion

L'objectif principal recherché dans ce travail est de concevoir des briques composites (Argile-Plastique) présentant de bonnes caractéristiques en vue de proposer des briques écologiques peu coûteuses. Pour cela les effets de plusieurs paramètres (effet du rapport de mélange de matières sèches, effet de la température de cuisson, effet du temps de cuisson et effet de la masse de matière humide) ont fait l'objet d'étude.

L'étude a révélé le rôle du rapport de mélange de matières sèche qui provoque une augmentation de la résistance à la compression et une diminution de la capacité d'absorption et de la porosité pour un taux optimal de 4% en polyéthylène. La température de cuisson 200°C est adaptée à la cuisson des bicomposites écologiques de l'étude. Les résultats de l'étude ont également permis de comprendre que la durée de cuisson optimale des briques est de 6h. L'étude du rapport de la masse de matière humide donne des valeurs élevées de la densité et de résistance à la compression obtenues à 25 g (soit 25 mL) de masse de matière humide à considérer lors du gâchage. Les briques élaborées sous les conditions révélées par l'étude pourraient constituer une alternative de valorisation des déchets plastiques non biodégradables et contribuer ainsi à une bonne qualité de l'environnement. Cependant, pour une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de ces briques une caractérisation plus complète est nécessaire. Il serait donc intéressant dans les études à venir de concevoir des briques plus grandes dans les conditions déterminées par l'étude et d'élargir le champ de leur caractérisation.

## 5. Références :

- [1] Gevalor, "Rapport final : Etude sur la valorisation des déchets organiques dans le District d'Abidjan en vue de la réduction des polluants climatiques à courte durée de vie," Abidjan, 2015.
- [2] I. Magoum, "Côte-d'Ivoire : Une association voit le jour pour valoriser les déchets plastiques," *Afrik21*, 2020. .
- [3] A. Gawande, G. Zamare, V. C. Renge, S. Tayde, and G. Bharsakale, "An overview on waste plastic utilization in asphaltting of roads," *J. Eng. Res.*, vol. III, no. II, pp. 1–5, 2012.
- [4] S. M. Emadian, T. T. Onay, and B. Demirel, "Biodegradation of bioplastics in natural environments," *Waste Manag.*, vol. 59, pp. 526–536, 2017.
- [5] G. H. M. J. Subashi De Silva and E. Hansamali, "Eco-friendly fired clay bricks incorporated with porcelain ceramic sludge," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, p. 116754, Dec. 2019.
- [6] K. C. K. E. EMERUWA, "CARACTÉRISATION DES ARGILES DE LA RÉGION D'ABIDJAN: ÉTUDE COMPARÉE DE QUELQUES GITES ET LEUR PERSPECTIVE DE VALORISATION," *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 177–192, 2008.
- [7] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, and J. Barton, *Céramiques et verres (TM volume 16)* :



*Principes et techniques d'élaboration*. 2005.

- [8] R. Pusch, "Chapter 6 Mechanical Properties of Clays and Clay Minerals," *Developments in Clay Science*, vol. 1, no. C. Elsevier, pp. 247–260, Jan-2006.
- [9] F. Bergaya and G. Lagaly, "Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science," *Developments in Clay Science*, vol. 1, no. C. Elsevier, pp. 1–18, Jan-2006.
- [10] M. Achik *et al.*, "Evaluation of technological properties of fired clay bricks containing pyrrhotite ash," *Constr. Build. Mater.*, p. 121312, Nov. 2020.
- [11] S. Lawanwadeekul, T. Otsuru, R. Tomiku, and H. Nishiguchi, "Thermal-acoustic clay brick production with added charcoal for use in Thailand," *Constr. Build. Mater.*, vol. 255, p. 119376, Sep. 2020.
- [12] E. Emeruwa *et al.*, "Caractérisation des argiles de la région d'Abidjan : étude comparée de quelques gîtes et leur perspective de valorisation," *Rev. Ivoir. Sci. Technol*, vol. 11, pp. 177–192, 2008.
- [13] V. V Kulkarni, A. Kumar, and P. Kumar, "Production of composite clay bricks : A value-added solution to hazardous sludge through effective heavy metal fixation," *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 391–400, 2019.
- [14] S. Iftikhar, K. Rashid, E. Ul Haq, I. Zafar, F. K. Alqahtani, and M. Iqbal Khan, "Synthesis and characterization of sustainable geopolymer green clay bricks: An alternative to burnt clay brick," *Constr. Build. Mater.*, vol. 259, p. 119659, 2020.
- [15] M. Puttaraj, S. Hiremath, N. Shetty, and P. P. G. T. B. Rai, "Utilization Of Waste Plastic In Manufacturing Of Plastic-Soil Bricks," *Int. J. Technol. Enhanc. Emerg. Eng. Res.*, vol. 2, no. 8, p. 102, 2014.
- [16] P. M. Rotignon JP, Verdu J, Dobraczynski A, *Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation*, Nathan 2éd. 2006.

## **Évaluation de la qualité de l'air de la ville d'Abidjan en éléments traces métalliques (cuivre, plomb, zinc) par la végétation arborescente : cas de l'espèce *Hibiscus tiliaceus rubra***

Kouassi Kouadio Dobi Brice<sup>\*a</sup>, Yacouba Zoungnan<sup>b</sup>, Kouame Koffi Stephane<sup>a</sup>, Sika Ahoua<sup>c</sup> Edmond<sup>a</sup>, Ekou Lynda<sup>a</sup>, Ekou Tchirioua<sup>a</sup>

*a Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

*b Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly. B.P. 1328, Korhogo, Côte d'Ivoire*

*c Département de science et gestion de l'environnement, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

**\*Email :** [dobibrice@gmail.com](mailto:dobibrice@gmail.com)

### **Résumé**

L'intensification des activités du secteur industriel en Côte d'Ivoire a entraîné une forte demande de main d'œuvre. Cela a provoqué une croissance démographique de la population urbaine impliquant une expansion du transport automobile [1,2]. Ce domaine génère des polluants comme les éléments traces métalliques (ETM). Certains ETM sont toxiques et présentent des répercussions néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine [3,4]. Cette étude s'inscrit dans une approche d'évaluation de la qualité de l'air de la ville d'Abidjan, en utilisant l'espèce végétale *Hibiscus tiliaceus rubra* comme matrice bioaccumulatrice de quelques ETM (cuivre, plomb, zinc). Les feuilles de l'espèce situées au bord des grands axes de circulation comme l'axe Agban-Cocody, Yopougon (Zone-Gesco), Cocody-Bingerville, Adjamé-Plateau et Abobo-Adjamé ont été choisies pour le dosage des ETM. Les teneurs en ETM détectées dans les feuilles de l'espèce varient en fonction des axes. Les résultats ont montré des teneurs importantes en cuivre et en zinc et de faibles teneurs en plomb. Les axes Agban-Cocody et Yopougon (Zone-Gesco) enregistrent les plus grands dépôts de Plomb. L'axe Adjamé-Plateau demeure le moins pollué en Plomb. Il serait intéressant d'étendre cette étude sur toutes les grandes villes de la Côte d'Ivoire avec un nombre élargi de polluants.

**Mots clés :** *Hibiscus tiliaceus rubra*, pollution atmosphérique, bioaccumulation, Éléments Traces Métalliques.

### **Evaluation of the air quality of the city of Abidjan in metallic trace elements (copper, lead, zinc) by the arborescent vegetation: case of the species *Hibiscus tiliaceus rubra***

#### **Abstract**

The intensification of industrial activities in Côte d'Ivoire has led to a high demand for labor. This has led to a demographic growth of the urban population involving an expansion of automobile transport [1,2]. This area generates pollutants such as trace metals (TMEs). Some TMEs are toxic and have adverse impacts on the environment and human health [3,4]. This study is part of an approach to assess the air quality of the city of Abidjan, using the plant species *Hibiscus tiliaceus rubra* as a matrix bioaccumulator of some TMEs (copper, lead, zinc). The leaves of the species located along the main traffic routes such as Agban-Cocody, Yopougon (Zone-Gesco), Cocody-Bingerville, Adjamé-Plateau and Abobo-Adjamé were chosen for the determination of TMEs. The TME contents detected in the leaves of the species varied according to the axes. The results showed high levels of copper and zinc and low levels of lead. The Agban-Cocody and Yopougon (Zone-Gesco) axes recorded the highest lead deposits. The Adjamé-Plateau axis remains the least polluted with lead. It would be interesting to extend this study to all the major cities of Côte d'Ivoire with a larger number of pollutants.

**Key words:** *Hibiscus tiliaceus rubra*, air pollution, bioaccumulation, Trace Metal Elements.

#### **1 Introduction**

La pollution de l'air est définie comme la présence de substances nocives, de particules (solides ou liquides) et de gaz dans l'air ambiant qui tendent à nuire à la santé ou au bien-être de l'homme, à la vie animale ou végétale [5] [6][7]. Ces polluants sont sous forme chimique ou physique et sont généralement générées par les activités du secteur agricole, industriel et du transport automobile. En Côte d'Ivoire, la forte croissance démographique a entraîné une demande de façon exponentielle dans le domaine du

transport automobile [1] [2]. La ville d'Abidjan (capitale économique de la Côte d'Ivoire) qui concentre environ 60 à 85% des industries [2] et selon la SICTA environ 80% du parc automobile [8], n'est pas en marge de ce phénomène de pollution [9][10]. Parmi les substances polluantes liées au trafic automobile, figurent les Éléments Traces Métalliques (ETM).

Les ETM sont nocifs du fait de leur caractère persistant, non biodégradable et cancérigène. Leur présence à forte dose est susceptible d'entraîner un dysfonctionnement de la chaîne trophique et de causer des problèmes de santé humaine [11] [43] [3], [4] [12].

Les ETM émis dans l'atmosphère adhèrent d'abord aux particules et aux poussières, s'installent en suite sur les arbres et sur le sol [13]. Les facteurs qui influencent la distribution des ETM dans l'atmosphère sont : la direction et la vitesse du vent dominant, la topographie du site, le diamètre des particules et des caractéristiques de surface des matériaux sur lesquels ils sont déposés [14]. Au regard de tout ce qui précède, force est d'admettre que la santé de l'être humain est non seulement affectée par la pollution de l'air, mais aussi par la pollution de l'eau et du sol.

Il est donc plus que nécessaire d'effectuer une étude de surveillance continue de l'environnement.

D'un compartiment de la biosphère à un autre, il existe deux méthodes de surveillance des substances polluantes, à savoir les méthodes directes et les méthodes indirectes. Quel que soit le compartiment considéré les méthodes directes consistent à l'analyse directe des échantillons et leur mise en œuvre est parfois coûteuse car elles nécessitent un appareillage aussi coûteux que complexe, les rendant ainsi inaccessibles aux pays en développement.

Face aux difficultés de quantification et de surveillance des teneurs de ces substances polluantes dans les différents compartiments de la biosphère, les scientifiques s'orientent de plus en plus vers les méthodes indirectes telles que la biosurveillance [15] [16] [17]. La biosurveillance consiste à l'utilisation des espèces biologiques pour détecter ou révéler la présence de substances à caractère de polluants. En ce qui concerne les éléments traces métalliques (ETM), des études de biosurveillance avec l'espèce lichénique [18] ont été menées sur une période d'une année au niveau de l'atmosphère de la ville d'Abidjan, et ces études ont révélé une présence significative de quelques ETM. Toutefois, la durée de réponse (1 an) utilisée dans ces études s'avèrent longue en termes d'alerte sanitaire.

La recherche de matrices biologiques plus indicatrices en termes de temps de réponse s'avère importante dans un contexte de pollution nécessitant une alerte sanitaire.

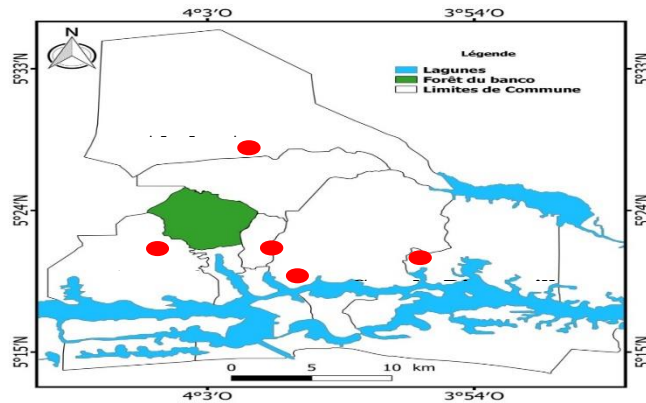
En raison de leurs plus grandes surfaces et de leurs structures pouvant absorber un grand nombre de polluants atmosphériques feuilles des arbres ont été largement utilisées pour la biosurveillance des métaux comme les bourgeons, fleurs et aiguilles [19], [20].

C'est dans ce contexte que les feuilles de l'espèce végétale *Hibiscus tiliaceus rubra* ont été retenues dans ce travail comme matrice bio-monitrice de pollution par quelques ETM. En effet, l'espèce végétale *Hibiscus tiliaceus rubra* abondamment plantées aux abords des principales routes de la ville d'Abidjan. L'objectif de la présente étude est de proposer une évaluation de l'espèce *Hibiscus Tiliaceus* comme bio monitrice de la pollution métallique au niveau de la ville d'Abidjan.

## **2 Matériels et méthodes**

### **2.1 Zone d'étude**

L'étude s'est déroulée sur des axes de circulation de la ville d'Abidjan (5°19' Nord et 4°01' Ouest), de superficie d'environ 324 km<sup>2</sup>, au Sud-Est de la Côte d'Ivoire. Cette ville est le siège de fortes activités anthropiques susceptibles de contribuer à une forte pollution. Les spécificités des axes de circulations qui constituent des sites d'étude, telles que : la densité du trafic routier, la présence d'industrie etc., sont présentées dans le tableau I.



**Figure 1** : : Carte de la zone de l'étude

Les spécificités des axes de circulations qui constituent des sites d'étude, telles que : la densité du trafic routier, la présence d'industrie etc., sont présentées dans le tableau I.

**Tableau I** : Différentes voies de la zone d'étude

Axes	Spécificités
Agban-Cocody	Fort trafic automobile
Yopougon (Zone-Gesco)	Forte présence d'industrie (textiles, savonnerie, cimenterie, huilerie), fort trafic automobile.
Cocody-Bingerville	Absence d'industrie et fort trafic automobile.
Adjamé-Plateau (Par baie de Cocody)	Bordure de lagune, fort trafic automobile, travaux d'aménagement de la baie
Abobo-Adjamé	Forte densité de population, trafic automobile, absences d'industrie à proximité

## 2.2 Prélèvement des feuilles de Hibiscus Tiliaceus Rubra

Deux campagnes de prélèvements ont été effectuées sur des feuilles de l'espèce Hibiscus Tiliaceus Rubra situées à une distance d'environ 2,5 m à 3 m de la route, pour un site donné. Sur chaque site, trois arbres distants d'environ 500 m l'un de l'autre ont été choisis. La première campagne a permis de récolter les feuilles bourgeonnantes situées à une hauteur d'environ 3 m du sol. Les bourgeons restants ont été marqués à l'aide d'un ruban afin de suivre l'évolution des nouvelles feuilles. La seconde campagne a lieu trois mois après la première et consiste à récolter toutes les feuilles à partir du marquage jusqu'au bourgeon. Les feuilles récoltées sont placées dans des enveloppes en papier puis immédiatement acheminées au laboratoire.



**Figure 2 :** Feuilles de l'espèce *Hibiscus tiliaceus rubra*

## **2.3 Traitement des échantillons au laboratoire**

### **2.3.1 Séchage et broyage des feuilles**

Une fois au laboratoire les échantillons de feuilles ont été placés à l'étuve étuve (Memmert BM300, Schwabach, Germany) à 105° C pendant 48 h.

Pour un site donné une masse de 0,5 g de feuilles sèches de chaque arbre du site a été pesée, de sorte à constituer un mélange de masse de 1, 5 g de feuilles sèches par site. Le mélange de feuilles obtenu est broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier en porcelaine.



**Figure 3 :** Broyat des feuilles de l'espèce

### **2.3.1 Minéralisation des échantillons**

Les études dynamiques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif constitué d'une colonne en verre de Les échantillons de lichens séchés sont broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en porcelaine. La poudre obtenue est à nouveau séchée à l'étuve à 105°C pendant 4 h. 0,3 g de poudre sèche est prélevée puis placée dans un creuset en porcelaine de 50 mL puis calcinée dans un four à moufle à 550 ° C pendant 4 h. Les cendres obtenues sont placées dans des tubes en téflons. Un mélange 5 :1 (v/v) d'acide chlorhydrique (20%) et d'acide nitrique (69 %) est préparé dans les creusets puis renversé dans les tubes en téflons. Les tubes sont ensuite placés dans un bain marie à 80° C pendant 1 h. Le contenu est récupéré dans une fiole de 25 mL, puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les échantillons

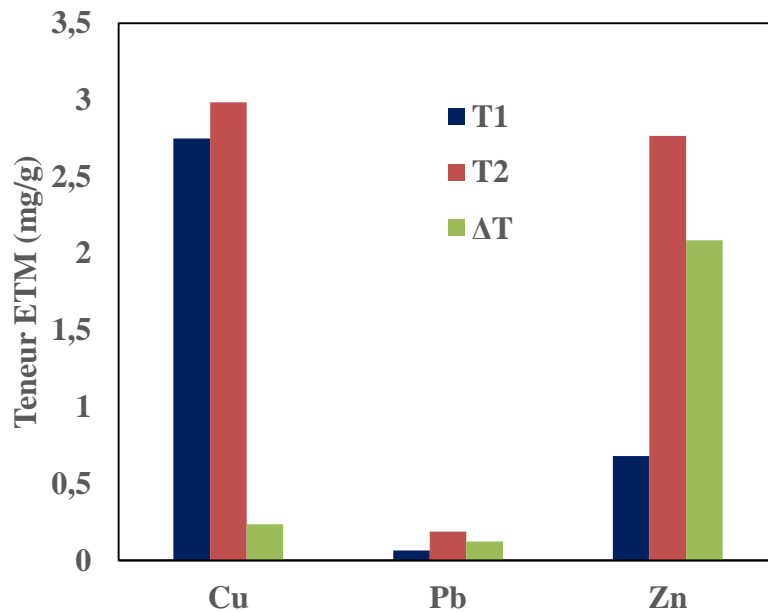
sont analysés à l'aide de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (Varian Spectre AA. 20) avec mode de stockage automatique des données de sortie.

### 3 Résultats

#### 3.1 Étude de l'accumulation des ETM par route

##### 3.1.1 Route Abobo-Anyama

Les teneurs en éléments traces métalliques ont été dosées dans les feuilles de l'espèce Hibiscus Tiliaceus Rubra situées en bordure l'axe Abobo-Anyama (figure 4).

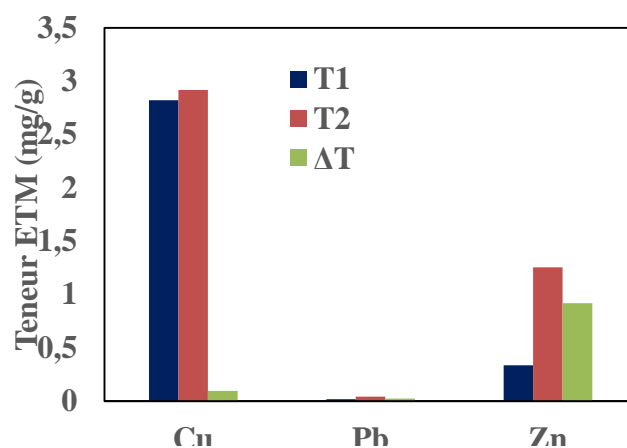


**Figure 4 :** Teneur en ETM sur l'axe Abobo-Anyama avec T1 et T2 les teneurs au cours des campagnes 1 et 2

La figure 4 montre une plus grande quantité de zinc déposée (2,09 mg/g) par rapport au cuivre et au plomb. Sur cette figure, on remarque un plus faible dépôt en plomb (0,12 mg/g).

##### 3.1.2 Route Adjamé-Plateau

La détermination des teneurs en cuivre, en plomb et en zinc dans les feuilles de l'espèce Hibiscus Tiliaceus Rubra situées en bordure de l'axe Adjamé-plateau a été également effectuée. La figure 5 ci-dessous montre les différentes quantités déposées en mg/g sur les feuilles).

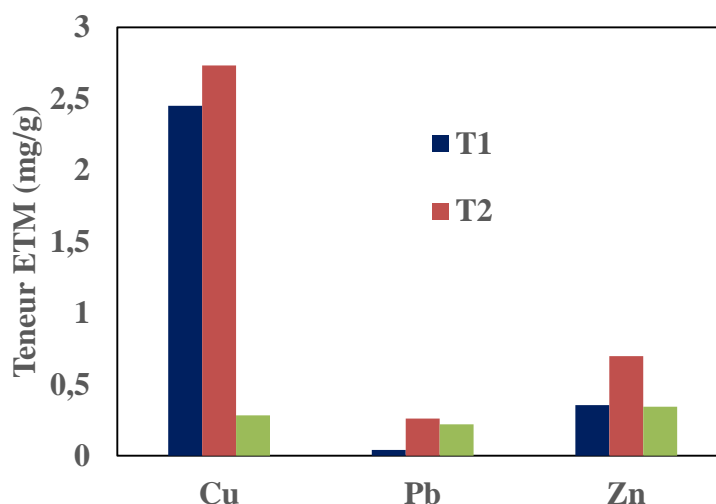


**Figure 5 :** Teneur en ETM sur l'axe Adjamé-Plateau avec T1 et T2 les teneurs au cours des campagnes 1 et 2

Une analyse de ces histogrammes montre que le zinc est l'élément trace métallique ayant une plus grande quantité déposée (0,92 mg/g) sur les feuilles d'*Hibiscus Tiliaceus Rubra* situées sur ce site. L'élément cuivre est fortement présent dans les feuilles de l'espèce d'étude, mais présente un faible dépôt. Quant au plomb, il enregistre le plus faible dépôt (0,02 mg/g).

### 3.1.3 Route Agban-Cocody

Sur l'axe Agban-Cocody, le dosage des teneurs en cuivre, en plomb et en zinc contenus dans les feuilles d'*Hibiscus Tiliaceus Rubra* a été effectué. Les résultats issus de ce dosage sont représentés sur la figure 6 :

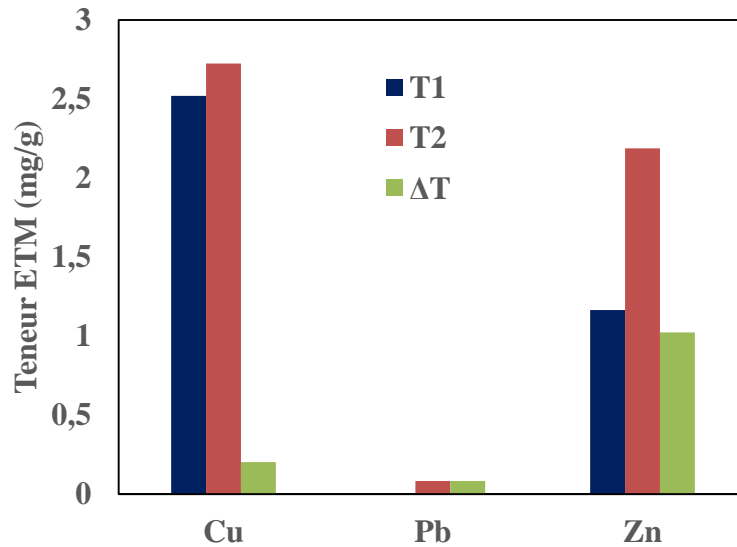


**Figure 6 :** Teneur en ETM sur l'axe Agban-Cocody avec T1 et T2 les teneurs au cours des campagnes 1 et 2

Sur la figure 6, on observe une présence significative du cuivre dans les feuilles de l'espèce *Hibiscus Tiliaceus Rubra* comparativement au plomb et au zinc. Cependant, cette figure enregistre un dépôt approximativement égal au niveau des trois éléments.

### 3.1.4 Route Cocody-Bingerville

Le dosage du cuivre, du plomb et du zinc dans les feuilles d’Hibiscus Tiliaceus Rubra situées en bordure de l’axe Cocody-Bingerville a été effectué. La figure 7 ci-dessous montre les différentes quantités obtenues dans les feuilles.

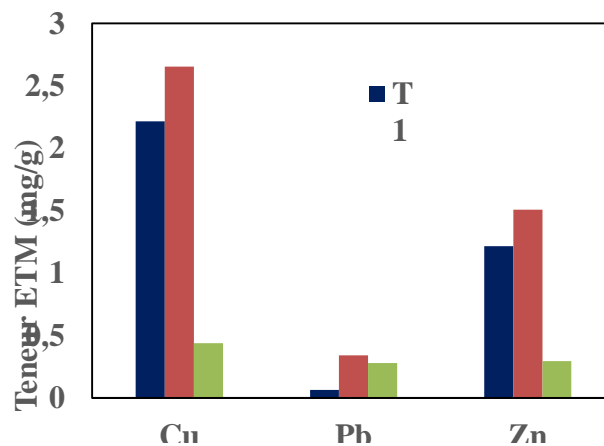


**Figure 7 :** Teneur en ETM sur l'axe Cocody-Bingerville avec T1 et T2 les teneurs au cours des campagnes 1 et 2

L’analyse des histogrammes de cette figure montre une présence importante du cuivre dans les feuilles d’Hibiscus Tiliaceus Rubra situées en bordure de cette route. En termes de dépôt, on observe un plus grand dépôt au niveau du zinc (1,02 mg/g) et une faible quantité au niveau du plomb (0,08 mg/g).

### 3.1.5 Route Yopougon (Zone-Gesco)

A l’aide de la spectrophotométrie d’adsorption atomique, les teneurs en cuivre, en plomb et en zinc dans les feuilles de l’espèce Hibiscus Tiliaceus Rubra situées en bordure de l’axe Yopougon (Zone- Gesco) ont été dosées. La figure 8 ci-dessous montre les différentes quantités déposées en mg/g sur les feuilles.



**Figure 8 :** Teneur en ETM sur l'axe Yopougon (Zone-Gesco) avec T1 et T2 les teneurs au cours des campagnes 1 et 2.

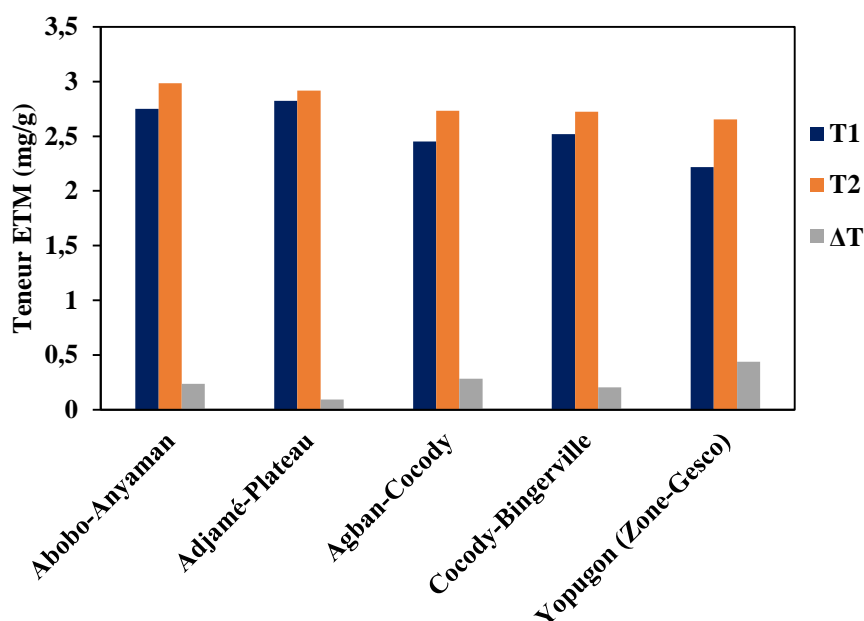


Sur la figure 8, on observe pratiquement les mêmes dépôts au niveau du plomb et du zinc. En ce qui concerne le cuivre, on constate sa présence initiale importante et une quantité déposée égale à 0,44 mg/g supérieure à celle du plomb et du zinc

### 3.2 Étude comparée des campagnes

#### 3.2.1 Le cuivre

Au moyen d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique, le dosage du cuivre dans les feuilles d'*Hibiscus Tiliaceus Rubra* a été effectué sur l'ensemble des cinq (5) axes qui constituent les sites de la zone d'étude. La figure 9 ci-dessous montre les différentes quantités déposées sur les feuilles.

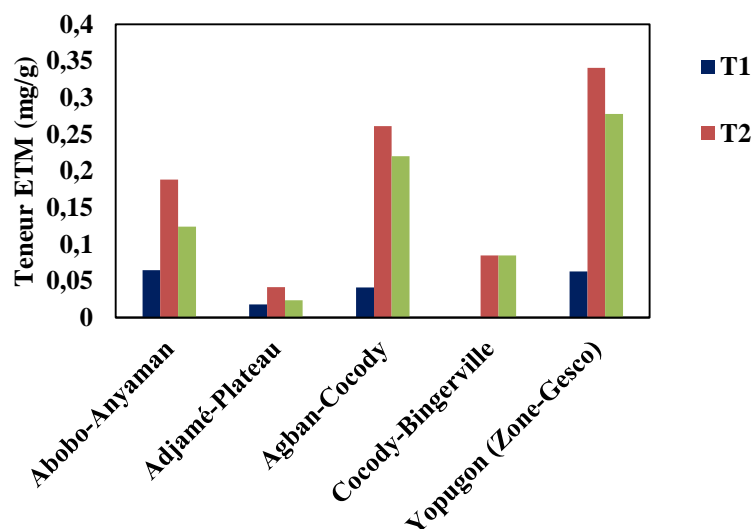


**Figure 9** : Histogrammes comparés des teneurs en cuivre sur les différents sites

On remarque que la plus grande quantité de cuivre déposée (0,44 mg/g) est obtenue dans les feuilles de l'espèce situées en bordure de l'axe Yopougon (Zone-Gesco). Les plus faibles teneurs (0,09 mg/g) ont été enregistrées sur l'axe Adjamé- Plateau.

#### 3.2.2 Le plomb

La détermination des teneurs en plomb contenues dans les feuilles de l'espèce a été effectuée sur l'ensemble des cinq (5) axes qui constituent notre zone. La figure 10 montre les différentes quantités déposées sur les feuilles.

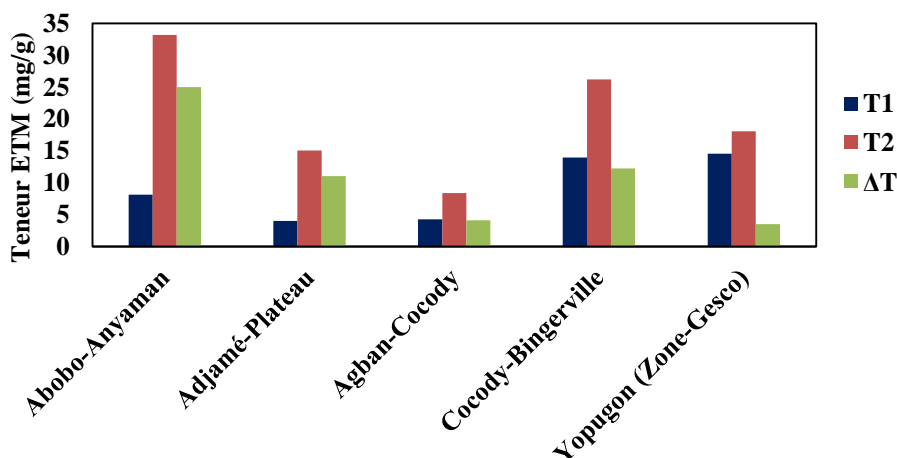


**Figure 10** : Histogrammes comparés des teneurs en plomb sur les différents sites

À travers cette figure, on constate que le tronçon Yopougou (Zone-Gesco) enregistre le plus fort dépôt en Plomb (0,28 mg/g), suivis du tronçon Agban-Cocody (0,22 mg/g), du tronçon Abobo-Anyama (0,12 mg/g) et du tronçon Cocody-Bingerville (0,08 mg/g). Le tronçon Adjamé-Plateau enregistre le plus faible dépôt qui est égal à 0,02 mg/g.

### 3.2.3 Le zinc

Le dosage du zinc dans les feuilles a été effectué. Le Zinc sur l'ensemble des cinq (5) sites de la zone d'étude. La figure 11 ci-dessous montre les différentes quantités déposées sur les feuilles.



**Figure 11** : Histogrammes comparés des teneurs en zinc sur les différents sites

Une analyse de la figure 9 montre que l'axe Abobo-Anyama enregistre la plus forte teneur en zinc (25,03 mg/g) et le plus faible dépôt (3,53 mg/g) est observé au niveau de l'axe Yopougou (Zone -Gesco). Cette figure montre également que les teneurs en zinc sur l'ensemble des cinq (5) axes sont largement supérieures à celles du Cuivre et du Plomb.

## 4 Discussion

Sur l'ensemble des axes de la zone d'étude, les résultats ont révélé de fortes teneurs en cuivre et en zinc dans les feuilles de l'espèce végétale *Hibiscus Tiliaceus Rubra* lors de la première campagne. Cela pourrait en partie s'expliquer par le caractère nutritif de ces métaux pour les végétaux. En effet ces éléments sont des oligo-éléments naturellement présents dans le règne végétal. Également, au cours de cette première campagne de faibles teneurs en plomb ont été enregistrées sur l'ensemble des sites. Cela est dû au fait que cet élément n'étant pas nutritif pour les végétaux, ne se trouve naturellement pas dans les plantes en conditions normales. Cependant, au cours de la deuxième campagne les dépôts de cuivre, plomb et zinc observés dans les feuilles de l'espèce peuvent être attribués d'une part aux activités humaines et industrielles génératrices de ces éléments et d'autre part à une probable contamination transfrontalière. Cette contamination peut se justifier par le fait que les métaux sont émis dans l'air sous forme de très fines particules. Par conséquent l'évolution des teneurs en ETM dans l'air de notre zone d'étude est fonction des conditions météorologiques notamment les vents dominants qui assurent le transport et la dispersion des particules. Les conditions de transport de ces particules sont très fortement liées à leur taille et à leur composition physico-chimique. De même, les dépôts de plomb observés sont liés au trafic automobile. D'une part, les pneus de véhicules et autres engins roulants contiennent du Plomb et leur abrasion est susceptible de rejeter ce métal dans l'environnement. D'autre part, le plomb pourrait provenir des gaz d'échappement du diesel qui sont un mélange complexe de composés en phase gazeuse et de particules solides. En effet, selon Hong et al [21], il existe plus de 11 000 métaux lourds dont le plomb fait partie, dans les gaz d'échappement. En outre la forte teneur en Plomb obtenue dans les feuilles situées en bordure de l'axe Agban-Cocody peut être attribuée aux activités utilisatrices de ciments dans les constructions. En ce qui concerne la présence de cet élément au niveau de l'axe Yopougon (Zone- Gesco), cela peut être due à la forte présence des activités industrielles qui relarguent par l'intermédiaire de cheminées d'incinération des particules pouvant contenir le Plomb. Par ailleurs, les activités illégales générant le plomb peuvent être suspectées.

Safari et al [22] ont aussi montré que les feuilles des arbres ont été de bonnes matrices biologiques pour contrôler les métaux atmosphériques dans une zone gazière et pétrochimique.

Les résultats de notre étude se trouvent dans le même ordre (mg/g) que celui des auteurs [18], dans une étude des lichens comme bioindicateur de la qualité de l'air de la ville d'Abidjan en ETM. Ces auteurs également avaient trouvé des teneurs significatives en cuivre, en plomb et en zinc et mis en évidence la présence du magnésium et du fer dans l'atmosphère de la ville d'Abidjan.

## 5 Conclusion

Cette étude a montré l'efficacité de l'arbre *Hibiscus tiliaceus rubra* dans le diagnostic des ETM dans l'environnement de la ville d'Abidjan. Les teneurs en ETM détectées dans les feuilles de l'espèce *Hibiscus Tiliaceus Rubra* variaient en fonction des routes au bord desquelles sont implantées ces arbres. Cette espèce a montré sa capacité de bioaccumulation des ETM dans ses feuilles pour une période de trois (3) mois. Elle peut par conséquent être utilisée comme bio-indicateur ou comme système de surveillance de la pollution atmosphérique. Les résultats obtenus ont montré des teneurs importantes en cuivre et zinc et des teneurs très faibles en plomb initialement dans les feuilles de l'espèce. Les axes Agban-Cocody et Yopougon (Zone-Gesco) enregistrent les plus grands dépôts de Plomb. L'axe Adjamé-Plateau demeure le moins pollué en Plomb. La présence de Plomb est liée à la circulation automobile, aux activités industrielles et les activités humaines. Le cuivre et le zinc étant naturellement présents dans les plantes, l'augmentation de leurs teneurs est due aux activités industrielles et aux activités humaines.

Il serait très intéressant d'étendre cette étude sur toute la ville avec un nombre élargi de polluants en vue de proposer une cartographie de la pollution des ETM de la ville d'Abidjan et des différentes villes de Côte d'Ivoire et d'apporter les solutions nécessaires à ce fléau.

## 6 References bibliographiques

- [1] A. A. E. Houré and A. P. Tano, *Politique économique et développement : bilan diagnostic de l'industrie ivoirienne*. Abidjan, Côte d'Ivoire, 2009.
- [2] P. Govender and V. Sivakumar, *Application of k-means and hierarchical clustering techniques for analysis of air pollution: a review (1980-2019)*. Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control, 2019.
- [3] K. A. M. Alsaleh, H. Meuser, A. R. A. Usman, M. I. Al-Wabel, and A. S. Al-Farraj, "A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities," *J. Environ. Manage.*, vol. 206, pp. 731–739, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.11.026.
- [4] J. L. Parrott, A. J. Bartlett, and V. K. Balakrishnan, "Chronic toxicity of azo and anthracenedione dyes to embryo-larval fathead minnow," *Environ. Pollut.*, vol. 210, pp. 40–47, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2015.11.037.
- [5] R. M. Stapleton, *Pollution A to Z, volume 1: A-L*, Macmillan. New York, United State of America, 2004.
- [6] S. K. Purushothaman, J. Selvam, and V. Muthunarayanan, "Ambient indoor air pollution and its consecutive effect on environment materials and health," *Mater. Today Proc.*, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.483.
- [7] C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre, and M. Ba, "État et évolution de la pollution atmosphérique," *Rev. Mal. Respir.*, vol. 26, no. 2, pp. 191–206, Feb. 2009, doi: 10.1016/S0761-8425(09)71596-7.
- [8] C. Xvii and S. Hyderabad, "Renouvellement du parc automobile et developpement durable en cote d'ivoire," 2017.
- [9] F. Libion, "Impact sur la santé des différents polluants : quels effets à court, moyen et long terme ?," pp. 6–38, 2006.
- [10] A. Des et al., "Présentée par DONGO Kouassi," pp. 2005–2006, 2006.
- [11] R. M. Stapleton, *Pollution A to Z, volume 2: L-Z*, Macmillan. New York, United State of America, 2004.
- [12] D. Fernández-Calviño et al., "Heavy metals fractionation and desorption in pine bark amended mine soils," *J. Environ. Manage.*, vol. 192, pp. 79–88, May 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.01.042.
- [13] F. Ugolini, R. Tognetti, A. Raschi, and L. Bacci, "Quercus ilex L. as bioaccumulator for heavy metals in urban areas: Effectiveness of leaf washing with distilled water and considerations on the trees distance from traffic," *Urban For. Urban Green.*, vol. 12, no. 4, pp. 576–584, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.UFUG.2013.05.007.
- [14] S. Norouzi, H. Khademi, A. F. Cano, and J. A. Acosta, "Biomagnetic monitoring of heavy metals contamination in deposited atmospheric dust, a case study from Isfahan, Iran," *J. Environ. Manage.*, vol. 173, pp. 55–64, May 2016, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2016.02.035.
- [15] C. Van Haluwyn, D. Cuny, and J. P. Garrec, "Définitions, concepts et enjeux généraux de la biosurveillance de la qualité de l'air," in *iBiosurveillance de la pollution atmosphérique*, A. Blanchet, Ed. Paris, France: Pollution atmosphérique, 2011.
- [16] R. Merlen, "La biosurveillance : outil de surveillance de l'impact sur l'environnement des émissions atmosphériques industrielles et d'évaluation des risques sanitaires," *Pollut. atmosphérique*, vol. 226, pp. 1–12, 2015.
- [17] A. Semadi, "Une méthode biologique pour la détection de la pollution globale dans la région d'Annaba ( Algérie ) A biological method for detection of global pollution in Annaba area ( Algeria )," vol. 1995, no. 1926, 1995.
- [18] Y. Zoungran, "Lichen Comme Bioindicateur de la Qualité de l'air de la Ville d ' Abidjan en Éléments Traces Métalliques," *Eur. J. Sci. Res.*, vol. 148, no. 4, pp. 501–511, 2018.
- [19] G. Matin, N. Kargar, and H. B. Buyukisik, "Bio-monitoring of cadmium, lead, arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine tree leaves," *Ecol. Eng.*, vol. 90, pp. 331–335, May 2016, doi: 10.1016/J.ECOLENG.2016.01.035.

- [20] Y. Song, B. A. Maher, F. Li, X. Wang, X. Sun, and H. Zhang, "Particulate matter deposited on leaf of five evergreen species in Beijing, China: Source identification and size distribution," *Atmos. Environ.*, vol. 105, pp. 53–60, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.ATMOENV.2015.01.032.
- [21] N. Hong, P. Zhu, A. Liu, X. Zhao, and Y. Guan, "Using an innovative flag element ratio approach to tracking potential sources of heavy metals on urban road surfaces," *Environ. Pollut.*, vol. 243, pp. 410–417, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2018.08.098.
- [22] M. Safari, B. Ramavandi, A. M. Sanati, G. A. Sorial, S. Hashemi, and S. Tahmasebi, "Potential of trees leaf/ bark to control atmospheric metals in a gas and petrochemical zone," *J. Environ. Manage.*, vol. 222, no. May, pp. 12–20, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.026.

# Electrooxydation du paracétamol sur l'électrode $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$

Berté Mohamed<sup>1</sup>, Kambiré Ollo<sup>2</sup>, Gnamba Corneil Quand-même<sup>1</sup>, Sadia Sahi Placide<sup>1</sup>, Kouadio Kouakou Etienne<sup>1</sup> and Ouattara Iassiné<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de constitution et de réaction de la matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët Boigny de Cocody, Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire

\*auteur correspondant : ouatlassine@yahoo.fr

## Résumé

La présence du paracétamol dans l'environnement constitue de nos jours un problème majeur puisque pouvant favoriser le développement de bactéries résistant à son action sur la santé. Notre objectif est de traiter les eaux contaminées par le paracétamol à l'aide d'une électrode couplée platine – oxyde ruthénium – oxyde iridium ( $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$ ) qui a montré son efficacité dans le traitement des eaux usées. Pour ce faire, les méthodes de voltammétrie et d'électrolyse préparative du paracétamol ont été employées. Il ressort de l'étude voltammétrique que les ions chlorure permettent d'améliorer l'oxydation du paracétamol sur l'électrode  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$ . L'électrolyse préparative du paracétamol en l'absence de  $\text{Cl}^-$  a permis d'obtenir des taux d'abattement de la DCO de 21,03 ; 30,47 et 38,73% après 10 h d'électrolyse pour les densités de courant respectives de 10, 20 et 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . En présence de 50 et 100 mM d'ions chlorure, le taux d'abattement de la DCO passe respectivement de 60,53% à 81,32% pour une densité de courant de 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Ces travaux ont montré également que la dégradation du paracétamol passe par l'intermédiaire des espèces réactionnelles colorées. En perspective, des investigations seront menées, sur l'influence du pH et de la température lors du traitement des eaux usées contenant le paracétamol.

**Mots clés :** oxydation, électrode, paracétamol, taux d'abattement.

## Electrooxidation of paracetamol on $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$ electrode

### Abstract

The occurrence of the paracetamol in the environment represents today a high concern since it can lead to the development of resistant bacteria that can affect health. Our aim is to treat water contaminated with paracetamol using a platinum – ruthenium dioxide – iridium dioxide ( $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$ ) electrode which has shown its effectiveness in the treatment of wastewater. Thus, the methods of voltammetry and preparative electrolysis of paracetamol were used. It appears from the voltammetric study that chloride improve the oxidation of paracetamol on  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$  electrode. The electrolysis of paracetamol in the absence of  $\text{Cl}^-$  made it possible to obtain COD abatement rates of 21.03; 30.47 and 38.73 % after 10 h of electrolysis for the respective current densities of 10, 20 and 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . In the presence of 50 and 100 mM of chloride ions, the COD abatement rate increases to 60.53 % and 81.32 % respectively for a current density of 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . These works also showed that the degradation of paracetamol through the intermediary of the colored reaction species. In further work, investigations will be carried out on the influence of pH and temperature during the treatment of wastewater containing paracetamol.

**Keywords:** oxidation, electrode, paracetamol, abatement rate.

### 1. Introduction

Les problèmes de pollution de l'environnement en général et des eaux en particulier préoccupent de plus en plus aussi bien les pays développés que ceux en voie de développement. Dans les pays développés des systèmes de traitement des eaux usées existent et sont fonctionnels. Par contre dans les pays en voie de développement comme la Côte d'Ivoire, les systèmes de traitement des eaux usées sont dans des états de délabrement et non fonctionnels. Dans une telle situation, les eaux usées issues des établissements hospitaliers contenant des produits pharmaceutiques sont déversées dans notre environnement sans traitement. Ce rejet continu de ces eaux dans l'environnement provoque une accumulation des médicaments tels que l'amoxicilline, le paracétamol... Ce qui provoque une résistance bactérienne à leur action [1-3] entraînant ainsi des problèmes de santé publique. Il est donc impératif de développer des techniques pour le traitement de ces eaux avant tout rejet.

Pour l'oxydation des produits pharmaceutiques plusieurs méthodes sont utilisées telles que les procédés biologiques, la réaction Fenton, l'ozonation, la photocatalyse, la sonochimie ou leur combinaison [4]. Le choix de la méthode de traitement dépend du coût, la fiabilité et de l'efficacité. L'électrooxydation est une méthode communément utilisée pour le traitement des polluants organiques [2]. Cette technique présente plusieurs avantages : elle est amie de l'environnement, consomme peu de produits chimiques, elle fonctionne avec un équipement simple et la réaction peut être facilement arrêtée en coupant l'alimentation [2]. Cependant, son efficacité dépend de divers paramètres opérationnels tels que le matériau utilisé à l'anode, la température, la concentration initiale en matières organiques, l'électrolyte support, le pH, la densité de courant, etc [2,4]. Dans des travaux antérieurs menés au sein de notre équipe de recherche, la méthode d'électrooxydation a montré son efficacité dans le traitement des eaux usées contenant l'amoxicilline et le tétracycline sur des anodes de diamant dopé au bore et de platine – oxyde de ruthénium – oxyde d'iridium [1,2].

Dans ce présent travail, l'électrode de platine – oxyde de ruthénium – oxyde d'iridium (Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub>) sera employée dans le traitement d'une eau usée synthétique contenant le paracétamol.

## 2. Matériel et méthodes

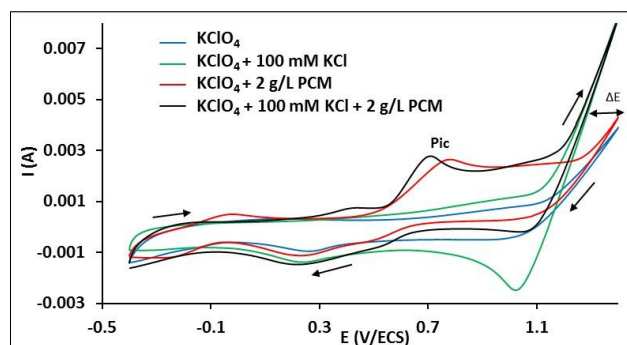
Les mesures voltammétriques ont été effectuées avec un Autolab Potentiostat de ECHOCHEMIE (PGSTAT 20) commandé par un ordinateur (Logiciel GPES). Ces mesures ont été réalisées en utilisant une cellule à trois électrodes, composée d'une électrode de travail (Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub>), d'une électrode de référence (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,Cl<sup>-</sup>) et d'une contre-électrode (platine enroulé). La surface géométrique de l'électrode de travail est de 1 cm<sup>2</sup>. Les électrolyses préparatives ont été réalisées dans un réacteur à un compartiment de 32 cm<sup>3</sup> de volume. L'électrode utilisée comme cathode est une plaque de zirconium et comme anode, l'électrode Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub>. La surface géométrique de contact entre des électrodes du réacteur avec l'électrolyte est de 16 cm<sup>2</sup>. Ces électrodes sont séparées de 2 cm. Dans le réacteur, la solution est recirculée grâce à une mini pompe péristaltique. Toutes les expériences ont été effectuées à la température ambiante (25°C). La demande chimique en oxygène (DCO) des échantillons a été déterminée grâce au spectrophotomètre DR/6000 (HACH) au cours de nos expériences en utilisant des tubes DCO déjà pré-dosés.

## 3. Résultats et Discussion

### 3.1. Étude voltamétrique de l'oxydation du Paracétamol (PCM) et influence des ions chlorure

La figure 1 présente les voltammogrammes obtenus à 20 mV/s, dans une solution de KClO<sub>4</sub> seul (électrolyte support), dans KClO<sub>4</sub> plus ajout de 100 mM de KCl, dans KClO<sub>4</sub> plus 2 g/L de paracétamol commercial et enfin dans KClO<sub>4</sub> plus 2 g/L de paracétamol commercial avec ajout de 100 mM KCl. En milieu KClO<sub>4</sub>, seul le dégagement d'oxygène est observé. En présence de PCM, le courant croît rapidement à partir de 0,46 V/ECS sur Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, suivi un pic à 0,77 V/ECS avec une intensité de 2,98 mA. Ce courant faradique qui apparaît en présence de PCM, est caractéristique de l'oxydation électrochimique du paracétamol sur cette électrode.

Sur cette figure, l'on remarque qu'à l'ajout de 100 mM KCl dans la solution support (sans paracétamol), il y a superposition de cette courbe avec celle du support seul jusqu'à 0,4 V/ECS dans le sens aller du balayage en potentiel. Au-delà de 0,4 V/ECS, dans le domaine de formation de l'oxyde de platine, le courant observé en présence de KCl est supérieur au courant dans le support seul. L'on note aussi qu'en présence des ions chlorure, l'augmentation rapide du courant caractérisant le dégagement du dichlore est observée à un potentiel (1,087 V/ECS) inférieur au potentiel de dégagement de gaz en l'absence de KCl (1,12 V/ECS). Cela est dû au fait que la cinétique de dégagement du dichlore (Cl<sub>2</sub>) est supérieure à la cinétique de dégagement du dioxygène. En présence de Cl<sub>2</sub>, dans le domaine de potentiel élevé l'on remarque le décalage ΔE du potentiel vers des valeurs inférieures. Dans le sens retour du balayage en potentiel (KClO<sub>4</sub> + 100 mM KCl), l'on note la présence d'un pic d'intensité -2,44 mA au potentiel de 1,03 V/ECS qui traduit la réduction de Cl<sub>2</sub> dissous en Cl<sup>-</sup>. Ces observations ont été déjà faites dans des travaux similaires réalisés sur des électrodes à base d'oxyde métallique [1].



**Figure 1 :** Courbes voltamétriques de Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub> en présence de PCM commercial 2 g/L dans KClO<sub>4</sub> avec 100 mM KCl,  $v = 20$  mV/s, CE: platine enroulé, ER: ECS, T = 25 °C.

L'analyse des voltammogrammes obtenus en milieu KClO<sub>4</sub> (en présence de 2 g/L PCM) et en milieu KClO<sub>4</sub> (en présence de 2 g/L PCM + 100 mM KCl) montre une légère différence entre les mesures réalisées dans le domaine de stabilité de l'électrolyte support pendant le balayage aller en potentiel. Cela se traduit par un déplacement du potentiel de pic II vers une valeur inférieure en présence d'ions chlorure. Dans le domaine de potentiel élevé, le courant augmente plus rapidement en milieu KClO<sub>4</sub> + 2 g/L PCM + 100 mM KCl qu'en milieu KClO<sub>4</sub> + 2 g/L PCM. En comparant les mesures voltammétriques réalisées en milieu KClO<sub>4</sub> + 2 g/L PCM + 100 mM KCl et KClO<sub>4</sub> + 100 mM KCl, l'on remarque que l'intensité du pic de réduction du dichlore dissous observé au balayage retour en potentiel (1,03 V/ECS) diminue considérablement en valeur absolue en présence de 2 g/L de PCM. Ces observations traduisent une consommation du dichlore produit durant l'oxydation des ions chlorure par les molécules de paracétamol dans le domaine de potentiel élevé. En effet, en présence des ions chlorure l'oxydation du PCM se ferait par une contribution de deux mécanismes : une oxydation directe par échange électronique avec l'électrode et une oxydation indirecte via le dichlore (oxydant) produit dans le milieu réactionnel qui va oxyder le paracétamol en solution.

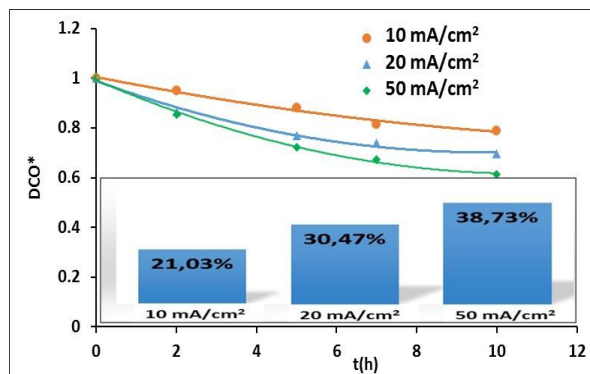
### 3.2. Oxydation électrochimique du paracétamol par électrolyse

#### 3.2.1. Influence de la densité de courant

Nous allons étudier ici l'influence de la densité de courant sur l'oxydation de 1 g/L de paracétamol, en milieu perchlorate de potassium 0,1M, pour des densités de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>, 20 mA/cm<sup>2</sup> et 50 mA/cm<sup>2</sup>. Au-dessous de 10 mA/cm<sup>2</sup>, la durée de l'expérience est trop longue pour faire passer une charge totale du même ordre de grandeur que les autres. Au-dessus de 50 mA/cm<sup>2</sup>, la densité de courant est telle que le dépôt est détruit (détachement, fissures, corrosion...) provoquant ainsi une inefficacité complète de l'électrode.

L'on constate que la DCO normalisée décroît avec le temps d'électrolyse pour toutes les densités de courant (**figure 2**). Cette décroissance de la DCO normalisée traduit la dégradation du paracétamol sous ces différentes densités de courant sur l'électrode de Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub>. De 0 à 5 h, l'on note que la diminution de la DCO normalisée est quasiment identique pour les densités de courant de 20 et 50 mA/cm<sup>2</sup>. Mais dans le même intervalle de temps cette diminution est beaucoup plus rapide qu'avec 10 mA/cm<sup>2</sup>. Comme on peut l'observer, l'augmentation de la densité de courant présente un effet d'accélération sur la destruction du paracétamol par une production accrue des radicaux hydroxyles. Les taux d'abattement de la DCO sont 21,03 ; 30,47 et 38,73% après 10 h d'électrolyse pour les densités de courant respectives de 10, 20 et 50 mA/cm<sup>2</sup> (encadré **figure 2**).

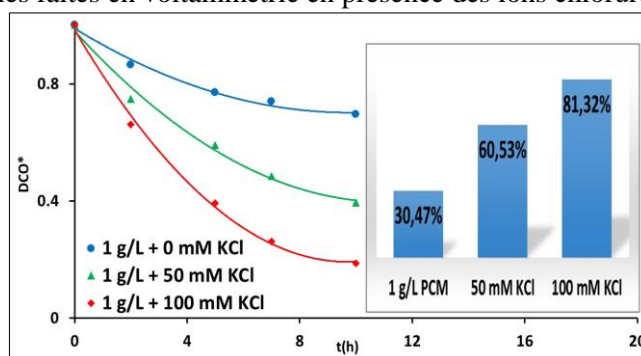




**Figure 2** : Variation de l'abattement en DCO\* en fonction du temps lors des électrolyses de 250 mL de solution de  $\text{KClO}_4$  0,1 M contenant 1g/L de paracétamol, à différentes densités de courant : 10 mA/cm<sup>2</sup>, 20 mA/cm<sup>2</sup> et 50 mA/cm<sup>2</sup>, Anode : Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub> et cathode : Zirconium, Surface : 16 cm<sup>2</sup>, débit : 2,08 mL/s, T = 25 °C. (encadré : taux d'abattement après 10 h)

### 3.2.2. Influence des ions chlorure

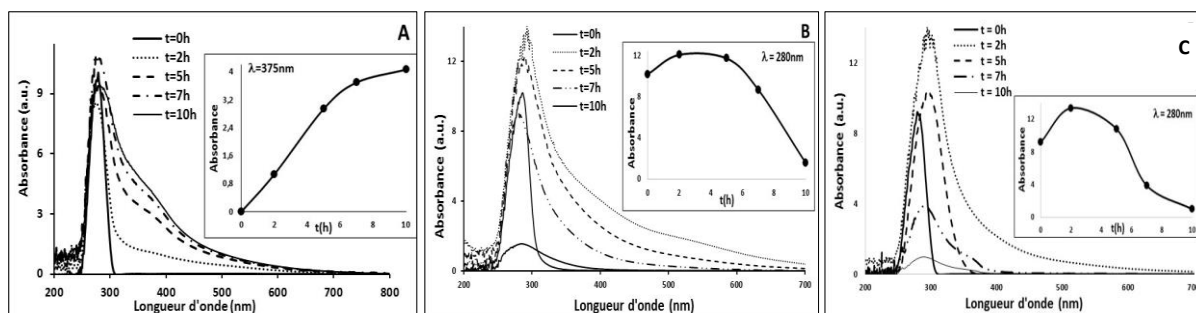
La **figure 3** présente les résultats de l'électrolyse obtenus en faisant varier la quantité des ions chlorure dans le milieu support. Sur cette figure, l'on note une diminution de la DCO au cours du temps pour toutes les expériences et les courbes ont une allure exponentielle. La cinétique de dégradation du paracétamol, en présence des ions chlorures, augmente avec la concentration des ions chlorures. En l'absence d'ion chlorure, nous avons déterminé un taux d'abattement de la DCO de 30,47% au bout de 10 h d'électrolyse mais pour 50 et 100 mM d'ions chlorure, l'on observe une augmentation du taux d'abattement qui passe à 60,53% et 81,32% respectivement (encadré **figure 3**). La présence des ions chlorure dans le milieu améliore fortement la dégradation du paracétamol. Ces différentes observations sont en accord avec celles faites en voltammétrie en présence des ions chlorure.



**Figure 3** : Variation de l'abattement en DCO en fonction du temps lors des électrolyses de 250 mL de solutions  $\text{KClO}_4$  0,1 M contenant 1 g/L de paracétamol et différentes quantités de KCl, Anode : Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/50Pt-25RuO<sub>2-25</sub>IrO<sub>2</sub> et cathode : Zirconium, densité : 20 mA/cm<sup>2</sup>, Surface : 16 cm<sup>2</sup>, débit : 2,08 mL/s. (encadré : taux d'abattement de la DCO après 10 h).

L'absorbance des échantillons prélevés dans le réservoir au cours de l'électrolyse a été suivie. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 4**.

Sur la **figure 4A** (0 mM KCl), on note que le spectre d'absorbance présente un seul pic à 280 nm, en milieu  $\text{KClO}_4$  0,1 M au début de l'expérience caractérisant le paracétamol. A cette longueur d'onde, les pics d'absorption se superposent pour les différents échantillons prélevés. Après 0 h, l'on assiste à l'apparition d'un second pic pas bien résolu à environ 375 nm pour les autres mesures. Ce pic traduit la production d'intermédiaires issus de la dégradation du paracétamol. L'on observe que l'absorbance du pic à 375 nm augmente avec le temps d'électrolyse (encadré **figure 4A**). En effet, il se produit une conversion du paracétamol en des composés organiques qui absorbent à cette longueur d'onde. L'oxydation du paracétamol en l'absence d'ions chlorure conduit à la formation continue d'intermédiaires identiques ou différents qui absorbent à la même longueur d'onde.

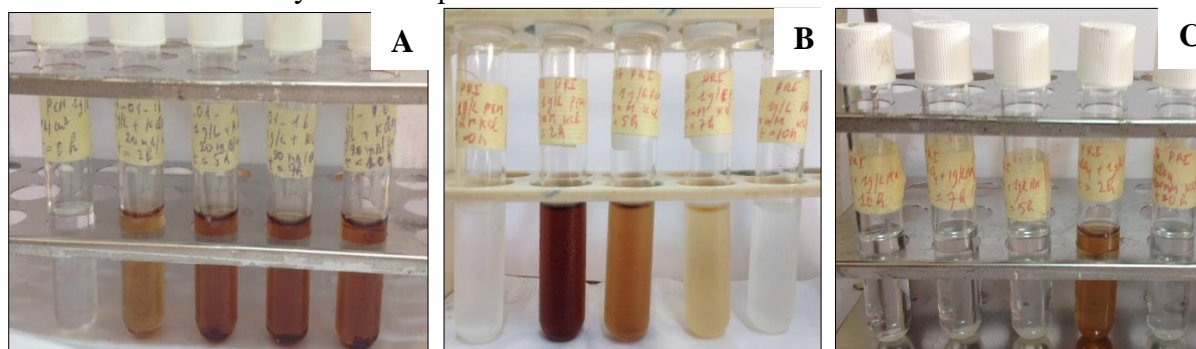


**Figure 4** : Evolution de l'absorbance du paracétamol en fonction de la longueur d'onde durant l'électrolyse sur  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$ , dans  $\text{KClO}_4$  0,1 M à différentes concentrations de KCl : 0 mM (A) 50 mM (B) et 100 mM (C), (en encadré pour chaque concentration en KCl : Evolution de l'absorbance en fonction du temps d'électrolyse).

Sur la **figure 4B**, en présence de 50 mM de KCl, l'on note une augmentation de l'absorbance entre 200 nm et 400 nm durant les premières heures (0 à 2 h). De 2 à 7 h, l'absorbance est quasiment constante puis décroît après 7 h (encadré **figure 4B**). Cette augmentation de l'absorbance dans le même domaine de longueur d'onde que le produit initial, pourrait être due à la production d'intermédiaires ayant une structure proche du paracétamol et qui absorbent dans ce domaine. Après 7 h d'électrolyse, les intermédiaires produits sont à leur tour oxydés et cela est matérialisé par une décroissance rapide de l'absorbance.

Lorsque nous augmentons la concentration à 100 mM de KCl (**figure 4C**), on observe que l'absorbance augmente avec le temps pour atteindre une valeur maximale au bout de 2 h. Après cette heure, l'on assiste à une décroissance de l'absorbance jusqu'à atteindre 0,98 après 10 h d'électrolyse (encadré **figure 4C**). Cette observation est quasi similaire à celle faite avec 50 mM KCl. En effet, en présence des ions chlorures, la formation de chlore semble être plus rapide que le procédé d'adsorption organique. Dans ces conditions le PCM et les intermédiaires produits subissent une oxydation par le chlore au voisinage de l'électrode ou au sein (cœur) de la solution. La production de chlore améliore les performances de dégradation de l'électrode  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$  [1,2].

En plus des observations liées aux spectres d'absorption, nous avons suivi l'évolution du changement de la coloration au cours de l'électrolyse de la solution à 1 g/L PCM pour différentes concentrations en ions chlorure. La **figure 5** présente les résultats obtenus. De gauche à droite (0 h, 2 h, 5 h, 7 h et 10 h), l'on part d'une solution incolore (0 h) à une solution colorée après 2 h (**figure 5A**). Ce changement de coloration traduit la production d'espèces intermédiaires colorées issues de l'oxydation du paracétamol.



**Figure 5** : variation de la couleur des échantillons prélevés lors de l'électrolyse de 250 mL de  $\text{KClO}_4$  0,1M contenant 1 g/L de paracétamol, pour différentes quantités en KCl : 0 mM (A), 50 mM (B) et 100 mM (C), Anode :  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/50\text{Pt}-25\text{RuO}_2-25\text{IrO}_2$  et cathode : Zirconium, Surface : 16  $\text{cm}^2$ , débit : 2,08 mL/s.

Sur la **figure 5B**, en présence de 50 mM de KCl, allant de gauche à droite (0 h, 2 h, 5 h, 7 h et 10 h), l'on passe d'une solution incolore ( $t = 0$  h) à une solution colorée avec une forte intensité ( $t = 2$  h). La coloration observée traduit la production d'intermédiaires colorés au cours de la dégradation. L'évolution de l'absorbance en fonction du temps (encadré **figure 4B**) indique un maximum d'absorption à 2 h ; ce qui signifierait que les intermédiaires produits sont en grande quantité d'où la coloration intense observée. Après 2 h, l'on observe une diminution de l'intensité de la coloration

jusqu'à l'incolore. Cette décoloration après 2 h, traduit la dégradation des intermédiaires colorés produits. Ce résultat est en accord avec le spectre d'absorption des échantillons prélevés.

En présence de 100 mM de KCl (**figure 5C**), de la droite à gauche (0 h, 2 h, 5 h, 7 h et 10 h), l'examen visuel de la couleur de la solution au cours de l'électrolyse met en évidence la production d'un intermédiaire intensément coloré au bout de 2 h, ensuite la solution devient incolore juste après 2 h et le reste jusqu'en fin d'électrolyse. Cette observation traduit l'oxydation des intermédiaires produits.

En effet, plus la quantité en ion chlorure du milieu réactionnel est importante, plus la cinétique de dégradation du paracétamol est rapide. Cela est attesté par les spectres d'absorption et aussi par les colorations de la solution observées au cours de l'électrolyse. À 50 mM de KCl, l'on a une solution encore colorée à 5 h, alors qu'au même instant et dans les mêmes conditions la solution est incolore pour 100 mM de KCl.

#### 4. Conclusion

L'étude voltammétrique a permis de montrer que l'oxydation du paracétamol est possible sur cette électrode et que la présence des ions chlorure dans le milieu réactionnel contribue fortement à la dégradation du paracétamol. L'électrolyse préparative réalisée sur  $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5/_{50}\text{Pt}_{-25}\text{RuO}_{2-25}\text{IrO}_2$  confirme bien les résultats de l'étude voltammétrique, avec des taux d'abattement de la DCO de 21,03 ; 30,47 et 38,73% après 10h d'électrolyse pour les densités de courant respectives de 10, 20 et 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . En l'absence d'ion chlorure, nous avons déterminé un taux d'abattement de la DCO de 30,47% au bout de 10h d'électrolyse mais pour 50 et 100 mM d'ions chlorure, l'on a obtenu une augmentation considérable du taux d'abattement qui passe à 60,53% et 81,32% respectivement pour une densité de courant de 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Ces travaux ont permis de montrer que la dégradation du paracétamol passe par l'intermédiaire des espèces réactionnelles colorées.

#### 5. Références bibliographiques

- [1] F.T.A. Appia, M. Berté and L. Ouattara, *RAMReS Sciences des Structures et de la Matière*, 2 (2020) 35 - 49
- [2] F.T.A. Appia, L.A.G. Pohan, M. Berté and L. Ouattara, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16 (6) (2021) e2716
- [3] W. Koagouw, Z. Arifin, G.W. J. Olivier and C. Ciocan, *Marine Pollution Bulletin*, 169 (2021) 112558
- [4] M. Berté, F.T.A. Appia, I. Sanogo and L. Ouattara, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 7736 – 7749

## Utilisation des huiles essentielles dans le traitement des eaux en milieu rural

MAGONE Bi Tibé Vincent, SORO Yaya, AW Sadat

Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN),  
UMRI 58, INP-HB

[bitibevincentmagone@gmail.com](mailto:bitibevincentmagone@gmail.com)

**Résumé :** L'approvisionnement en eaux potable en milieu rural en Côte d'Ivoire est une préoccupation majeure. La population a toujours recours à l'utilisation des eaux de puits, de forage, de rivières [1].

Plusieurs méthodes rudimentaires ont souvent été utilisées par les consommateurs en vue d'assainir ces eaux de provenances diverses à risque pour la santé [2].

Cette étude consistera à utiliser quatre (4) huiles essentielles antibactériennes pour le traitement des eaux. Ces huiles essentielles sont celles des plantes suivantes : Melaleuca leucadendron, Lippia multiflora, Ocimum et Eucalyptus.

Les quatre souches à tester sont Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, streptococcus fecalis et E. coli. Pour se faire, un ensemencement est fait dans un milieu gélosé. Des puits de 5 mm de diamètre constitués, dans lesquels sont mis 100 microlitres des Hes qui sont incubés ensuite à différentes températures afin d'identifier les zones d'inhibition [3].

Les résultats nous donnent 9 mm, 12 mm, 16 mm et 18 mm de diamètre respectivement de Lippia multiflora, ocimum, Melaleuca et Eucalyptus.

L'effet positif de ces huiles essentielles sur les microorganismes sera d'une grande utilité pour la population à assainir leurs eaux

**Mots clés :** huiles essentielles ; antibactériennes ; eau potable ; milieu rural.

### Use of essential oils in water treatment in rural areas

**Abstract:** Drinking water supply in rural areas in Cote d'Ivoire is a major concern. The population still uses water from wells, boreholes and rivers.

Several rudimentary methods have often been used by consumers to purify these waters from various sources that pose a health risk. This study consists of using four antibacterial essential oils born for water treatment. These essential oils are those of the following plants: Melaleuca leucadendron, Lippia multiflora, Ocimum and Eucalyptus. The four strains to be tested are Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Streptococcus fecalis and Escherichia coli.

To do this, seeding is done in an agar medium. Wells of 5 mm in diameter formed, in which are placed 100 micro liters of essential oils which are then incubated at different temperatures in order to identify the zones of inhibition [3].

The positive effect of these essential oils on micro-organisms will be of great use for the population to clean up their waters.

**Key words :** essential oils ; antibacterial ; drinking water ; rural areas

### Introduction

L'eau reste le meilleur fluide incontournable pour la survie de l'humanité. C'est pour cette raison que l'adage a soutenu que l'eau est source de vie. Sa consommation demeure une préoccupation quotidienne de l'être humain. Sa potabilité qui émane de son traitement est d'un intérêt duquel découle la santé [3]. Plusieurs méthodes de traitement ont vu le jour en vue de satisfaire le besoin de la population. La voie qui attire notre attention ici est l'utilisation des huiles essentielles qui sont des extraits naturels aromatiques des végétaux. Elles sont obtenues par entraînement à la vapeur d'eau, par expression ou par distillation sèche [4].

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons d'abord les matériels et méthode, les résultats et discussion et enfin la conclusion et les perspectives.

## Matériels et méthode

### Matériels

#### *Matériel végétal*

Le matériel végétal est essentiellement constitué des plantes aromatiques. Notre choix a été fait sur quatre plantes qui sont : *Melaleuca leucadendron*, *Ocimum basilicum*, *Lippia multiflora* et *Eucalyptus camadulensis*. Les huiles essentielles de ces plantes aromatiques ont des propriétés antibactériennes. Ces huiles essentielles ont une activité inhibitrice sur certains microorganismes des eaux [4]. Parmi ces microorganismes, l'on note la présence de quatre (4) qui sont : *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus fecalis* et *E. coli*. De point de vue biochimique, les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés naturels de structures organiques divers (sauf les corps gras contenus dans les huiles végétales). Le mot « huile » est attribué à son caractère hydrophobe et à ses propriétés de solubilisation dans les graisses, alors que le mot « essentiel » reflète l'odeur distinctive dégagée par la plante productrice.

#### *Matériel de laboratoire*

Le matériel de laboratoire est constitué de l'hydrodistillateur (Clevenger). Ce dispositif sert à distiller les plantes aromatiques en vue d'obtenir les huiles essentielles.

Autres matériels de laboratoire : des boîtes de pétri. Ces milieux gélosés sontensemencés par des microorganismes de pollution des eaux.

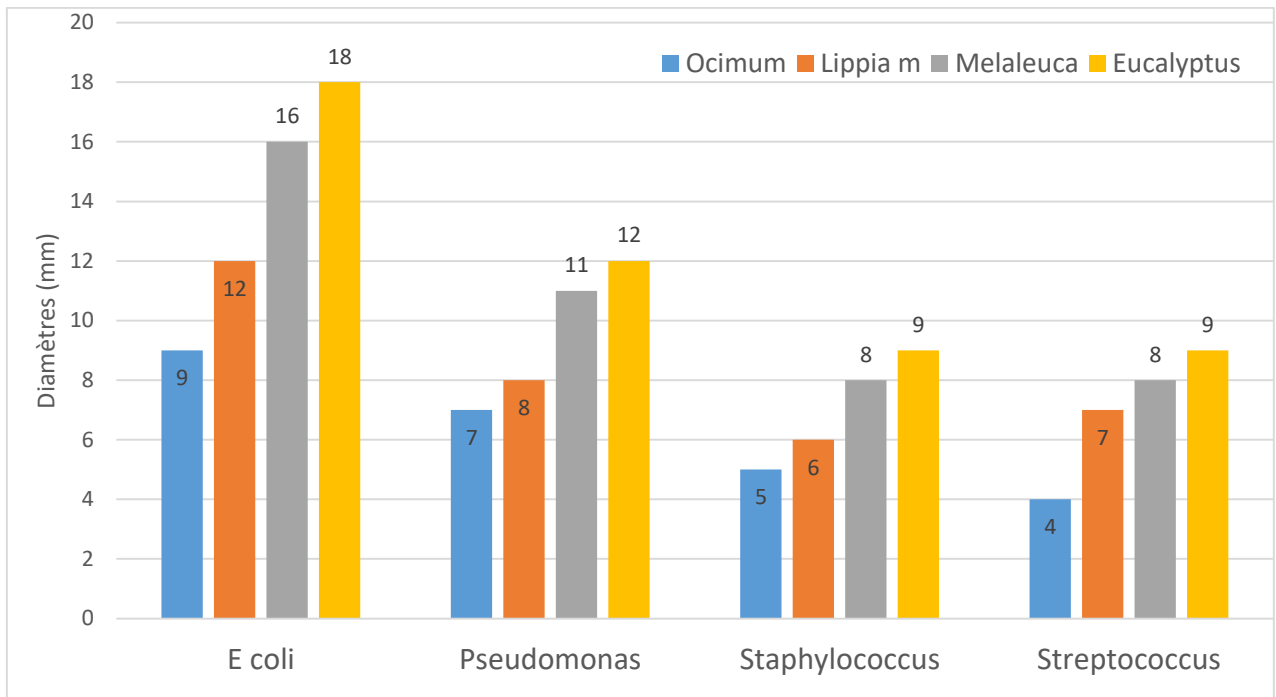
### Méthode

Il s'agit de tester l'action des huiles essentielles sur les microorganismes de pollution des eaux. Pour se faire, le teste a été porté sur quatre microorganismes de pollution des eaux qui sont : *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus fecalis* et *E. coli*. Des puits de 5 mm de diamètre de chaque gélose sont constitués, dans lesquels sont mis 100 microlitres des huiles essentielles qui sont incubés ensuite à différentes températures afin d'identifier les zones d'inhibition.

### Résultats et discussion

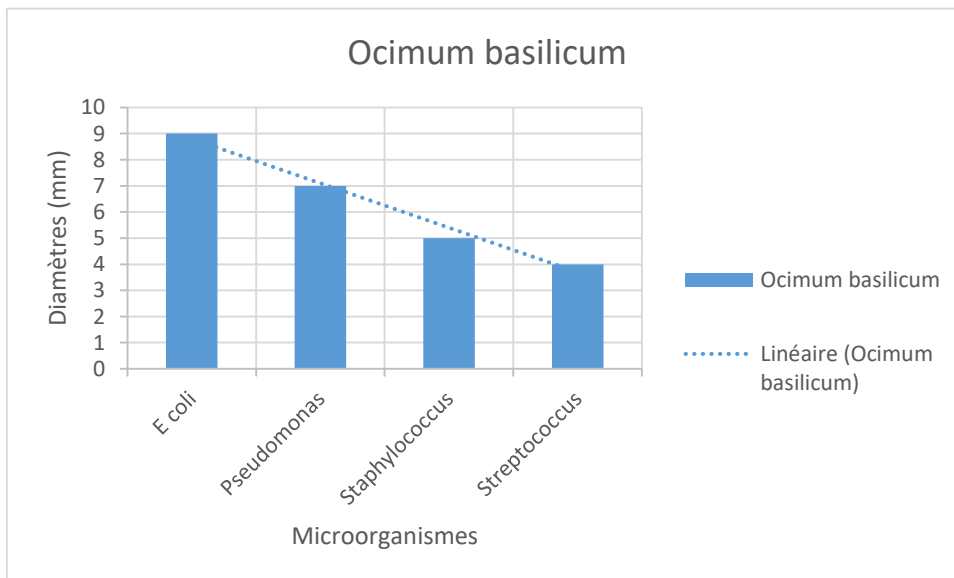
Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Ocimum basilicum	Lippia multiflora	Melaleuca leucadendron	Eucalyptus camadulensis
E coli	9	12	16	18
Pseudomonas	7	8	11	12
Staphylococcus	5	6	8	9
Streptococcus	4	7	8	9

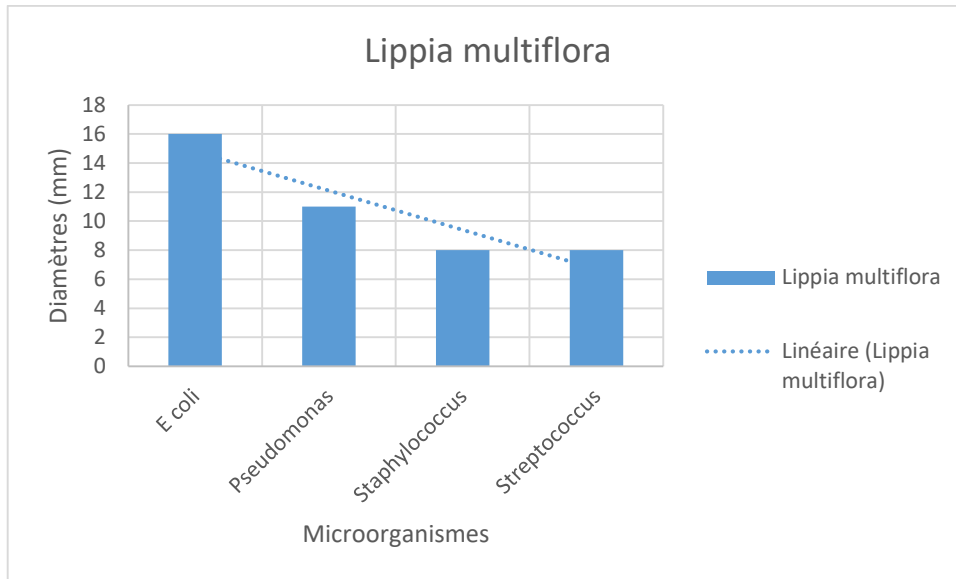


L'étude de l'efficacité de chaque huile essentielle sur les microorganismes nous donne les résultats suivants :

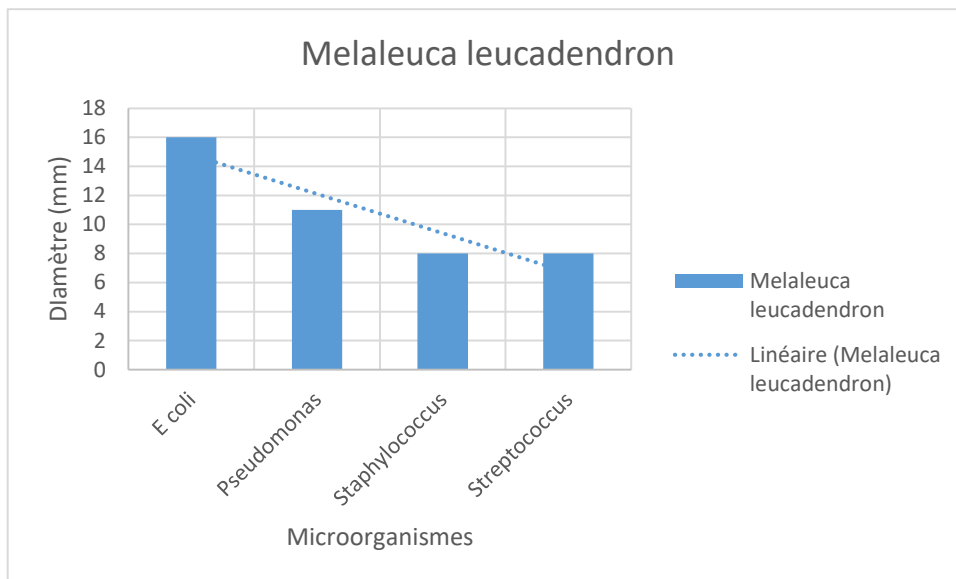
	E coli	Pseudomonas	Staphylococcus	Streptococcus
Ocimum basilicum	9	7	5	4



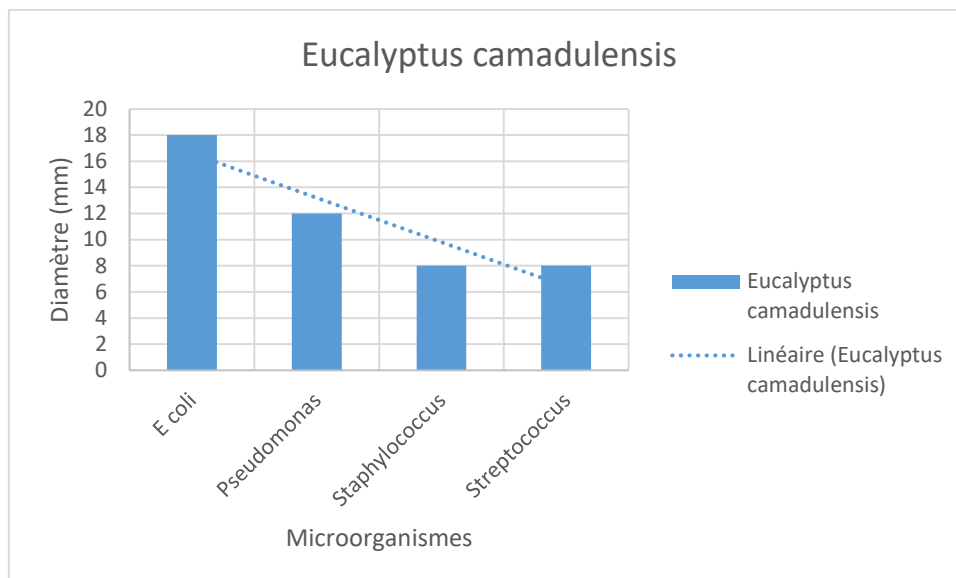
	E coli	Pseudomonas	Staphylococcus	Streptococcus
Lippia multiflora	16	11	8	8



	E coli	Pseudomonas	Staphylococcus	Streptococcus
Melaleuca leucadendron	16	11	8	8



	E coli	Pseudomonas	Staphylococcus	Streptococcus
Eucalyptus camadulensis	18	12	8	8



Nous remarquons une plus grande efficacité de l'Eucalyptus sur les microorganismes que les autres huiles essentielles. [5].

### Conclusion

Au regard de la littérature, nous constatons que les huiles essentielles des plantes de Melaleuca leucadendron, d'Ocimum basilicum, de Lippia multiflora et de d'Eucalyptus camadulensis ont un effet inhibiteur sur des microorganismes responsables de la pollution des eaux. Plus particulièrement les quatre souches qui sont Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, streptococcus fecalis et E. coli.

### Bibliographie

- [1] M. Ouedraogo, "Caractérisation des aquifères de socle pour l'amélioration de la productivité des forages d'hydraulique villageoise dans le bassin versant du Bandama blanc amont (Nord de la Côte d'Ivoire)," *Univ. Paris-Saclay*, 2016.
- [2] N. G. A. Jean-paul, "EVALUATION DE L'EFFICACITE DEUX TECHNIQUES DE « TRAITEMENT DE L'EAU A DOMICILE » DES EAUX DE CONSOMMATION DE L'UFR DES SCIENCES," pp. 2016–2017, 2017.
- [3] F. Squinazi, "20. Les maladies liées à l'eau," in *L'eau à découvert*, 2017.
- [4] "Composition chimique et propriétés antibactériennes des huiles essentielles d' Ocimum basilicum et d' Hyptis suaveolens (L.) Poit récoltés dans la région de Dakar au Sénégal," *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, 2014.
- [5] M. Bourkhiss, M. Hnach, B. Bourkhiss, M. Ouhssine, and A. Chaouch, "Composition chimique et propriétés antimicrobiennes de l'huile essentielle extraite des feuilles de Tetraclinis articulata (Vahl) du Maroc," *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, 2010.



## Niveau de contamination des eaux d'étangs piscicoles en éléments traces métalliques (Pb, Cd, As, Hg) : cas d'étangs de Zépréguhé (Daloa, Côte d'Ivoire)

Dalogo Kacou Alain Paterné<sup>1\*</sup>, Ehouman Ano Guy Serge<sup>2</sup>, Hampoh Adé Hortense<sup>3</sup>, Kouadio James Halbin<sup>2</sup>, Kouadio David Léonce<sup>1</sup>, Traoré Karim Sory<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

<sup>2</sup> *Laboratoire d'Agrovalorisation, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

<sup>3</sup> *Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole (LANADA), 04 BP 612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire*

<sup>4</sup> *Laboratoire des Sciences de l'Environnement, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

\*Auteur correspondant, Courriel : pak\_dalogo@yahoo.fr

### Résumé

Les eaux piscicoles destinées à satisfaire les besoins nutritionnels des populations en matière d'approvisionnement en ressources halieutiques sont fortement et malheureusement exposées à la mobilité et à la dispersion des éléments trace métalliques issus des activités humaines. L'objectif de ce travail est d'évaluer les teneurs du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du mercure dans les eaux d'étangs à usage piscicole de Zépréguhé, une localité située à 9 km de la ville de Daloa au centre-ouest de la Côte d'Ivoire. Le dosage des échantillons, réalisé au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), a montré la présence des éléments traces métalliques recherchés. Ainsi, les concentrations moyennes obtenues sont respectivement de  $1,614 \pm 0,491$  µg/L,  $0,847 \pm 0,074$  µg/L,  $0,529 \pm 0,336$  µg/L et de  $9,174 \pm 0,588$  µg/L pour le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et l'arsenic (As). A l'exception du plomb, ces teneurs mesurées sont supérieures aux concentrations maximales admises dans les eaux douces. Au regard des inquiétudes que présentent ces résultats pour la vie piscicole, cette étude mérite d'être poursuivie afin d'évaluer d'une part, la teneur métallique des sédiments et des poissons et d'autre part, les risques sanitaires encourus par les consommateurs.

**Mots clés** : Eaux piscicoles ; éléments trace métalliques ; concentrations maximales admises.

### Level of contamination of fishpond water in metallic trace elements (Pb, Cd, As, Hg): case of Zépréguhé ponds (Daloa, Ivory Coast)

#### Abstract

Fish waters intended to meet the nutritional needs of populations in terms of fish supply are strongly and unfortunately exposed to the mobility and dispersion of trace metal elements resulting from human activities. The objective of this study is to evaluate the levels of lead, cadmium, arsenic and mercury in the waters of fish ponds in Zépréguhé, a locality located 9 km from the town of Daloa in the centre-west of Côte d'Ivoire. The determination of the samples, carried out by means of atomic absorption spectrophotometry (AAS), showed the presence of the metallic trace elements sought. Thus, the average concentrations obtained are respectively  $1.614 \pm 0.491$  µg/L,  $0.847 \pm 0.074$  µg/L,  $0.529 \pm 0.336$  µg/L and  $9.174 \pm 0.588$  µg/L for lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and arsenic (As). With the exception of lead, these measured levels are above the maximum permitted concentrations in freshwater. In view of the concerns that these results present for fish life, this study deserves to be continued in order to evaluate, on the one hand, the metal content of sediments and fish and, on the other hand, the health risks incurred by consumers.

**Keywords**: Fish water, trace metals, maximum permitted concentrations.

#### Introduction

Les écosystèmes aquatiques sont de plus en plus menacés par les pollutions générées par des activités anthropiques telles que l'urbanisation, l'industrialisation, l'agriculture, etc. Les substances issues de ces activités sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement, et sont responsables de différentes altérations des biotopes. L'eau en particulier, qui est un excellent solvant, devient un vecteur majeur des contaminants anthropiques vers les milieux récepteurs suite au transfert des molécules. Ces contaminants parviennent aux systèmes aquatiques particulièrement vulnérables à partir de sources ponctuelles et diffuses (eaux de drainage, eaux usées, effluents industriels et agricoles). Parmi les nombreux composés émis par les activités humaines, les éléments traces métalliques (ETM) constituent des sources majeures de contamination.

En effet, les ETM sont non seulement présents naturellement dans l'environnement à travers l'érosion ou l'altération des roches [4] mais proviennent également des multiples activités anthropiques. Nombre d'entre eux dits essentiels comme le fer ou le zinc sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris l'homme). Une concentration trop faible de ces éléments pourrait même entraîner des phénomènes de carence. Cependant, présents en trop fortes quantités, ils engendreraient

des risques de toxicité. D'autres ETM tels que le mercure, le plomb ou le cadmium ne sont pas essentiels car non indispensables aux activités métaboliques et provoquent, même en de très faibles quantités, une toxicité avérée [5] [6]. La contamination des écosystèmes aquatiques par les ETM demeure donc un sérieux problème d'environnement tant par le caractère ubiquiste de leur présence au sein de la biosphère que par leur toxicité et leur bioaccumulation potentielle dans plusieurs espèces aquatiques [7].

En Côte d'Ivoire, comme dans de nombreux pays au monde, l'aquaculture en général et la pisciculture en particulier connaît une progression considérable ces dernières décennies. En effet, des politiques orientées vers la diversification agricole et la promotion de la production aquacole [8] sont initiées en vue de répondre avec satisfaction aux besoins nutritionnels en poisson des populations.

A Zéprégué, localité située à 9 km de la ville de Daloa au centre-ouest de la Côte d'Ivoire, les étangs piscicoles sont, pour la plupart, situés dans des bas-fonds qui sont le réceptacle des déchets solides et liquides urbains et des eaux de lessivage des produits phytosanitaires utilisés dans l'entretien des plantations agricoles en amont. Cette situation suscite des inquiétudes quant au danger encouru par les populations exposées indirectement aux ETM par la consommation des poissons pêchés dans ces étangs.

Cette étude se propose donc d'évaluer la qualité sanitaire des eaux prélevées dans des étangs à usage piscicoles de Zéprégué. Spécifiquement, il s'agira de :  
quantifier les teneurs d'ETM recherchés dans les eaux piscicoles prélevées,  
comparer les concentrations d'ETM et de résidus de pesticides déterminées avec celles des normes requises.

### **Matériel et Méthodes**

Cette étude porte sur l'analyse des eaux prélevées dans une ferme piscicole située sur le bassin versant d'une rivière qui alimente les étangs placés en dérivation. Au total quinze (15) échantillons ont été prélevés dans cinq (5) étangs placés en dérivation en raison de trois (3) échantillons par étang. Les échantillons ont été recueillis dans des flacons plastiques pour être transportés et stockés au laboratoire à - 4° C.

Le dosage des ETM dans les eaux prélevées dans les étangs s'est réalisé selon la méthode AFNOR NF T 90-112 (NF T90-112,1986) pour le dosage du plomb et du cadmium par spectroscopie d'absorption atomique par four graphite, d'une part et selon la méthode AFNOR NF T 90-113 (NF T90-113,1986) pour le dosage du mercure et de l'arsenic par spectroscopie d'absorption atomique par génération d'hydrure.

Ces méthodes ne préconisent pas de minéralisation quand il s'agit d'échantillons d'eau. L'injection se fait directement au spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) après ajout au préalable de 1 mL d'acide nitrique 65 % pour 1 L de solution.

### **Résultats et discussion**

#### ***Teneurs des ETM dans les étangs piscicoles***

Le dosage des eaux des étangs par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a montré que ces eaux renferment des éléments traces métalliques, notamment le plomb, le cadmium, le mercure et l'arsenic. Les concentrations moyennes de ces ETM sont consignés dans le **tableau I**.

Les résultats indiquent que les étangs ont dans l'ensemble le même niveau de contamination par les éléments traces métalliques puisque l'analyse statistique a montré qu'il n'existe aucune différence significative, entre les échantillons pour les différentes concentrations en ETM (statistiquement identiques avec  $P > 0,05$ ). En effet, tous les étangs sont à proximité des plantations d'hévéas, de café et de cacao qui constituent des sources probables de contamination en ETM avec l'utilisation d'engrais et des produits phytosanitaires [10]. Et ces fermes piscicoles sont le réceptacle des eaux résiduaires issues de l'entretien de ces plantations en amont.

En terme de concentrations globales, c'est-à-dire lorsque le cumul de concentrations des ETM détectés est calculé par étang, **le tableau I** montre également que l'étang (E5) présente le plus haut niveau de contamination en ETM. L'explication à cela réside dans l'emplacement des différents étangs par rapport

aux sources potentielles de contamination. En effet, parmi les cinq (5) étangs étudiés, l'étang (E5) est celui qui est plus proche de la voie routière qui s'ajoute aux autres sources de pollution auxquelles est confrontée l'ensemble de la ferme piscicole. Et cette position le rend (étang E5) plus vulnérable à la pollution issue de la circulation automobile notamment à travers les gaz d'échappement de véhicules qui renferment des traces de métaux à côté. Selon certains auteurs [9], les carburants renferment dans leur composition le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) même si même si la présence de ce dernier élément dans la composition du carburant est de plus en plus remis en cause ces dernières années.

**Tableau XIII** : Teneurs en ETM dans les différents échantillons d'eau prélevés

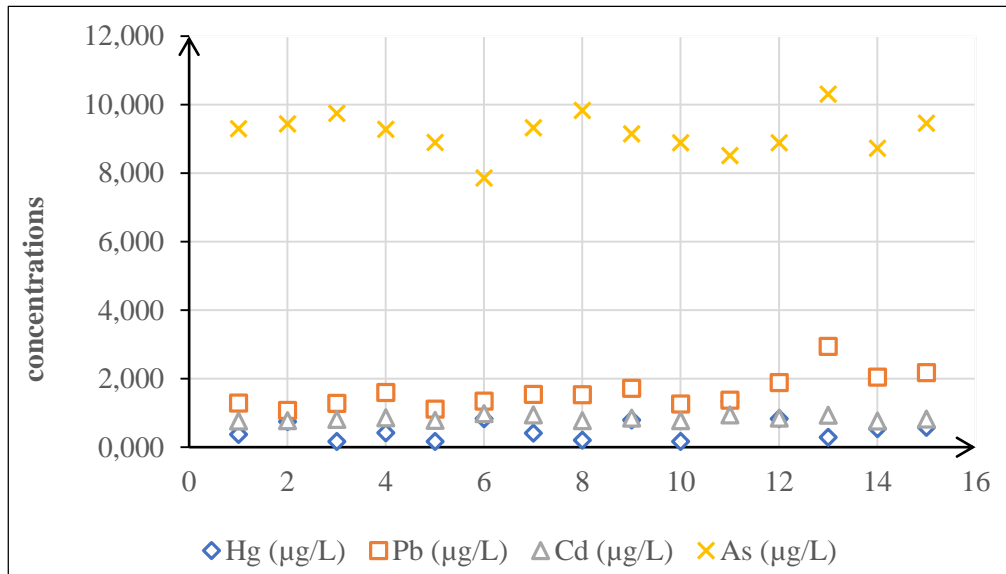
	ETM ( $\mu\text{g/L}$ )				Concentration globale
	Pb	Cd	Hg	As	
E1	1,215 $\pm$ 0,1	0,791 $\pm$ 0,02	0,434 $\pm$ 0,3	9,496 $\pm$ 0,2	11, 936
E2	1,355 $\pm$ 0,2	0,878 $\pm$ 0,1	0,477 $\pm$ 0,3	8,679 $\pm$ 0,7	11,388
E3	1,600 $\pm$ 0,1	0,862 $\pm$ 0,1	0,476 $\pm$ 0,3	9,437 $\pm$ 0,4	12,375
E4	1,510 $\pm$ 0,3	0,862 $\pm$ 0,1	0,784 $\pm$ 0,6	8,763 $\pm$ 0,2	11, 919
E5	2,391 $\pm$ 0,5	0,846 $\pm$ 0,1	0,476 $\pm$ 0,2	9,497 $\pm$ 0,8	13,210
N	15	15	15	15	–
Concentration moyenne	1,614 $\pm$ 0,491	0,847 $\pm$ 0,074	0,529 $\pm$ 0,336	9,174 $\pm$ 0,588	–

N = nombres d'échantillons, E= Etang

#### ***Distribution des ETM dans les échantillons prélevés***

La **figure 1** présente à travers le nuage de points, le niveau de concentrations des éléments trace métalliques étudiés (Pb, Hg, Cd, As) dans chacun des 15 échantillons prélevés. L'arsenic est le composé qui présente les teneurs les plus élevées avec un maximum de concentration atteignant 9,497  $\mu\text{g/L}$ . L'ordre décroissant de concentration moyenne des molécules étudiées est le suivant : [As] > [Pb] > [Cd] > [Hg]. Il ressort que l'arsenic et le plomb présentent les concentrations les plus élevées.

Ces forts taux peuvent s'expliquer par l'utilisation régulière d'herbicides et de pesticides dans les plantations aux alentours des fermes [11]. Aussi, les eaux de ruissellement pourraient entraîner sur leur passage des hydrocarbures, des engrais, des sels et autres déchets issus des garages, des stations services, des décharges, chargés en éléments traces.

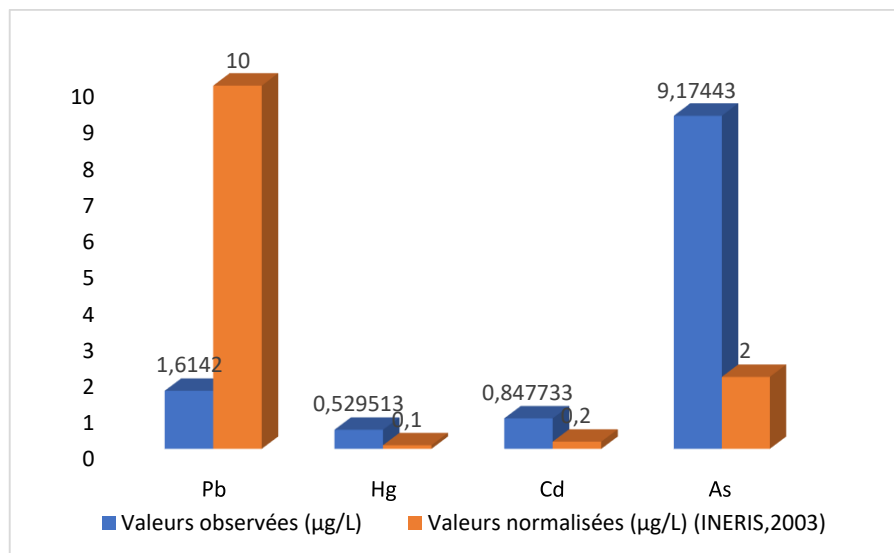


**Figure 1** : Nuage de points des éléments traces dans les échantillons d'eaux prélevés

**Comparaison des teneurs moyennes avec des normes en vigueur**

Excepté le plomb, les concentrations moyennes en ETM dans les eaux des étangs sont dans l'ensemble supérieures aux normes en vigueur. La teneur en arsenic (As) est d'ailleurs environ 4 fois supérieure à la norme (**figure 2**).

L'histogramme (**figure 2**), comparant les résultats obtenus aux valeurs seuils fixées par l'INERIS [12] révèle que la concentration moyenne en plomb (1,6142 µg/L), demeurent faibles par rapport aux exigences fixées à 10 µg/L. Ce résultat est conforme à celui de Diop et alliés obtenus à Dakar en 2014 [13], qui ont démontré que les concentrations moyennes de Pb demeurent faibles par rapport aux exigences fixées. Ce résultat montre que les échantillons prélevés ne présenteraient pas de risques d'infection ou de contamination en plomb par rapport à la norme fixée. En revanche, La comparaison des résultats aux critères de qualité a aussi permis de déceler que le Hg (0,529 µg/L), le Cd (0,847 µg/L) et l'As (9,174 µg/L) présentent des concentrations moyennes respectivement supérieurs aux critères fixées (0,1 µg/L ; 0,2 µg/L ; 2 µg/L). Ces résultats sont inquiétants dans la mesure où l'intoxication au cadmium pourrait causer des effets de cancer chez les personnes exposées et entraîner un dysfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant [14] [15]. Quant au mercure et à l'arsenic ils sont connus également pour leur toxicité aiguë à faibles doses car entraînant des infections sur le système cardio-vasculaire et d'autres maladies graves chez l'homme qui est exposé indirectement par la consommation des poissons dans lesquels vont s'accumuler ces contaminants.



**Figure 2 :** Comparaison des teneurs en ETM dans les eaux des étangs piscicoles avec les normes de l'INERIS

### Conclusion

Cette étude avait pour objectif général d'évaluer la qualité sanitaire des étangs piscicoles de ZEPREGUHE. Les résultats des analyses ont révélé que ces eaux renferment des éléments traces métalliques (Pb, Cd, As et Hg) avec des concentrations en arsenic plus élevées. Les teneurs détectées sont dans l'ensemble supérieures aux normes de l'INERIS. Ces résultats indiquent que les étangs piscicoles de ZEPREGUHE sont pollués par les ETM. Cette contamination de ces eaux par les éléments traces métalliques engendrerait la contamination des produits issus de ces étangs notamment les poissons. La consommation de ces poissons par les populations les exposerait à des risques d'intoxication alimentaire.

Une étude toxicologique approfondie au niveau des poissons de ces étangs et une étude d'évaluation des risques alimentaires chez les consommateurs permettrait de connaître respectivement l'état sanitaire de ces poissons qui sont consommés et les risques encourus par les populations de cette région.

### Bibliographie

- [1]. Dahri, N., Atoui, A., Ellouze, M., & Abida, H. (2018). Assessment of streambed sediment contamination by heavy metals: The case of the Gabes Catchment, South-eastern Tunisia. *Journal of African Earth Sciences*. 140, 29-41.
- [2]. Abdel-Khalek, A., Elhaddad, I., Mamdouh, S., & Saed Marie, M. (2016). Assessment of metal pollution around sabal drainage in river Nile and its impacts on bioaccumulation level metals correlation and human risk hazard using *Oreochromis niloticus* as a bioindicator. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 16, 227-239.
- [3]. Ciutat, A. (2003). Impact de la bioturbation des sédiments sur les transferts et la biodisponibilité des métaux-approches expérimentales. *Thèse de doctorat en science. Université de Bordeaux I*. 437p.
- [4]. Elder J F. (1988). *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey, 50p.
- [5]. Biney C., Amuzu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome L.I., Naeve H., Ochumba O., Osibanjo O., Radeconde V. Et Saad M.A.H. (1994). Etude des métaux lourds. *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain*, FAO, 25 ; 37-67.

- [6]. Chiffolleau J. F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Ganzalez J. L., Guyot T., Michel P., Miramand P. & Oger C. (2001). La contamination métallique. Edition Ifremer, programme scientifique Seine-Aval, n°8, Plouzané (France), 39p.
- [7]. Katemo Manda B., Colinet G., André L., Chocha Manda A., Marquet J.-P. & Micha5 J.-c., (2010). Evaluation de la contamination de la chaîne trophique par les éléments traces (Cu, Co, Zn, Pb, Cd, U, V et As) dans le bassin de la Lufira supérieure (Katanga/RD Congo). TROPICULTURA, 28, (4) ; 246-252.
- [8]. FAO. (2014). Fisheries and Aquaculture Information and Statistics Service.Rome (Italie):FAO.<http://www.fao.org/figis/servlet/SQServlet?ds=Aquaculture&k1=COUNTRY&k1v=1&k1s=107&outtype=html>, consulté le 19-11-2017.
- [9]. Calamari D. & Naeve H. (1994). Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. Document Technique du CPCA, N°25, Rome, FAO, 129 p.
- [10]. Koffi K.M., S. Coulibaly, B.C. Atsé and E.P. Kouamelan. (2014). Survey of heavy metals concentrations in water and sediments of the estuary Bietri bay, Ebrie lagoon brielagoon, Côte d'Ivoire. Int. J. Res. Earth. Environ. Sci.1 (3) : 1 - 10.
- [11]. Obasohan E.E., J.A.O. Oronsaye and E.E. Obano. 2006. Heavy metal concentrations in *Malapterurus electricus* and *Chrysichthysni grodigitatus* from Ogba river in Benin City. Afr. J. Biotechnol. 5 : 974 – 982.
- [12]. INERIS (2006). Éléments traces métalliques. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude N° INERIS-DRC-0666246/DESP-R01a. 119p.
- [13]. Diop C, Dewaelé D, Diop M, Touré A, Cabral M, Cazier F, Fall M, Diouf A, Ouddane B, (2014). Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa. Marine Pollution Bulletin 86: 539 - 546.
- [14]. Schoeters G., Den H. E., Zuurbier M., Naginiene R., Hazel P., Stilianakis N., Ronchetti R. & Koppe J.G. (2006). Cadmium and children : exposure and health effects. *Acta Paediatrica supplements*, 95 (43) : 50-54.
- [15]. Carmignani M., Boscolo P., Artese L., Del rosso G., Porcelli G., Felaco M., Volpe R. & Giuliano G. (1992). Renal mechanisms in the cardiovascular effects of chronic exposure to inorganic mercury in rats. *British Journal of Industrial Medicine*, 49 (4) : 226-232.
- [16]. Vilizzi L. & Tarkan A. S. (2016). Bioaccumulation of metals in common carp (*Cyprinus carpio* L.) from water bodies of Anatolia (Turkey) : a review with implications for fisheries and human food consumption. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188 (4) : 1-24.

## Détection de l'Iohexol par Voltammétrie à impulsions différentielles sur une électrode de diamant dopé au bore modifiée par des nanoparticules d'or

KOFFI Konan Sylvestre<sup>1</sup>, GNAMBA Corneil Quand-Même<sup>1</sup>, APPIA Foffié Thiéry Auguste<sup>1</sup>, BERTE Mohamed<sup>1</sup>, SADIA Sahi Placide<sup>1</sup>, KAMBIRE Ollou<sup>2</sup>, OUATTARA Lassine<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de constitution et réaction de la matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire.

Auteur de la correspondance : email : [ouatlassine@yahoo.fr](mailto:ouatlassine@yahoo.fr)

### Résumé

Des résidus pharmaceutiques de l'iohexol des centres hospitaliers se retrouvent malheureusement dans les réseaux d'évacuation des eaux usées. L'iohexol est un produit à contraste Iodé beaucoup utilisé en imagerie médicale et radiologique. Il est très soluble en milieu neutre et acide et est non biodégradable et persistant dans l'environnement. Sa détection et sa quantification en milieu aqueux apparaissent comme un sujet de recherche urgent. La voltammétrie cyclique (VC) et la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) ont été utilisées dans ce travail pour sa détection. Une électrode en diamant dopé au bore modifié par l'or (Au-DDB) a été utilisée. La VC a montré que le pic d'oxydation de l'IHX apparaît à 1,611 V/ESM dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M). Avec la DPV, il apparaît que les courants des pics d'oxydation évoluent linéairement avec la concentration d'IHX pour des concentrations comprises entre 4 µmol/L et 15,81 µmol/L et entre 23,53µmol/L et 67,42 µmol/L. Les limites de détection (LOD) sont respectivement de 1,13 µmol/L et 2,56 µmol/L. Les taux de récupération varient de 95% à 99% dans un milieu chargé d'ions puis 98,72% avec d'autres médicaments. L'Au-DDB pourra donc être utilisée comme capteur pour détecter et quantifier des traces d'IHX.

**Mots clés :** Iohexol ; voltammétrie à impulsion différentielle ; électrode Au-DDB.

### Iohexol detection by differential pulse voltammetry on a boron-doped diamond electrode modified with gold nanoparticles

#### Abstract

Pharmaceutical residuals such as Iohexol have shown to be unfortunately present in sewage systems. Iohexol (IHX) is an Iodinated contrast agent widely used medical and radiological imaging departments. It is very soluble in neutral and acidic media and is non-biodegradable and persistent in the environment. Its detection and quantification in aqueous media are an urgent research topic. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were used in this work for its detection. A gold modified boron doped diamond (Au-BDD) electrode was used. CV showed that the oxidation peak of IHX appears at 1.611 V/ESM in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M). Using DPV, it is observed that the oxidation peak currents varied linearly with the IHX concentration for concentrations between 4 µmol/L and 15.81 µmol/L and between 23.53 µmol/L and 67.42 µmol/L. The limits of detection (LOD) are 1.13 µmol/L and 2.56 µmol/L respectively. Recovery percentages range from 95% to 99% in an ions medium and 98.72% with other drugs. The Au-BDD can therefore be used as a convenient sensor to detect and quantify traces of IHX.

**Keywords:** Iohexol; differential pulse voltammetry; Au-BDD electrode

## 1. Introduction

Le développement des cliniques (établissement de soin) et de traitement en hospitalisation domicile conduit à un regret des résidus des médicaments en grande quantité dans les réseaux d'évacuation des eaux usées sans traitement adéquat. Ce qui traduit la présence de plusieurs molécules dérivées des produits pharmaceutiques dans les eaux de surfaces, souterraines et les eaux destinées à la consommation [1]. Les produits pharmaceutiques sont considérés comme polluants, leurs présences dans l'environnement étant révélés et recherchés. Cependant, le produit qui a retenu notre attention est l'iohexol ( $C_{19}H_{26}I_3N_3O_9$ ). C'est un contraste Iodé beaucoup utilisé par les services d'imagerie médicale et radiologique. Une fois administré à un patient en intra musculaire, il est éliminé comme tel par les urines et les fèces. Cela augmente sa présence dans l'environnement aquatique. L'iohexol est un produit non biodégradable, très soluble dans l'eau, en milieu neutre et acide [2,3]. Des recherches ont montré la présence de produits à contraste iodé dans les eaux à une concentration de 2,7  $\mu\text{g/L}$  [4]. La prise en compte du risque environnemental de ces médicaments devrait être d'une grande importance. Cela nécessiterait des méthodes de détections et de quantifications de l'iohexol. Les techniques les plus utilisées dans nos différents centres hospitaliers pour la détection et la quantification de l'iohexol sont l'électrophorèse capillaire, la chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse (CL/SM) [5] et la Chromatographie en Phase Liquide (HPLC/UV) [6]. La détection de l'iohexol par ces méthodes sophistiquées nécessite assez de moyens financiers. Pour contourner la difficulté liée au coût, la détection électrochimique est devenue une technique prometteuse ces dernières années [7] car le coût de fabrication des capteurs électrochimiques est peu élevé, elle est plus sensible et peu coûteuse. Les capteurs électrochimiques qui ont démontré leurs performances dans la détection et la quantification de produits pharmaceutiques sont : l'électrode de platine [8] l'électrode de carbone [9], le diamant dopé au bore (DDB) [10].

Parmi ces électrodes, le DDB est une électrode qui possède une très grande stabilité, une inertie chimique, une conductivité thermique élevée... [11]. Cette électrode a été utilisée comme un capteur électrochimique pour la détection et la quantification du paracétamol ( $\text{LOD} = 0,47 \mu\text{M}$ ) [12] et l'iohexol ( $\text{LOD} = 1,953 \mu\text{M}$ ) [13]. Dans l'optique d'améliorer les propriétés électrochimiques du BDD pour la détection et la quantification de l'iohexol, nous procéderons à la modification de sa surface par un métal de transition comme l'or. Dans des études antérieures des auteurs ont montré que la modification de la surface des électrodes par des nanoparticules d'or améliorerait la réponse électrochimique en raison de l'augmentation de la surface active et des propriétés intrinsèques de l'or à la taille nanométrique [14]. Dans ce travail nous utiliserons l'électrodéposition des nanoparticules d'or (dépôt à trois impulsions de nucléation-croissance) sur le BDD pour détecter et quantifier l'iohexol dans un milieu chargé d'ions et plusieurs produits pharmaceutiques.



## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Préparation de l'électrode de travail

Nous avons utilisé une électrode de DDB (14,28 mm<sup>2</sup>) prétraité électrochimiquement dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M comme support d'électrodéposition des nanoparticules d'or. Le dépôt électrochimique des nanoparticules d'or à la surface du BDD a été réalisé dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M contenant 0,25 M HAuCl<sub>4</sub>. Nous nous sommes servis du dépôt à trois impulsions de croissance par nucléation (dépôt en trois impulsions) [15]. Le potentiel et la durée des impulsions induisent une réduction rapide de l'or en évitant un dégagement important d'hydrogène et en maintenant ainsi la terminaison de surface de l'électrode. Une impulsion de nucléation consiste en 2s à -1,09 V/MSE, suivie d'impulsions de croissance à -0,39 V/MSE (150 s, 300 s, 800 s respectivement) [16]. Après les trois dépôts, nous avons rincé l'électrode Au-DDB avec de l'eau bidistillée.

### 2.2. Mesure électrochimique et caractérisation des électrodes

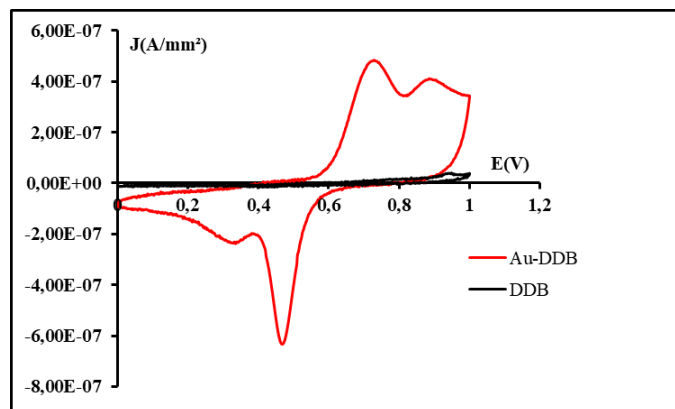
Les mesures voltammétriques ont été réalisées à l'aide d'un Autolab PGSTAT 20 (Ecochemie) connecté à un potentiostat équipé d'une interface électrochimique USB. Ce système est relié à une cellule en verre à trois électrodes et à un compartiment unique, ainsi qu'à un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Le logiciel GPES 4 a été utilisé pour enregistrer les voltammogrammes. La cellule électrochimique en verre était composée d'une électrode de référence (l'électrode de sulfate de mercureux (ESM)), d'un fil de platine enroulé comme contre-électrode puis une électrode de diamant dopé au bore (DDB) avec une surface de 14,28 mm<sup>2</sup> a été utilisée comme électrode de travail. Toutes les valeurs de pH ont été mesurées avec un pH-mètre (HI2211). Les images MEB ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à l'analyse EDS. La caractérisation électrochimique a été réalisée dans une solution d'acide sulfurique 0,1 M.

## 3. Résultat et discussion

### 3.1. Caractérisation électrochimique

L'électrode (Au-DDB) obtenue après l'électrodéposition a été séchée puis l'on a hydraté sa surface en faisant plusieurs (10 cycles) balayages dans l'acide sulfurique (0,1 M) à 20 mV/s.

La Figure 1 présente les voltammogramme des électrodes Au-DDB (courbe rouge) et de DDB (courbe noire) en milieu acide sulfurique (0,1 M). La mesure a été réalisée à une vitesse de balayage de 20 mV/s, dans une plage de potentiel comprise entre 0 et 1 V/ESM. La courbe représentant la caractéristique  $i = f(E)$  de l'électrode Au-DDB présente des pics dans le sens aller et dans le sens retour du balayage en potentiel, tandis que celle du DDB n'en présente aucun pic dans ce domaine de potentiel choisi. En effet dans le sens aller, un pic est présent à 0,729 V/ESM puis l'autre à 0,886 V/ESM qui seraient liés à l'oxydation des particules d'or. On a deux pics au balayage retour en potentiel à 0,468 V/ESM et 0,335 V/ESM traduisant la réduction de ces oxydes d'or.

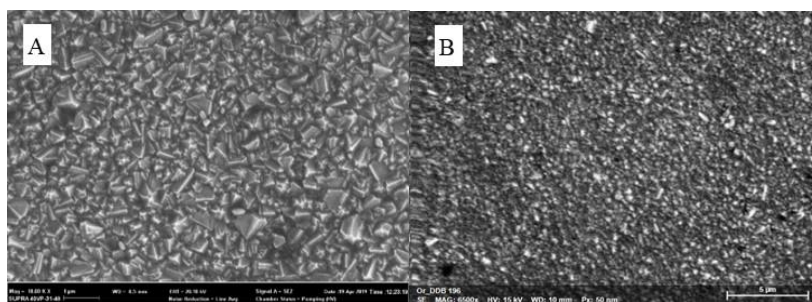


**Figure 1** : Courbe voltammétrique de l'électrodes Au-DDB dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) à 20 mV/s, T = 25°C, CE : fil de platine enroulé, ER : ESM.

### 3.2. Caractérisation physique

La microscopie électronique à balayage est une technique qui fournit des informations sur la morphologie des échantillons et indirectement sur la structure cristallographique des échantillons.

Cependant, cette technique ne permet pas d'examiner un grand nombre de particules.



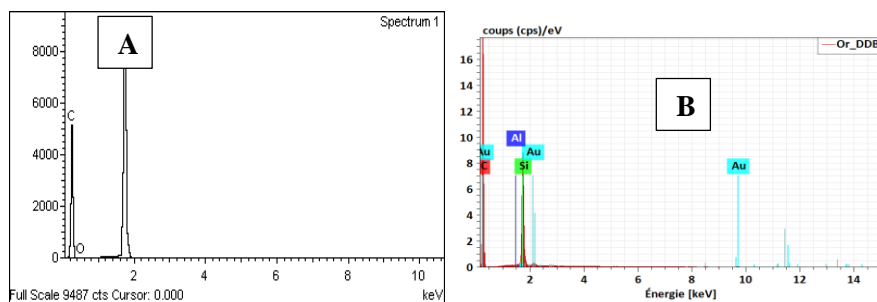
**Figure 2** : Images de la surface du DDB (A) et du Au-DDB (B)

La figure 2A présente l'image au microscope électronique à balayage (MEB) de l'électrode de diamant dopé au bore. Sur cette image, l'on peut distinguer des cristaux orientés aléatoirement d'une taille de quelques micromètres avec les faces prédominantes cubiques et triangulaires. Cette image indique que le DDB présente une structure polycristalline [17]. Les grains sont fortement collés les uns aux autres. Au bas des grains de diamant, un espace sombre est observé ; cela peut être lié probablement au carbone graphitique (Csp<sup>2</sup>) formé lors de la préparation DDB.

L'image de l'électrode préparée Au-DDB (Figure 2B) montre que sa surface est recouverte par des particules d'or. Ces particules d'or sont uniformément réparties sur la surface du DDB. Cependant, au bas des nanoparticules d'or, les cristaux de diamant dopé au bore sont observés. Cela montre que notre électrode est composée de cristaux de diamant dopé au bore sur lesquels se fixent des nanoparticules d'or.

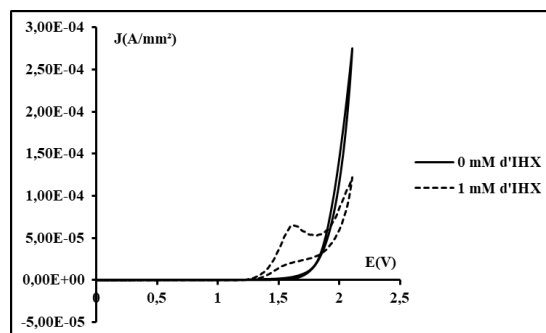
Des mesures EDS ont été réalisées sur les électrodes de DDB et Au-DDB afin de déterminer la composition chimique de leur surface. La figure 3 présentent les spectres EDS obtenus. Le spectre du Au-DDB (figure 3B) présente des pics caractéristiques du carbone et du silicium qui étaient présents sur

le spectre de DDB. On observe également sur ce spectre la présence de plusieurs pics caractéristiques de l'or. Cela montre que l'électrode Au-DDB contient de l'or sur sa surface. Ces résultats confirment ceux obtenus par les mesures MEB.



**Figure 3 :** Spectre EDS de l'électrode de DDB (A) et du Au-DDB (B)

### 3.3. Etude voltammétrique de l'oxydation de l'iohexol (IHX)

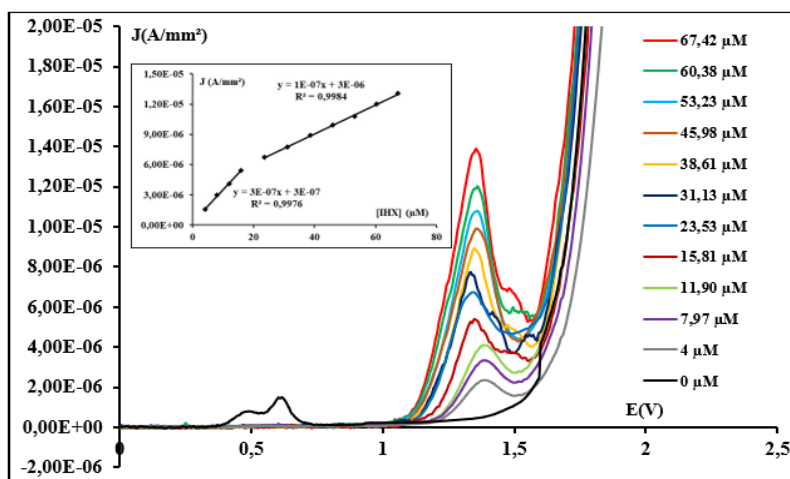


**Figure 4 :** Voltammogramme cyclique d'Au-DDB à 50mV/s dans  $H_2SO_4$  (0,1 M) contenant 0 et 1 mM d'IHX ; T = 25°C, ET : Au-DDB, CE : fil de platine enroulé, ER : MSE.

La figure 4 présente les voltammogrammes cycliques de l'électrode Au-DDB en absence et en présence d'IHX. En absence d'IHX, on n'observe aucun pic dans la zone de potentiel situé entre 0 et 1,8 V/ESM. Cependant on note une augmentation rapide du courant à partir de 1,8 V/ESM. Cette augmentation rapide du courant traduit le dégagement de dioxygène. En présence du produit pharmaceutique, une modification de l'allure du voltammogramme est observée. Le pic d'oxydation de l'IHX apparaît au potentiel de 1,611 V/ESM pour une concentration de 1 mM d'IHX. Il faut noter qu'après l'ajout d'IHX, l'on observe une diminution du courant de dégagement d'oxygène. En présence d'IHX aucun pic n'est observé dans le sens retour du balayage en potentiel. Cela montre que l'oxydation de l'IHX est totalement irréversible.

### 3.4. Détection de l'iohexol (IHX) par DPV

Pour réaliser une meilleure détection voltammétrique des produits pharmaceutiques, nous avons utilisé les conditions d'optimisation utilisé par Koffi K Martin et al [18].



**Figure 5 :** Voltammogramme à impulsion différentiel de différentes concentrations d'IHX variant de 0 µM à 67,42 µM, T = 25°C, ET : Au-DDB, CE : Pt enroulé, ER : ESM. Encadré : courbe de calibration.

La figure 5 indique une augmentation de la densité du courant de pic avec la concentration de l'IHX choisie entre 0 µM et 67,42 µM. La courbe de calibration (encadré de figure 5) a été déterminée pour les concentrations d'IHX allant de 4 µM à 67,42 µM. Sur cette plage de concentrations, deux droites de pentes différentes ont été obtenues. La première courbe obtenue pour les concentrations partant de 4 µM à 15,81 µM est une droite de coefficient de détermination  $R^2 = 0,9976$ . Dans ce domaine, la limite de détection (LOD) est 1,13 µM et limite de quantification (LOQ) égale à 3,78 µM. La deuxième plage de concentrations située entre 23,53 µM et 67,42 µM a permis d'obtenir une droite de coefficient de détermination  $R^2 = 0,9984$  qui est très proche de 1. Ceci traduit une bonne linéarité de la méthode pour cette gamme de concentration. Pour cette gamme choisie la limite de détection vaut 2,56 µM et une LOQ de 8,54 µM.

### 3.5. Phénomène d'interférence avec les ions et d'autre produits pharmaceutiques

Les ions inorganiques existent en grande quantité dans l'environnement et peuvent interférer avec l'omnipaque lors de sa détection. L'IHX sera ajouté dans le milieu réactionnel avec des ions dans l'optique d'étudier leurs influences. La formule de calcul de l'interférence des différents ions est :

$X = (J'/J \times 100) - 100$ , avec  $J'$  la densité de pic du signal interféré de l'IHX et  $J$  celle du signal sans interférent.

Le tableau I montre que le pourcentage de l'interférence de ces ions est compris entre  $\pm 1,39\%$  et  $\pm 5,452\%$ , ce résultat montre que les ions n'interfèrent pas sur la détection de l'IHX. Ces résultats permettent d'affirmer que dans un milieu chargé en ions tels que les eaux usées, notre méthode peut être utilisée pour la détection et quantification de l'iohexol. Sauf pour les ions  $Fe^{2+}$  qui ont une influence capitale sur la détection de l'IHX. Cette influence est due à la transformation des ions  $Fe^{2+}$  en ion  $Fe^{3+}$  qui participerait à l'oxydation de l'iohexol.

**Tableau I :** Influence des composés inorganiques sur le courant d'oxydation de 20  $\mu\text{M}$  d'IHX

Composés Interférents	Concentration en mmol/L de l'interference ajouté	% de la variation de la densité de courant de pic en DPV (X)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,846	54,539
	7,407	76,384
	10,714	98,708
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,846	-5,452
	7,407	-4,272
	10,714	-1,971
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	3,846	4,067
	7,407	-3,596
	10,714	-5,046
$\text{Mg}_2\text{SO}_4$	3,846	-1,390
	7,407	-4,749
	10,714	3,139

La sélectivité de l'électrode Au-DDB vis-à-vis de la détection de l'iohexol a été évaluée en déterminant le taux de récupération en présence d'autres produits pharmaceutiques qui peuvent coexister, en particulier le paracétamol, la ceftriaxone et le télébrix avec une concentration 10 fois supérieure à celle de l'IHX (Tableau II). Les résultats du tableau II montrent un taux de recouvrement variant entre 94,617 % et 100,235 %. Comme indiqué, les composés, appartenant à la même famille des produits pharmaceutiques ne montrent aucune réponse visible. Il est important de souligner que pour chaque échantillon, l'expérience a été effectuée trois (3) fois. Pour le calcul des concentrations d'iohexol obtenus l'on a utilisé l'équation suivante :  $[\text{IHX}] = \frac{I_p - 3 \cdot 10^{-6}}{10^{-7}}$  avec  $I_p$  l'intensité de pic.

**Tableau II :** Influence des produits pharmaceutiques sur la détection de l'iohexol

Produits Pharmaceutiques	$[\text{IHX}]_{\text{introduite}} (\mu\text{M})$	$[\text{IHX}]_{\text{obtenue}} (\mu\text{M})$	Recouvrement (%)
Iohexol	20	19,745	98,725
Paracétamol	20	18,924	94,617
Ceftriaxone	20	19,964	99,820
Télébrix	20	20,047	100,235

#### 4. Conclusion

L'électrodéposition d'or dans un procédé en plusieurs étapes s'est révélée être une méthode pour obtenir un catalyseur bien dispersé et plus électrochimiquement économique. L'électrodéposition de particules d'or suit un mécanisme de nucléation progressive, qui favorise une plus grande dispersion des particules d'or à la surface du DDB. L'électrode Au-DDB a été utilisée pour réaliser la détection et la quantification de l'iohexol en milieu acide sulfurique. Sa détection a été possible grâce à deux méthodes électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M). L'utilisation des paramètres déjà optimisés pour la détection de produits

pharmaceutiques sur le DDB dans notre laboratoire, nous avons obtenu une LOD de 1,13  $\mu\text{M}$  et 2,56  $\mu\text{M}$  respectivement pour les gammes de concentrations d'iohexol 4  $\mu\text{M}$  à 15,81  $\mu\text{M}$  puis 23,53  $\mu\text{M}$  à 67,42  $\mu\text{M}$ . La sélectivité de la méthode a également été prouvée, même dans les milieux ioniques et plusieurs composés pharmaceutiques (ceftriaxone, paracetamol et le télébrix).

## 5. Bibliographie

- [1] Sadezky, A., Löffler, D. & Ternes, T. European Commission, 6th Framework Program. (2008). Deliverable D12, 92 p.
- [2] Xu-Dong, L.; Yu-Hong, C.; Wei-Jun, X.; Sui-Qin, Y.; Jia-Ying, L. et Zheng-Qian L. *Chemosphere* (2019) 223; 494.
- [3] Oulton, R.L., Kohn, T., Cwiertny, D.M. *J. Environ. Monit.* (2010) 12; 1956.
- [4] Duirk, S.E.; Lindell, C.; Cornelison, C.C.; Kormos, J.; Ternes, T.A.; Attene-Ramos, M.; Osiol, J.; Wagner, E.D.; Plewa, M.J.; Richardson, S.D. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45; 6845.
- [5] Denis, M.C.; Venne, K. et Lesiege, D. *J Chromatogr A* (2008) 1189; 410.
- [6] Cavalier, E. ; Rozet, E. et Dubois, N. *Int J Clin Chem.* (2008) 396 ; 80.
- [7] Wang, J. ; Lin, Y. et Chen, L. *Analyst* (1993) 118 ; 277.
- [8] Riham, K.A. ; Engy, M.S. ; Hussein, M.F. et Rasha, M.E.N. *Microchemical Journal* (2021) 171 ; 106771.
- [9] Alemnew, G.; Meareg, A.; Merid, T. et Shimelis, A. *Anal Bioanal Chem* (2012) 404; 525.
- [10] Teófilo, K.R.; Arantes, L.C. ; Marinho, P.A.; Macedo, A.A.; Pimentel, D.M.; Rocha, D.P. ; De Oliveira, A.C.; Richter, E.M.; Munoz, R.A.A. et Dos Santos W.T.P. *Microchemical Journal* (2020) 157; 105088.
- [11] Elizabeth, A.M.G. et Greg M.S. *Analytica Chimica Acta* (2006) 575 (2); 180.
- [12] Kouadio, K.E.; Kambiré, O.; Koffi K.S. et Ouattara, L. *J. Electrochem. Sci. Eng.* (2021)11(2) ; 71.
- [13] Koffi, K.S. ; Foffié, T.A.A. ; Kouadio, K.E. ; Kimou, K.J. ; Kone, S. et Ouattara, L. *Mediterranean Journal of Chemistry* (2021) 11(3) ; 244.
- [14] Saha, K. ; Agasti, S. ; Kim, C. ; Li, X. et Rotello, V. *Chem. Rev.* (2012)112; 2739.
- [15] Izquierdo, J. ; Mizaikoff, B. et Kranz, C. *Phys. Status Solidi.* (2016) 213 (8); 2056.
- [16] Bottari, F. et De Wael, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2017) 801; 521.
- [17] Levy-Clement, C.; Ndao, N.A.; Katty, A.; Bernard, M.; Deneuille, A; Comninellis, C. et Fujishima, A. *Diamond and Related Materials* (2003) 12; 606.
- [18] Koffi, K.M. et Ouattara, L. *American Journal of Analytical Chemistry* (2019) 10; 562.

## Développement d'un capteur électrochimique pour la détermination de bisphénol A (BPA) dans les eaux environnementales

AMADOU SOUKAIRATOU Moustapha<sup>1,\*</sup>, BAKOUAN Corneille<sup>1</sup>, GUEL Boubié<sup>1</sup>

Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM)/Equipe Chimie Physique et Electrochimie.  
Université Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso

Adresse mail [boubieguel@yahoo.fr](mailto:boubieguel@yahoo.fr)

### RESUME

Dans cet article, un capteur biomimétique pour la détermination du BPA préparé en modifiant la pâte de carbone avec la phthalocyanine de manganèse et l'histidine a été signalé. La morphologie de la surface, le comportement électrochimique de l'électrode modifiée et le mécanisme d'oxydation du BPA à la surface de l'électrode modifiée ont été étudiés, par voltamétrie cyclique, par chronocoulométrie, par spectroscopie d'impédance électrochimique et par Spectrophotométrie UV-visible. Dans les conditions expérimentales optimisées, La voltamétrie à onde carrée a été appliquée comme méthode analytique sensible pour la détermination du BPA, une bonne corrélation linéaire a été observée entre la concentration de BPA et le courant de crête dans la plage de  $2.10^{-8}$  M à  $5.10^{-5}$ M avec une limite de détection de 4,63 nM (S/B = 3). L'écart-type relatif est de 4,1% (n = 10).

**Mots clés :** Capteur électrochimique ; pâte de carbone modifiée ; perturbateur endocrinien ; BPA

### Abstrat

In this paper, a biomimetic sensor for BPA determination prepared by modifying carbon paste with manganese phthalocyanine and histidine was reported. The surface morphology, the electrochemical behavior of the modified electrode and the oxidation mechanism of BPA on the surface of the modified electrode were studied by cyclic voltametry, chronocoulometry, electrochemical impedance spectroscopy and UV-visible spectrophotometry. Under the optimized experimental conditions, Square wave voltametry was applied as a sensitive analytical method for the determination of BPA, a good linear correlation was observed between BPA concentration and peak current in the range of  $2.10^{-8}$  M to  $5.10^{-5}$ M with a detection limit of 4.63 nM (S/N = 3). The relative standard deviation was 4.1% (n = 10).

**Keywords:** Electrochemical sensor; modified carbon paste; endocrine disruptor; BPA

### Introduction

Le bisphénol A [2, 2-bis (4-hydroxyphényl) propane], est un composé organique largement utilisé dans l'industrie de plastique et des résines époxy. Il est connu pour être un xénoestrogène qui imite le rôle des hormones dans le corps humain et perturbe les systèmes endocrinien et reproducteur [2]. Depuis lors, ses effets sur la santé humaine sont devenus une préoccupation croissante. Il a été rapporté que le BPA est supposé causer de nombreux troubles qui affectent le système reproducteur, tels que la puberté précoce, l'infertilité, les malformations génitales, les tumeurs, les ovaires poly kystiques, divers types de cancers etc [2]. Pour faire face aux effets nocifs du BPA, un système de surveillance simple et efficace est nécessaire.

Depuis de nombreuses années, les méthodes largement utilisées pour la détermination du BPA sont la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM) [3], la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [1], le dosage immuno-enzymatique (ELISA) [4] et la chromatographie

gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG – SM) (Cao et al., 2015). Ces techniques, bien qu'elles offrent de nombreux avantages, certains facteurs tels que des produits chimiques coûteux, des frais de maintenance élevés, une procédure d'analyse fastidieuse, l'utilisation de main d'œuvre hautement qualifiée et la nécessité de marquer les anticorps avec des matériaux enzymatiques, les rend moins adaptées aux mesures de routine. Les méthodes électrochimiques ont également été développées pour la détection de BPA à l'aide des capteurs à base d'électrodes chimiquement modifiées (ECM). Ces méthodes sont rapides, peu coûteuses, avec un système compact et offrent une bonne reproductibilité.

Depuis leur découverte, en 1958, les électrodes en pâte de carbone (EPC) ont connu un développement remarquable et elles ont été utilisées dans de nombreux domaines, tels que le domaine biomédical, le domaine environnemental, le domaine de l'industrie alimentaire, etc. [5]. L'incorporation de matériaux électroactifs dans une électrode en pâte de carbone est a été largement appliquée dans la détermination électro analytique de BPA. Cependant, les principaux objectifs des recherches ci-dessus sont d'étudier la dégradation électrochimique du BPA, il n'y a pas d'autres études sur le mécanisme d'électro oxydation et la détection quantitative du BPA. A notre connaissance, la détermination électrochimique du bisphénol A à l'aide d'une électrode en pâte de carbone modifiée avec de la MnPc et de l'His n'a pas été rapportée dans la littérature. En conséquence, le comportement électrochimique et le mécanisme d'électro oxydation du BPA à l'électrode en pâte de carbone modifiée par MnPc-His (EPC/MnPc-His) seront étudiés par voltamétrie cyclique (VC), par voltamétrie d'onde carrée (VOC), par chronocoulométrie, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par Spectrophotométrie UV-visible. Cette électrode modifiée sera ensuite appliquée pour la détermination de traces de BPA dans les échantillons d'eau réels.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Instruments, produits chimiques et réactifs**

Les mesures graphiques sont effectuées avec un PStTrace. Un micro logiciel PStTrace 5.7.2001 est utilisé pour le contrôle de l'analyse et le traitement des données. Une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes avec l'électrode en pâte de carbone modifiée comme électrode de travail, une électrode de Ag/AgCl saturée comme électrode de référence et un fil de platine comme électrode auxiliaire, a été utilisée. Les spectres UV-Vis ont été enregistrés par un spectrophotomètre Agilent 8453 UV / Vis. La phtalocyanine de manganèse (MnPc), L-His, la poudre de graphite ont été achetés auprès de Sigma Aldrich, le bisphénol A (BPA), les différentes solutions tampon phosphate 0,2 M ont été achetées auprès d'Alfa Aesar. L'huile de paraffine auprès de KGaA; l'éthanol absolu auprès de VWR. Tous les autres solvants et produits chimiques étaient de qualité réactif analytique. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau milli Q.

### **2. 2. Construction du capteur**

La pâte de carbone nue a été préparée en prélevant 2,00 g de poudre de graphite, 1,20 g d'huile de paraffine et en les mélangeant soigneusement dans un mortier à l'aide d'un pilon. Une partie du mélange a été placée dans une cavité à l'extrémité d'un tube de verre (d = 4 mm). Le contact électrique a été établi



en utilisant un fil de platine dans le tube de verre et dans le dos de la pâte. La surface de l'électrode a été polie avec un morceau de papier abrasif puis rincée à l'eau redistillée. La EPC/MnPc-His a été préparée de la même manière, sauf que les quantités appropriées de MnPc et d'His ont été mélangées à la poudre de graphite en premier lieu.

### 2.3. Procédure analytique

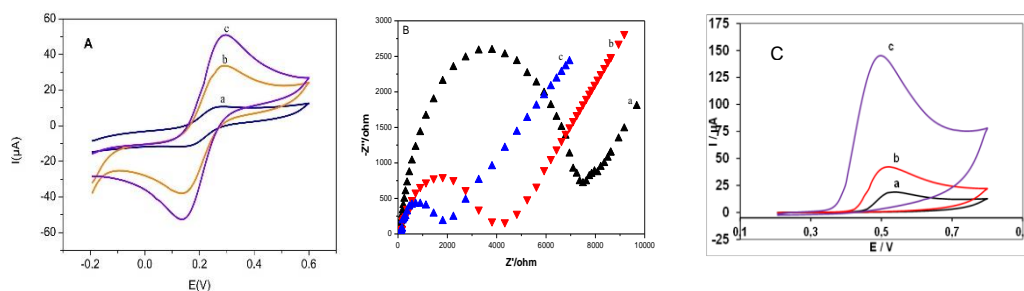
La procédure analytique comporte principalement deux étapes: une étape d'accumulation et une étape de détermination. Premièrement, le BPA a été pré-concentré à la surface de EPC/MnPc-His sous - 0,2 V pendant 120 secondes sans agitation, à la lumière des résultats obtenus à la section 3.4.4. Ensuite, le BPA a été oxydé au cours du balayage voltamétrique à onde carrée, de 0,3 à 0,7 V, ce qui a donné un pic d'oxydation sensible à 0,440 V, qui était le signal analytique du BPA. Après chaque mesure, la pâte utilisée a été soigneusement retirée de la cavité d'extrémité de l'électrode et une autre pâte modifiée par MnPc-His a été placée à nouveau.

## Résultats et Discussion

### 3.1. Caractérisation électrochimique des électrodes

Le comportement électrochimique de EPC/ MnPc-His a été étudié en utilisant  $K_3[Fe(CN)_6]$  comme sonde redox par voltamétrie cyclique. La figure 1A montre les voltamogrammes cycliques de 2 mM en  $K_3[Fe(CN)_6]$  contenant 0,1 M KCl dans la plage de potentiel de -0,2 à 0,8 V pour différentes électrodes. La courbe a, est un voltamogramme cyclique de EPC nue, qui présente une paire de pics voltampérométriques bien définis avec un pic de potentiel cathodique ( $E_{pc}$ ) de 0,096 V et un pic de potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) de 0,248 V. Soit une séparation pic-à-pic ( $\Delta E_p$ ) de 0,148 V. La courbe b est le voltamogramme cyclique de EPC/MnPc avec  $E_{pc}$  de 0,122 V,  $E_{pa}$  de 0,236 V et  $\Delta E_p$  de 0,114 V. Soit une légère diminution de  $\Delta E_p$  par rapport à la valeur de  $\Delta E_p$  pour EPC non modifiée. La courbe c est le voltamogramme cyclique de EPC/MnPc-His avec  $E_{pc}$  de 0,148 V,  $E_{pa}$  de 0,228 V et  $\Delta E_p$  de 0,080 V. Ces résultats indiquent que le composite MnPc-His pourrait augmenter considérablement la conductivité électrique de l'électrode, ce qui facilite le processus de transfert d'électrons à l'interface. De plus, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique comme technique de caractérisation afin de mesurer la conductivité de la surface des différentes électrodes en pâte de carbone (nues, modifiées par MnPc et par MnPc-His). Des diagrammes de Nyquist ont été effectués à l'aide d'une solution de 10 mM  $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$  dissout dans 0,1 mol de KCl, en appliquant une amplitude de 10 mV sur une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 100 mHz. Comme le montre la figure 2B, la courbe a est un diagramme de Nyquist représentant l'électrode à pâte de carbone non modifiée. La section haute fréquence de la courbe (a) indique un arc de cercle bien défini dont le diamètre affiche une résistance de transfert de charge  $R_{tc} = 7497 \Omega$ . La courbe b est le diagramme de Nyquist de EPC/MnPc avec une résistance de transfert de charge  $R_{tc} = 3810 \Omega$  qui a considérablement diminué par rapport à celle de EPC non modifiée. De plus, après que le composite formé de MnPc et de His ait été introduit dans EPC, la résistance de transfert d'électrons ( $R_{tc} = 1812 \Omega$ ) à l'interface était beaucoup plus faible que celle des autres électrodes. Ces résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique

viennent confirmer que EPC modifié par le composite MnPc-His pourrait effectivement et significativement augmenter le taux de transfert d'électrons de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ .



**Figure 1.** A) Voltamogrammes cycliques et B) tracés de Nyquist de EPC (a), EPC/CoPc (b) et EPC/CoPc-His (c) dans un tampon phosphate (KCl 0,1 M pH 7,2) en présence de 2 mM en  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (vitesse de balayage : 100 mV/s) ; C) Voltamogrammes cycliques obtenus avec EPC nue a; EPC/MnPc b et EPC/MnPc-His c dans un tampon phosphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pH 7,2) en présence de 2 mM en BPA.

### 3.2. Étude de la surface

Les surfaces des EPC, EPC/MnPc et EPC/MnPc-His ont été discutées par voltampérométrie cyclique dans une solution de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KCl en présence de 2 M de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Pour un processus réversible, le courant de pointe ( $I_p$ ) est linéairement proportionnel à la racine carrée des vitesses de balayage ( $v^{1/2}$ ) et peut être exprimé selon l'équation de Randles-Sevcik par:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D_R^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

où  $I_p$  désigne le courant anodique de pointe en ampère (A),  $n$  est le nombre de transfert d'électrons,  $A$  est la surface active de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$  est la concentration de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $v$  est le taux de balayage ( $\text{V s}^{-1}$ ). Pour  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , le nombre de transfert d'électrons  $n = 1$  et le coefficient de diffusion  $D_R = 7,60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (dans 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl). Ainsi, à partir de la pente de la relation entre le courant anodique de pointe ( $I_{pa}$ ) et la racine carrée du taux de balayage ( $v^{1/2}$ ), les surfaces des EPC, EPC/MnPc et EPC/MnPc-His ont été calculées comme étant de 0,0124  $\text{cm}^2$ , 0,0476  $\text{cm}^2$  et 0,0794  $\text{cm}^2$ , respectivement, ce qui indique que la surface électroactive effective de l'électrode modifiée a été remarquablement améliorée en présence de MnPc-His.

### 3.3. Les comportements voltamétriques cycliques

Comme le montre la **Figure 1C**, les réponses électrochimiques de BPA à différentes électrodes ont été étudiées en utilisant la voltamétrie cyclique. Lorsque 2 mM de BPA ont été ajoutés dans une solution tampon phosphate 0,2 M, pH 7,2 contenant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, seul un pic d'oxydation est observé à toutes les électrodes dans la fenêtre potentielle de 0,20 à 0,80 V. Cela révèle que la réaction d'oxydation de BPA est totalement irréversible, ce qui est en accord avec les rapports précédents [6]. Au niveau de EPC nu (courbe a), le pic d'oxydation est observé à environ 0,506 V avec un courant de crête faible et large. Le courant d'oxydation de BPA (0,470 V) sur EPC / MnPc (courbe b) était plus élevé que celui du EPC nu, indiquant que la surface élevée et la bonne propriété catalytique de MnPc augmente la surface efficace de l'électrode et améliore l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du BPA évidemment. Par rapport aux EPC nue et EPC / MnPc, une amélioration significative du courant

anodique a été atteinte à EPC / MnPc-His (courbe c), ce qui pourrait être attribué à l'attraction électrostatique entre l'histidine et le BPA chargé. Le noyau imidazole de l'**histidine** dispose d'un atome d'azote pouvant capter facilement un proton, avec un pKa proche de la neutralité (pKa~6.8). Ensuite, l'histidine étant chargée positivement, cela pourrait augmenter les sites d'adsorption de BPA. Par conséquent, le composite MnPc-His est en faveur de l'adsorption de BPA chargé négativement pour augmenter le courant d'oxydation.

### 3.4. Optimisation des paramètres

#### 3.4.1. Pourcentage de MnPc-His

L'effet du pourcentage de MnPc-His allant de 0% à 10%, sur le voltamogramme cyclique de 2 mM de BPA dans une solution tampon phosphate 0,2 M, a été étudié. La réponse actuelle augmente avec la quantité croissante de MnPc-His jusqu'à ce que la masse du modificateur représente environ 7% de la masse totale de la pâte, puis diminue de manière significative lorsque la quantité de MnPc-His est encore augmentée. En effet, les sites de catalyse et d'adsorption ont augmenté avec l'augmentation de MnPc-His dans l'électrode modifiée. Tandis que l'excès de particules de MnPc-His entourait la surface de la poudre de graphite diminuera la surface efficace de l'électrode. Le même phénomène a été observé avec les études d'oxydation électrocatalytique des ions Fe (II) à une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée par la 1,10-phénantroline et le Nafion (AYOUBA.M et al., 2015), des substrats phénoliques à une électrode à base de nanoparticules de graphène et d'or et de nano-zymes [7]. Par conséquent, une électrode en pâte de carbone modifiée par le composite MnPc-His (7%, m / m) a été utilisée tout au long de ce travail.

#### 3.4.2. La valeur du pH

L'effet de la valeur du pH de la solution tampon phosphate sur la réponse actuelle de EPC/MnPc-His au BPA à une concentration de 2 mM a été étudié dans la gamme de pH de 6,4 à 8,0. On a trouvé que le pic de courant d'oxydation augmentait progressivement avec une valeur de pH augmentant de 6,4 à 7,2. Cependant, lorsque le pH augmentait encore à 8,0, le pic de courant d'oxydation diminuait à l'inverse. La valeur optimale du pH est inférieure au pKa de BPA (pKa = 9,73) [8], indiquant que le composite MnPc-His pourrait absorber plus facilement le BPA non dissocié que la forme dissociée dans un milieu faiblement alcalin. Par conséquent, compte tenu de la sensibilité de la détermination du BPA, une valeur de pH de 7,2 a été choisie pour les expériences analytiques ultérieures.

Un déplacement linéaire d'Epa vers un potentiel négatif avec un pH croissant indiquait que les protons sont directement impliqués dans l'oxydation du BPA. Il obéit à l'équation suivante:

$$E = - 0,053\text{pH} + 0,898 \quad R^2 = 0,985$$

La valeur théorique de la pente peut être obtenue selon l'équation de Nernst  $dE \text{ (mV)} / dpH = -57,6 m / n$ , où m et n sont le nombre de protons et d'électrons respectivement impliquant une réaction d'électrode [9]. Un décalage de 53 mV par unité  $\text{pH}^{-1}$  est approximativement proche de la valeur théorique de 57,6 mV  $\text{pH}^{-1}$  [9], indiquant que le transfert d'électrons est accompagné d'un nombre égal de protons dans l'électro-oxydation de BPA sur EPC / MnPc-His.

### 3.4.3. Taux de balayage

Des indications impliquant un mécanisme électrochimique peuvent généralement être obtenues à partir de la relation entre le courant de crête et la vitesse de balayage. Par conséquent, l'effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation du BPA a été étudié. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les courants de pointe d'oxydation ont augmenté progressivement. Le pic de courant de crête augmente linéairement avec la vitesse de balayage dans la plage de 20 à 200 mVs<sup>-1</sup> et peut être exprimé comme suit:

$$I_p = 0,078 v^{1/2} - 0,212 \quad R^2 = 0,9932$$

Ce qui indique que l'oxydation du BPA à l'électrode EPC / MnPc-His est un processus contrôlé en surface, qui peut être utilisé pour pré-concentrer des traces de BPA sur la surface du EPC/ MnPc-His pour une analyse quantitative. Dans ce travail, la vitesse de balayage de 80 mVs<sup>-1</sup> a été choisie pour la suite de travaux.

### 3.4.4. Potentiel et temps d'accumulation

Afin d'évaluer l'influence du potentiel d'accumulation sur la détermination du BPA, les courants de pointe d'oxydation de 2 mM de BPA après 120s d'accumulation sous différents potentiels d'accumulation ont été mesurés par VOC. Le résultat révèle que le pic de courant d'oxydation augmente remarquablement lorsque le potentiel d'accumulation passe de -0,40 à 0,30 V. Cependant, le pic de courant d'oxydation a diminué sous potentiel d'accumulation supérieur à -0,2. Par conséquent, un potentiel d'accumulation de -0,20 V a été choisi comme potentiel d'accumulation optimal pour la détermination du BPA. L'effet du temps d'accumulation sur les courants de pointe d'oxydation du BPA 2 mM a été étudié dans les conditions optimisées décrites ci-dessus. Le courant de pointe d'oxydation a augmenté progressivement avec l'allongement du temps d'accumulation dans la plage de 0 à 120 s. Comme une augmentation évidente du pic de courant d'oxydation a été obtenue de plus en plus de BPA s'est accumulé sur la surface EPC / MnPc-His. Cependant, le courant de pointe d'oxydation a légèrement diminué lorsque le temps d'accumulation était supérieur à 120 s.

## 3.5. Détermination de quelques paramètres électrochimiques de la réaction de l'électrode

### 3.5.1. Nombre de transfert d'électrons (n) et nombre de transfert de protons (m) ; coefficient de transfert de charge $\alpha$

Une relation linéaire entre le potentiel de pointe (E<sub>pa</sub>) et le logarithme népérien de v (lnv) a été observée dans la plage de 20 à 200 mV s<sup>-1</sup>. Par suite, l'équation de régression linéaire a été déterminée comme suit :

$$E_{pa} = 0,025 \ln v + 0,372 ; \quad (R^2 = 0,976).$$

Par ailleurs, pour un procédé d'électrode contrôlé par adsorption et totalement irréversible, selon Laviron E<sub>pa</sub> est défini par l'équation suivante:

$$E_{pa} = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln v \quad (2)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de transfert,  $k^0$  est la constante de vitesse standard de la réaction,  $n$  est le nombre de transfert d'électrons impliqué dans l'étape de détermination de la vitesse,  $v$  est la vitesse de balayage,  $E^0$  est le potentiel redox formel,  $R$  est la constante du gaz,  $T$  est la température absolue et  $F$  est la Constante de Faraday (96485 C/mol). Dans cette équation,  $E_{pa}$  était également corrélé de façon linéaire à  $\ln v$  et la pente correspondante était égale à  $RT/\alpha nF$ , ce qui indique que  $RT/\alpha nF = 0.025$ . Généralement,  $\alpha$  est supposé égal à 0,5 dans un processus d'électrode totalement irréversible [10], donc le nombre de transfert d'électrons ( $n$ ) est d'environ 2. Considérant que le nombre d'électrons et de protons impliqués dans le processus d'oxydation du BPA est égal et comme démontré dans la réponse électrochimique dépendant du pH, l'électro oxydation du BPA à l'EPC/Mn-His est un processus à deux électrons et à deux protons.

### 3.5.2. Coefficient de diffusion; Capacité d'adsorption et Constante de vitesse hétérogène standard

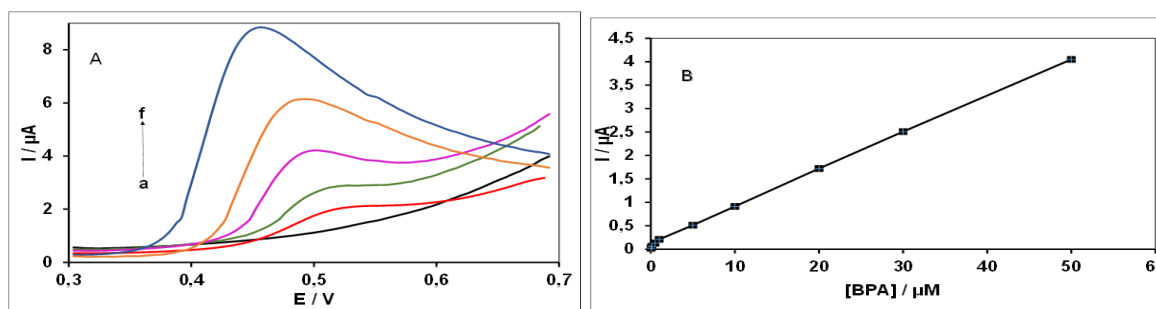
Les expériences de chronocoulométrie ont été réalisées à EPC/MnPc-His dans 0,1 mol/L de PBS (pH 7,2) en l'absence et en présence de 0,5 mM de BPA. Le tracé de  $Q$  obtenu, en fonction de  $t^{1/2}$  montre une relation linéaire après soustraction du fond. La pente est de  $5,59 \times 10^{-5} \text{ C s}^{-1/2}$  et l'ordonnée à l'origine ( $Q_{ads}$ ) est de  $2,7 \times 10^{-6} \text{ C}$ . Comme  $n = 2$ ,  $A = 0,0794 \text{ cm}^2$ , et  $c = 0,05 \text{ mM}$ , le coefficient de diffusion ( $D$ ) est donc calculé comme étant  $4,18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  en se basant sur l'équation (3). La capacité d'adsorption ( $\Gamma$ ) est calculée à  $1,76 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  à l'aide de l'égalité  $Q_{ads} = nFA\Gamma$ , ce qui suggère que le composite MnPc-His présente une bonne capacité d'adsorption du BPA.

$$Q = \frac{2nFA\sqrt{DC}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (3)$$

La constante de vitesse hétérogène standard ( $K_s$ ) pour l'oxydation totalement irréversible du BPA à l'électrode modifiée a été calculée sur la base de l'équation (4).

$$K_s = 2,415 \exp\left(-\frac{0,02F}{RT}\right) D^{1/2} (E_p - E_{p/2})^{-1/2} (v)^{1/2} \quad (4)$$

où  $E_p$  et  $E_{p/2}$  représentent respectivement le potentiel de crête et le potentiel auquel  $I = I_{p/2}$ . Les autres symboles ont leurs significations habituelles. Dans ce travail,  $E_p - E_{p/2} = 56 \text{ mV}$ . Le  $K_s$  du BPA est donc calculé comme étant d'environ  $2,96 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ . Ce bon résultat de la valeur de  $K_s$  obtenu peut être attribué à la capacité de désorption élevée et à la conductivité de MnPc-His. Ces résultats suggèrent que le système EPC/MnPc-His assure un transfert rapide d'électrons à l'interface.



### 3.6. Performances analytiques

#### 3.6.1. Etalonnage et limite de détection

La VOC a été appliquée pour la détermination du BPA à EPC/MnPc-His. La figure 2A montre les Voltammogrammes obtenus à EPC/MnPc-His pour différentes concentrations de BPA à pH 7,2. Le courant de pointe a augmenté linéairement avec l'augmentation de la concentration de BPA (figure 2B), dans la plage de  $2.10^{-8}$  M à  $5.10^{-5}$ M. L'équation de régression correspondante est :

$$I_p(\mu A) = 0,801[BPA](\mu M) + 0,782 \quad (R^2 = 0,9990)$$

La limite de détection est estimée à 4,63 nM ( $S/B = 3$ ).

**Figure 2.** (A) Courbes VOC de EPC/MnPc-His dans une solution de BPA à différentes concentrations de BPA (a) : 0,02  $\mu$ M ; (b) : 0,5  $\mu$ M ; (c) : 1  $\mu$ M ; (d) : 3 (e) : 5  $\mu$ M ; (f) : 10  $\mu$ M ; (g) 20  $\mu$ M ; (h) : 50  $\mu$ M : dans  $Na_2SO_4$  0,1 M à pH 7,2 ; (B) Tracé de courant de pointe en fonction de la concentration du BPA. **Conclusion**

Ce travail a montré qu'il est possible d'utiliser un simple catalyseur biomimétique dans la construction d'un capteur électrochimique pour la détection et le dosage de BPA dans les eaux environnementales. Les comportements électrochimiques du BPA à électrode modifiée est un processus contrôlé par adsorption impliquant deux électrons accompagnés d'un transfert de deux protons. Les pics de courant d'oxydation augmentent linéairement avec la concentration de BPA dans une large plage et la limite de détection est très basse. La MnPc-His/EPC construite a non seulement montré une forte activité catalytique vis-à-vis du BPA, mais a également montré des performances analytiques appréciables, permettant une détermination satisfaisante du bisphénol A dans les eaux environnementales

#### Références

- [1] Ruth Rodriguez, Elianna Castillo, Diana Sinuco, "Validation of an HPLC Method for Determination of Bisphenol-A Migration from Baby Feeding Bottles", *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2019, Article ID 1989042, 6 pages, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/1989042>
- [2] Balabanič D, Filipic M, Klemenčič A. Activité génotoxique des perturbateurs endocriniens couramment présents dans les effluents des papeteries *Science de l'environnement total* (2021) 148489
- [3] N. Dreolin, M. Aznar, S. Moret, and C. Nerin, "Development and validation of a LC-MS/MS method for the analysis of bisphenol A in polyethylene terephthalate," *Food Chemistry*, vol. 274, pp. 246–253, 2019
- [4] Hassani, S., Maqbool, F., Salek-Maghsoudi, A., Rahmani, S., Shadboorestan, A., Nili-Ahmadabadi, A., et al. (2018b). Alteration of hepatocellular antioxidant gene expression pattern and biomarkers of oxidative damage in diazinon-induced acute toxicity in Wistar rat: a time-course mechanistic study. *EXCLI J.* 17:57.
- [5] Livia Alexandra Dinu Gugoasa 2020 *J. Electrochem. Soc.* **167** 037506
- [6] F. Ianesco, C. A. de Lima, C. Antoniazzi, E. R. Santana, J. V. Piovesan, A. Spinelli, A. Galli and E. Guimarães de Castro, *Electroanalysis*, 2018, 30, 1946–1955.
- [7] Livia Alexandra Dinu Gugoasa et al 2021 *J. Electrochem. Soc.* **168** 067523
- [8] Y. Zhang, L. Wang, D. Lu, X. Shi, C. Wang, X. Duan, Sensitive determination of bisphenol A base on arginine functionalized nanocomposite graphene film, *Electrochim. Acta* 80 (2012) 77–83.
- [9] F. Wang, J. Yang, K. Wu, Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol A, *Anal. Chim. Acta* 638 (2009) 23–28
- [10] Zhao Y., Hao C., Dang Y. et Chen S. 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** H962

## Adsorption du diuron en solution aqueuse par du charbon actif issu d'épluchure de manioc

Koffi Akissi Lydie Chantal<sup>1\*</sup>, Akesse Djamatché Paul Valéry<sup>1</sup>, Kouakou konan Séraphin<sup>1</sup>, Kouadio léonce David<sup>1</sup>, Dibi Brou<sup>1</sup>, YAO K. Benjamin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Laboratoire de Procédés Industriels, de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

\* koffichantal03@hotmail.fr

### Résumé

Les pesticides sont choisis en fonction de propriétés toxiques avec les plantes, insectes ou rongeurs indésirables. Cependant leur toxicité les rend potentiellement dangereux pour les humains. Ainsi, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre pour traiter les eaux polluées de façon efficace. Aussi, la valorisation de la biomasse, issue de déchets agricoles suscite un intérêt croissant car ces déchets sont disponibles et bon marché. L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption diuron par un charbon actif préparé avec les épluchures de manioc. La biomasse a été activée chimiquement à l'acide ortho-phosphorique 10 % pendant 24 heures ensuite carbonisée à 450 °C pendant 3 heures. La solution de diuron est mise en contact avec une masse de charbon actif puis agité à 300 rpm au temps de contact fixé. Les tests d'adsorption ont révélé que le temps d'équilibre est de 40 min, la quantité maximale de diuron adsorbée est de 809,09 mg/g à 30 °C. Cette étude a montré que ce matériau peu coûteux peut être utilisé pour éliminer le diuron dans une solution aqueuse. La suite de ce travail est de comparer et juger l'efficacité du charbon actif préparé avec du charbon actif commercial.

**Mots clés :** Pesticide, Adsorption, Charbon actif, Diuron

### Diuron adsorption in aqueous solution by activated carbon from cassava peelings

#### Abstract

Pesticides are chosen for their toxic properties with undesirable plants, insects or rodents. However, their toxicity makes them potentially dangerous for humans. Thus, much research has been implemented to treat polluted water effectively. Also, the recovery of biomass from agricultural waste is attracting growing interest because this waste is available and inexpensive. The objective of this work is to study diuron adsorption by an activated carbon prepared with cassava peelings. The biomass was chemically activated with 10% ortho-phosphoric acid for 24 hours and then carbonized at 450°C for 3 hours. Diuron solution was contacted with a mass of activated carbon and then stirred at 300 rpm at the set contact time. Adsorption tests revealed that the equilibrium time is 40 min and the maximum amount of diuron adsorbed is 809.09 mg/g at 30°C. This study showed that this inexpensive material can be used to remove diuron from an aqueous solution. The next step of this work is to compare and judge the efficiency of the prepared activated carbon with commercial activated carbon.

**Keywords:** Pesticide, Adsorption, Activated carbon, Diuron

#### 1. Introduction

Les pesticides servant à tuer les ravageurs sont choisis en fonction de propriétés toxiques qui les rendent efficaces pour empoisonner les plantes, insectes ou rongeurs indésirables. Ces mêmes propriétés les rendent potentiellement dangereux pour les humains, puisque notre corps partage bon nombre de réactions chimiques avec d'autres organismes naturels [1]. Le diuron est un herbicide utilisé dans le monde entier, fréquemment détecté dans les eaux de surface et largement dispersé dans les bassins versants [2].

En général, les procédés de traitement conventionnels sont inefficaces pour éliminer les résidus de pesticides des eaux usées contaminées par ceux-ci [3]. L'adsorption avec du charbon actif a été largement étudiée et est considéré comme l'une des méthodes les plus importantes pour éliminer ces polluants [4, 5]. Récemment, on a noté l'intérêt croissant de la recherche pour la production de charbon actif à base des sous-produits agricoles. Ces adsorbants à faible coût dérivés des déchets agricoles ont démontré des capacités exceptionnelles pour l'élimination des polluants des eaux usées [6].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont l'objectif est d'étudier la possibilité d'éliminer le diuron en solution aqueuse avec du charbon actif préparé à partir d'épluchures de manioc. Les données

d'équilibre et de cinétique du processus d'adsorption ont ensuite été étudiées pour comprendre le mécanisme d'adsorption du diuron sur le charbon actif préparé.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. La solution de diuron

Le diuron est un herbicide de la famille des phénylamines et appartenant au groupe des urées substituées. Il est utilisé comme dés herbant pour tuer les mauvaises herbes et persistantes à feuilles larges. 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée.

1 L d'une solution mère de 1000 mg/L de diuron a été préparée dans de l'eau distillée. Les solutions expérimentales ont été préparées en diluant un volume défini de la solution mère pour obtenir la concentration souhaitée.

### 2.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Les épluchures de manioc utilisées dans cette étude comme précurseur ont été obtenues localement. Elles ont été lavées plusieurs fois à l'eau distillée et séchées à 70° C pendant 48 heures puis broyées. La poudre obtenue a subi des tamisages successifs afin de ne retenir que celles dont les diamètres sont compris entre 0,2 et 0,5 mm.

Le charbon actif est obtenu par activation chimique de la poudre issue des épluchures de manioc. Celle-ci est Imprégnée dans une solution d'acide ortho-phosphorique (10%) pendant 24 heures. Après imprégnation le mélange obtenu est filtré et placé dans une étuve (de type Memmert) à 105°C pendant 24 heures. Après refroidissement, la biomasse est mise dans un four à moufle (Nabertherm, 30-3000°C) à haute température dont la température évolue de façon croissante jusqu'à 450°C pendant 3 heures. A la fin de la carbonisation le carbonisât est refroidis dans un dessiccateur pendant 30 minutes; il est ensuite lavés abondement à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit égale à 6 puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h.

La caractérisation du charbon actif a été réalisée par différentes analyses pour déterminer le taux de cendre, la surface spécifique, les indices d'iode et de bleu de méthylène.

### 2.3. Essais d'adsorption

La solution de diuron est mise en contact avec une masse donnée d'adsorbant puis agité (300 rpm) à l'aide d'un agitateur au temps de contact fixé. La suspension est filtrée et le filtrat est analysé pour déterminer les concentrations résiduelles à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Visible (modèles UV 5600). La quantité de diuron adsorbée au temps t est exprimé par l'équation 1 :

$$q_t = (C_o - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$C_o$  est la concentration initiale de diuron (mg/L),  $C_t$  sa concentration résiduelle à l'instant t (mg/L), V le Volume de la solution (L) et m la masse de charbon actif (g)

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Caractérisation du charbon actif



Le tableau I présente les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé

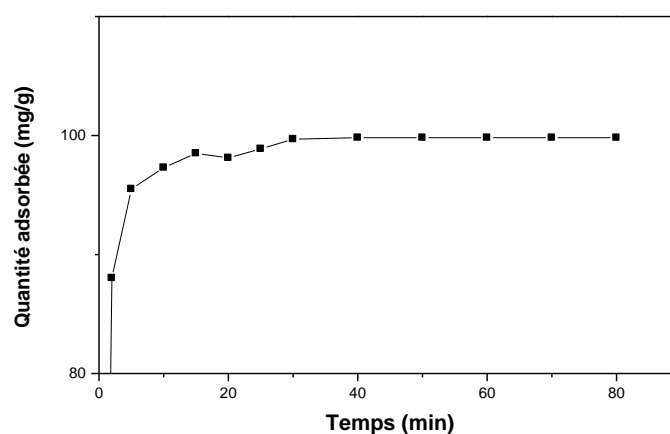
**Tableau I :** Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé

Caractéristiques	Description
Taux de cendre (%)	4%
Taux d'humidité	12 %
Indice d'iode (mg/g)	1348,18
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	331,16
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	621,75

Selon Mamane *et al* [7], la valeur maximale de teneur en cendres tolérée pour le charbon actif est de 15 %. Dans le cas de cette étude, la valeur obtenue 4%. est bien en dessous de cette valeur. La faible valeur de l'indice de bleu de méthylène (331 mg/g) par rapport à l'indice d'iode (1348,18 mg/g) démontre que ce charbon actif est bien indiqué pour l'adsorption de petites particules et pourrait alors être considéré comme microporeux. Selon le tableau 1, la surface spécifique du charbons actif est de 621,75 m<sup>2</sup>/g. Cette valeur rentre l'intervalle recommandée pour un bon charbons actifs selon Wandembruck et al.[8].

### 3.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du diuron par le charbon actif a été étudiée afin de déterminer le temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont montrés par la figures 1



**Figure 1 :** Effet du temps de contact sur la quantité de diuron adsorbée par le charbon actif

Les résultats révèlent que l'adsorption du diuron est rapide les 5 premières minutes de contact, et ralentie à l'approche de l'équilibre. L'adsorption rapide du diuron durant les premières minutes de contact pourrait s'expliquer par l'occupation rapide et importante des nombreux sites disponibles [9]. La phase d'adsorption lente est due au fait que les sites sont de moins en moins disponibles. Il en résulte alors d'une diffusion des adsorbats vers les sites les moins accessibles ralentissant ainsi la vitesse d'adsorption.

### 3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption du diuron s'effectue par application de deux modèles qui sont : le modèle de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

L'équation du modèle du pseudo-premier ordre s'exprime généralement comme suit [10] :

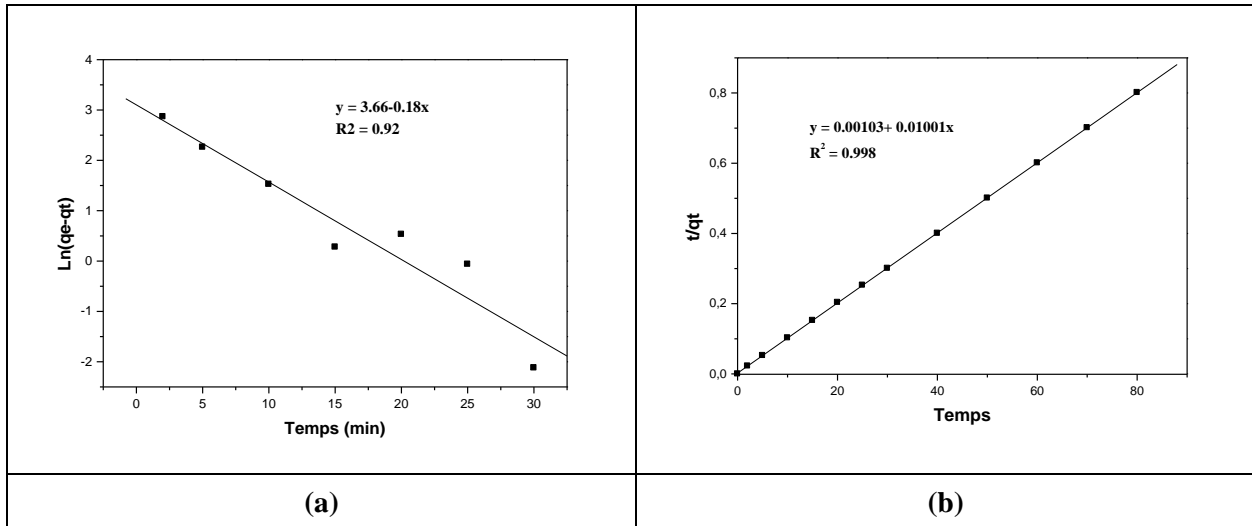
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Celui du modèle pseudo-second ordre s'exprime [11] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Où  $q_e$  est la quantité de diuron adsorbé à l'équilibre ;  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse .

Les résultats de la modélisation de la cinétique sont illustrés par la Figure 2.



**Figure 2** : Représentation lineaire des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-second ordre (b) de l'adsorption du diuron par le charbon actif.

Les différents paramètres des représentations graphiques des équations de pseudo-premier et du pseudo-second ordre sont résumés dans le tableau II.

**Tableau II** : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre de l'adsorption du diuron par le charbon actif.

	Pseudo 1er order			Pseudo 2nd order			
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e,cal}$	$k_2$	$R^2$
	(mg/g)	(mg/g)	(1/min)		(mg/g)	(mg/g.min)	
	99,82	39.07	0.186	0.921	99.88	0.102	0.998

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre simule mieux l'adsorption du diuron par rapport au modèle du pseudo-premier ordre. La valeur des coefficients de corrélation  $R^2$  était supérieure à 0,99 donc proche de 1 ; aussi les valeurs de ( $q_{e,cal}$ ) calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre se rapprochent de la valeur expérimentale ( $q_{e,exp}$ ), indiquant l'applicabilité de ce modèle à l'adsorption du diuron par le charbon actif.

### 3.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption permet de décrire la répartition de l'herbicide entre la phase solide et la solution à une certaine température lorsque l'équilibre a été atteint. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués pour simuler les données d'équilibre pour différentes températures. L'isotherme de Langmuir est généralement appliquée à l'adsorption monocouche sur des surfaces homogènes avec un nombre fini de sites d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Langmuir peut être exprimée par l'équation (4) [12].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{k_L \times q_{max}} \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

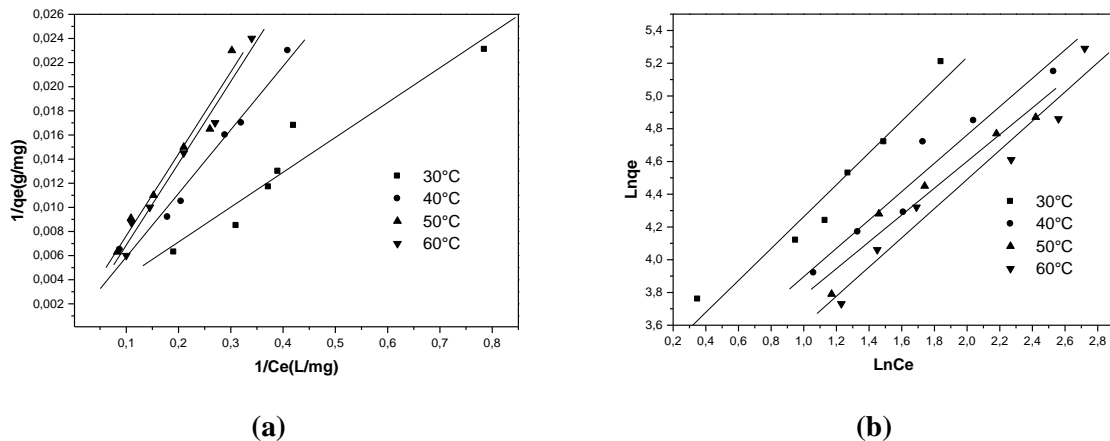
$q_{max}$  et  $k_L$  sont les constantes de Langmuir.

L'isotherme de Freundlich suppose une adsorption multicouche sur une surface hétérogène. La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être exprimée comme suit [13] :

$$\ln q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

$k_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich,

La Figure 3 ci-dessous montre les tracés de l'isotherme de Langmuir (a) et Freundlich (b) linéarisé pour l'adsorption du diuron à différentes températures.



**Figure 3 :** Représentation linéaire du modèle de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du diuron sur le charbon actif.

Les différentes valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du diuron sur le charbon actif sont résumées dans le tableau III.

**Tableau III :** Valeurs des constantes des modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du diuron sur le charbon actif.

T (°C)	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	qm (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$K_F$ (mg/g)(mg/L) <sup>1/n</sup>	1/n	$R^2$
30	809.09	0.037	0.956	0.213	28.76	0.897	0.940
40	758.28	0.025	0.989	0.286	21.18	0.885	0.970
50	746.23	0.022	0.979	0.312	19.11	0.869	0.971
60	714.28	0.020	0.989	0.333	17.24	0.796	0.975

D'après les résultats du tableau 3, les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) donnés par le modèle de Langmuir sont supérieurs à ceux donnés par le modèle de Freundlich, ce qui traduit le fait que l'isotherme de Langmuir décrit mieux les données expérimentales d'équilibre à différentes températures. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'adsorption correspond à une monocouche saturée de molécules de soluté sur la surface du charbon sans interaction latérale entre les molécules adsorbées [14]. Avec l'augmentation de la température de 30 °C à 60 °C, la capacité maximale à l'équilibre du charbon actif diminue de 809,09 mg/g à 714,28 mg/g ; ce qui implique que le processus d'adsorption est exothermique et favorisé à des températures plus basses. Les valeurs de  $R_L$  étaient comprises entre 0,213 et 0,333 indiquant que l'adsorption était favorable. Les valeurs de  $1/n$  ( $0,1 < 1/n < 1$ ) indiquent une adsorption favorable dans des conditions expérimentales et impliquent que le processus d'adsorption est la chimisorption [15]

#### 4. Conclusion

Dans cette étude, du charbon actif préparé à partir de pelures de manioc avec de l'acide ortho-phosphorique comme agent d'activation a été utilisé pour éliminer le diuron en solution aqueuse. La surface spécifique du charbon préparé est 621,45 m<sup>2</sup>/g. L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le temps d'équilibre de 40 minutes et que le processus obéit au modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les données d'équilibre simulées avec les modèles de Langmuir et Freundlich ont montré que les meilleures simulations sont obtenues avec les isothermes de Langmuir avec la capacité maximale d'adsorption de 809,09 mg/g à 30°C.

#### 5. Bibliographie

- [1]. Salman J. M. et Al-Saad K. *Int. J. Chem. Sci.* (2012) 10 (2) ; 731-740.
- [2]. Catalkaya E. C. et Kargi F. *J. of Env. Eng.* (2008) 134; 1006–1013.
- [3]. Lopez-Ramon M. V., Fontecha-Camara M. A., Alvarez-Merino M. A. et Moreno-Castilla C., *Water Research* (2007) 41 (13); 2865-2870.
- [4]. Salman J. M., et Hameed B. H., *J. of Hazard. Mater.* (2010) 176; 814–819.
- [5]. Aminu I., et Sulaiman M. S. *American. J. of Env. Eng.* (2019) 9(1); 1-7.
- [6]. Ndjientcheu Yossa L. M., Ouiminga S. K., Sidibe S. S, et Ouedraogo I. W. K. *Scient. African* (2020) 9 ; e00476.
- [7]. Mamane O. S., Zanguina A., Daou I., et Natadou I. *J.de la soc. Ouest-africaine de chim.* (2016) 41 59-67.
- [8]. Wandembruck M. T., Baptista A. T. A., Vieira A. M., Mantovani D., Honorio J. F., Vieira M. F., et Bergamasco R. *Engevista*, (2018) 20 (5) ; 732-746.
- [9]. Fayoud N., Alami Y.S., Tahiri S. et Albizane A. *J. Mater. Environ. Sci*, (2015) 6 (11); 3295-3306.
- [10]. Wang S., et Li H. *J. Hazard Mater* (2005) 126 (1); 71–77.
- [11]. Ho Y. S. et McKay G. *Water Research*, (2000) 34; 735–742.
- [12]. Langmuir I., *J. of Amer. Chem.Soc.* (1918) 40; 1361–1403.
- [13]. Freundlich H., *J. of Phys. Chem*, (1906) 57; 384-470.
- [14] Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L. *J of Hazard. Mater.* (2009) 163; 121–126.
- [15] Kouakou Y. U., Essy K. F., Dembélé A., Brou Y.S., Ello S.A., Gouli B. I. M. and Trokourey A. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* (2017) 31(3); 397-409.

# Qualité d'eau de consommation des sources d'approvisionnement des populations de Zantiguila, Korokoro, Wolodo et Markakoungo dans la commune de Zan COULIBALY

Drissa DIALLO<sup>1\*</sup> ; Amadou MAIGA<sup>2</sup> ; Zoumana TRAORE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ecole Normale Supérieure de Bamako (ENSUP) B.P : 241

<sup>2</sup>Faculté des Sciences et Techniques/Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako, Mali BP : E 3206, Mali

<sup>3</sup>Centre de recherche et de formation pour l'industrie textile (CERFITEX) - Ségou, Mali B.P :323

Université des sciences, des techniques et des technologies de Bamako (USTTB) – Mali

(drissadiallo112@gmail.com)

## Résumé :

Dans cette communication, il est question de la qualité de l'eau consommée par les populations de Zantiguila, Korokoro, Wolodo et Markakoungo dans la commune de Zan COULIBALY. Elle traite spécifiquement la détermination des paramètres liés aux critères de potabilité de l'eau de consommation. Ces critères sont déterminés à partir des paramètres physico-chimiques notamment : le potentiel d'hydrogène (Ph), la turbidité, la dureté totale (TH), le titre alcalimétrie complète (TAC), l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), le nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), le nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), le phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), le sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), le chlore (Cl<sup>-</sup>) et le fer (Fe<sup>2+</sup>). Les paramètres microbiologiques notamment : les coliformes totaux et les streptocoques fécaux sont aussi pris en compte. Vingt (20) échantillons d'eau des sources d'approvisionnements dans ces localités ont été analysés dans le laboratoire de Chimie et de microbiologie du centre de recherche et de formation pour l'industrie textile (CERFITEX) de Ségou. Les résultats de ces analyses comparés aux normes nationales et internationales ont montré que ces eaux ne présentent aucun danger par rapport à ces paramètres. Quant aux paramètres microbiologiques, seuls six échantillons sur vingt sont propres à la consommation humaine.

**Mots clés :** Qualité d'eau ; paramètres physico-chimiques ; paramètres microbiologiques

## Abstract:

### Quality of drinking water from sources supplying the populations of Zantiguila, Korokoro, Wolodo and Markakoungo in the commune of Zan COULIBALY

In this communication, it is about the quality of the water consumed by the populations of Zantiguila, Korokoro, Wolodo and Markakoungo in the commune of Zan COULIBALY. It specifically deals with the determination of parameters related to drinking water drinking criteria. These criteria are determined from physico-chemical parameters including: hydrogen potential (Ph), turbidity, total hardness (TH), full alkalimetry titer (TAC), ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), chlorine (Cl<sup>-</sup>) and iron (Fe<sup>2+</sup>). Microbiological parameters including: total coliforms and faecal streptococci are also taken into account. Twenty (20) water samples from supply sources in these localities were analyzed in the Chemistry and Microbiology Laboratory of the Research and Training Center for the Textile Industry (CERFITEX) in Ségou. The results of these analyzes compared to national and international standards have shown that these waters present no danger in relation to these parameters. As for the microbiological parameters, only six samples out of twenty are suitable for human consumption.

**Keywords :** Water quality; physico-chemical parameters; microbiological parameters

**1. Introduction :** L'eau est une ressource aussi précieuse que vitale. Une attention toute particulière doit être apportée à l'eau issue de puisage privé, qu'il s'agisse d'un puits traditionnel ou d'un forage. Destinée à la consommation humaine, l'eau doit être de bonne qualité et respecter des normes de potabilité afin de protéger la santé [1][2]. Une *eau potable* est une eau douce chimiquement et biologiquement saine, conforme pour un usage lié à la consommation humaine pour éviter toute maladie. Les normes appliquées à une telle eau ne devraient pas être inférieures à celles proposées dans la dernière édition de "Normes internationales pour l'eau potable" publiée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) [2][3].

Bien que l'eau de puits ait une apparence claire et limpide et ne véhicule aucune odeur ou saveur particulière, elle peut contenir des éléments pathogènes néfastes pour la santé : bactéries, virus, protozoaires ou autres nitrates.

Certains travaux de recherches ont été réalisés sur la qualité des eaux souterraines concluent que les pollutions de ces eaux souterraines proviendraient d'une origine géologique et anthropique, notamment d'infiltration des eaux usées et l'utilisation des engrais chimiques en agriculture[4]. D'autres études ont révélées que la pollution des eaux souterraine est liée à la présence des fosses septiques, à l'absence du traitement, au manque du réseau d'assainissement et au non-respect des conditions d'hygiène publique[4].

En Afrique subsaharienne plus de 40 % des personnes n'ont pas accès à eau potable améliorée[5].

Au Mali en 2004, trois millions de personnes de la population rurale n'avaient pas accès suffisant à l'eau potable. Il a été estimé au Mali que 38% des ménages utilisent l'eau provenant des puits publics à ciel ouvert. Cette proportion est de 14% pour les puits individuels, non protégés [5].

La population de la commune de Zan COULIBALY à l'instar des autres communes rurales du Mali a généralement les puits et forages comme sources d'approvisionnements en eau de consommation dont la potabilité est fortement mise en question.

Face à ce problème, nous avons fixé comme Objectif général de cette étude : la détermination des paramètres physico-chimiques et microbiologiques des eaux de consommation des sources d'approvisionnements de trois villages de la commune de Zan COULIBALY.

## 2. Matériels et Méthodes :

### Présentation de la zone d'étude :

La commune rurale de Zan COULIBALY est située dans la région de Dioïla. Elle est limitée :

Au nord par la commune de Méguétan (cercle de Koulikoro),

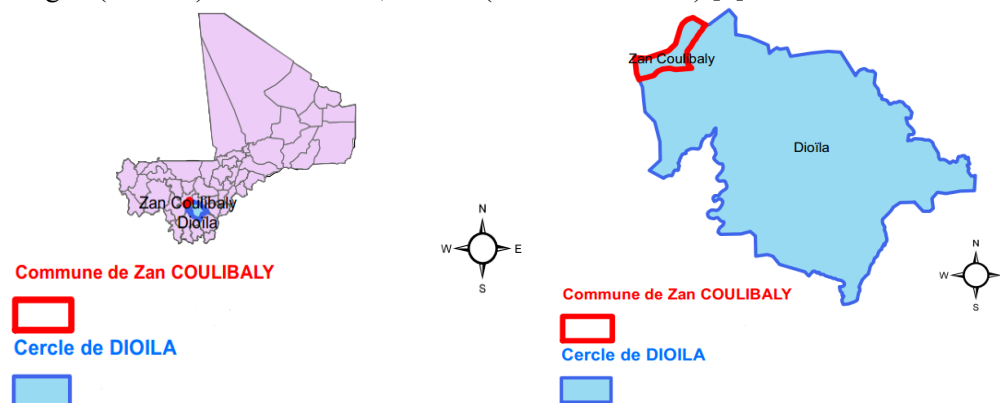
Au nord-est par celle de Dinandougou (cercle de koulikoro),

Au sud par celle de Diouman,

À l'est par celle de Benko,

Et à l'ouest par la commune de Baguinéda (cercle de Kati).

La commune de Zan COULIBALY couvre une superficie de 387 km<sup>2</sup>. Son relief est peu accidenté. L'extrême nord, le nord-ouest et l'ouest sont occupés par les glacis d'épandage, et le reste de la commune par les glacis d'accumulation et des bas-fonds. La commune est très peu arrosée par les cours d'eau. Son hydrographie se résume à deux importants marigots qui arrosent les villages de Kodiani, de Dogon (au nord) et N'Golobala, Fadiola( à l'extrême nord) [6].





### Echantillonnage :

Le choix des puits à prélever a été fixé lors d'une l'enquête préliminaire. La fréquence d'utilisation des puits par les populations, le non tarissement des puits ont été entre autres les critères qui nous ont guidés dans le choix des puits. Au total, vingt (16) puits et quatre (4) forages ont été échantillonnés pour caractériser les paramètres physico-chimiques et microbiologiques, à raison de quatre (4) puits et un (1) forage par village à savoir Zantiguila, Korokoro, Wolodo et Markakounko.

Les échantillons d'eaux de puits et de forages ont été recueillis dans les échantillonneurs plastiques, préalablement lavées. Chaque échantillonneur est rincé trois (3) fois avec l'eau à prélever, puis rempli à refus et fermé hermétiquement.

### Méthodes d'analyses :

Les paramètres physico-chimiques et microbiologiques ont été déterminés selon le Protocole d'analyse des eaux du laboratoire.

#### Potentiel Hydrogène (Ph) :

La méthode est basée sur l'utilisation d'un pH-mètre. Le matériel de mesure du pH se compose de : Un pH mètre WTW 340i équipé d'une électrode combinée ; Un thermomètre intégré ; Un agitateur magnétique..[7]

#### Turbidité :

La méthode consiste en la détermination du rapport de turbidité par un signal de dispersion de lumière néphélométrique par rapport à un signal de diffusion de lumière transmise en fonction d'une gamme étalon constituée de solutions de formazine. Appareillage est composé de :

Turbidimètre HACH 2100Q is ;

Cuvette d'évaluation de la transparence constituée de verre incolore de 10 mL de volume.[7][8]

#### Titre alcalimétrique complet (tac)

C'est la détermination des volumes successifs d'acide fort en solution diluée, nécessaire pour neutraliser aux niveaux de pH = 8.3 et 4.5, le volume d'eau à analyser.

#### Dureté totale

Le principe est un titrage molaire complexométrique avec l'EDTA, des ions  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$  à pH10. L'indicateur coloré, le noir Eriochrome T (pour  $Mg^{++}$ ) ou patton reager (pour  $Ca^{++}$ ) qui donne une couleur rouge foncée est utilisé comme indicateur de virage au bleu clair.[7][9]

#### Dosage des ions chlorures : $Cl^-$

La réaction des ions chlorure avec des ions argent ( $AgNO_3$ ) forme du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement. Le chromate de potassium (ou le bichromate) est utilisé comme indicateur de virage au rouge ( $Ag_2CrO_4$ ).

#### Détermination des ions sulfates : $SO_4^{2-}$

La précipitation des ions sulfates à l'état de sulfate de baryum en présence de chlorure de baryum, permet de déterminer les ions sulfates se trouvant dans l'eau.

#### Détermination des ions nitrites : $NO_2^-$

Les nitrites sont dosés par spectrophotométrie à 435 nm, par la méthode de ZAMBELI. L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (= réactif de

Parameters physiques				
Puits	Ph	Turbidité (NTU)	Dureté totale (mg/L)	TAC (mg/L)
ZP1	6,92	2,86	280	320
ZP2	7,05	12,8	128	400
ZP3	7,26	7,57	60	320
ZP4	6,67	1,07	76	320
ZF	8,04	1,45	148	680
KP1	6,75	17	36	360
KP2	6,32	1,15	36	400
KP3	6,09	0,74	32	400
KP4	6,46	1,51	44	400
KF	7,64	0,92	136	400
WP1	6,04	2,82	36	400
WP2	5,48	1,96	48	440
WP3	5,78	1,41	44	400
WP4	5,94	3,17	44	320
WF	5,58	0,86	64	240
MP1	6,6	12,3	388	360
MP2	7,11	3,44	392	320
MP3	6,34	1,11	24	400
MP4	7,39	2,36	72	320
MF	7,61	1,85	44	520

ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites. Appareillage : Spectrophotomètre UV Visible.[7]

#### Détermination des ions nitrates : $\text{NO}_3^-$

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique.

Appareillage : Spectrophotomètre UV Visible.[7][9]

#### Détermination des ions ammoniums : $\text{NH}_4^+$

Le réactif de NESSLER (iodo-mercure de potassium alcalin) en présence d'ammoniaque est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ).

Appareillage : Spectrophotomètre UV Visible.

#### Détermination des ions phosphates : $\text{PO}_4^{3-}$

Les ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe réduction par l'acide ascorbique.

phosphomolybdique de couleur bleue, après Appareillage : Spectrophotomètre UV Visible.[7][9]

#### Détermination du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ )

L'addition d'une solution de phénanthroline 1.10 à une prise d'essai après réduction des formes  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  par du chlorhydrate d'hydroxylamine, donne un complexe rouge-orange en milieu tamponné par l'acétate d'ammonium. Appareillage : Spectrophotomètre UV Visible.

#### Sodium et potassium :

Les concentrations en ions sodium [ $\text{Na}^+$ ] et ions potassium : [ $\text{K}^+$ ] ont été déterminé à partir du spectromètre à flamme.

#### Recherche et dénombrement des coliformes/E. Coli, Entérocoques intestinaux, par la méthode filtration sur membrane

Cette technique consiste à filtrer sur des membranes montées dans un appareil à filtration (rampe à filtration), une quantité d'eau à analyse, puis à appliquer ces membranes sur des milieux sélectifs, coulés en boîtes de pétri de 55mm de diamètre. Après incubation, les colonies développées seront dénombrées et éventuellement prélevées pour être confirmées ou étudiées.[7][10]

### 3. Interprétation des résultats :

#### Le potentiel d'hydrogène (Ph) :

Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité ; à pH 7 une eau est dite neutre, à un pH inférieur à 7 une eau dite acide et à un pH supérieur à 7, elle est dite basique. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS ne fixe pas de valeur mais précise qu'un faible pH peut poser des problèmes de corrosion et un pH élevé entraîner des problèmes de goût et de consommation accrue de savon ; elle recommande un pH inférieur à 8 pour une bonne désinfection par le chlore.[9][11]



En ce qui concerne les échantillons étudiés, les valeurs de pH trouvées varient entre 5,48 et 8,04. Ces valeurs ne dépassent pas les normes de qualité de potabilité.

**La turbidité :**

La turbidité mesure la présence de matières en suspension dans l'eau. En général, ces matières sont de toutes petites particules telles que des débris de roche ou des micro-organismes. Ce sont ces particules qui confèrent à l'eau un caractère plus ou moins trouble : un aspect très trouble voire opaque signifie que la turbidité de l'eau est très élevée. Généralement sans danger pour la santé, la turbidité de l'eau doit être contrôlée pour des questions de confort de consommation de l'eau. Elle s'exprime en Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN), en anglais : Nephelometric Turbidity Unit (NTU). Les normes concernant la turbidité de l'eau potable sont assez différentes et variables. L'OMS recommande comme valeur limite 5 unités NTU. Tous les échantillons ont une valeur inférieure à 5 NTU ; excepté les échantillons Zp2 ; Zp3 ; KP1 et MP1 qui ont enregistré respectivement les valeurs 12,8 ; 7,57 ; 17 et 12,3 NTU.

**La dureté totale :**

La dureté a un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et correspond à la teneur en calcium et en magnésium. Par contre, les eaux en provenance de terrains cristallins, métamorphiques ou schisteux auront des duretés très faibles.[2]

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS ne recommande pas de valeur mais indique qu'une dureté élevée peut provoquer la formation de dépôts tandis qu'une faible dureté peut engendrer des problèmes de corrosion.[12]

Les résultats concernant les mesures de la dureté totale varient entre 24 et 392 mg/L. Ce qui montre que toutes les valeurs de ce paramètre sont conformes aux normes qui exigent une concentration maximale admissible de 500mg/l.[13]

**Le titre alcalimétrie complète (TAC) :**

Le TAC (titre alcalimétrique complet) est la grandeur utilisée pour mesurer le taux d'hydroxydes, de carbonates et de bicarbonates d'une eau. Il correspond à la neutralisation de la totalité des espèces carboniques. C'est une mesure globale évaluant en bloc les carbonates et bicarbonate alcalins et alcalino-terreux éventuellement, borates, silicates phosphates alcalins.[14]

Dans l'eau destinée à la consommation humaine, la quantité maximale admise est de 500mg/L.

Les résultats montrent que tous les échantillons respectent la norme ; exceptés les échantillons ZF et MF qui ont enregistré respectivement 680 mg/L et 520 mg/L

#### Paramètres chimiques

Puits	Ammoniac (mg/L)	Nitrite (mg/L)	Nitrate (mg/L)	Phosphaste (mg/L)	Sulfate (mg/L)	Sodium (mg/L)	Fer (mg/L)	Potassium (mg/L)	Chlore (mg/L)
ZP1	0,12	-0,06	13,89	0,17	13,02	53,33	0,03	10,00	110,05
ZP2	0,13	-0,10	10,82	0,00	2,52	20,00	0,00	10,00	40,83
ZP3	0,05	-0,10	12,62	0,07	1,18	21,67	0,00	9,00	35,50
ZP4	0,04	-0,09	1,98	0,00	2,18	18,33	0,00	7,00	19,53
ZF	0,15	-0,13	2,89	0,00	1,35	18,33	0,00	10,00	14,20
KP1	0,14	-0,06	7,21	0,14	2,35	18,33	0,03	10,00	31,95
KP2	0,03	-0,06	12,62	0,10	1,85	16,67	0,03	9,00	42,60
KP3	0,05	-0,10	11,72	0,00	1,18	18,33	0,04	10,00	49,70
KP4	0,05	-0,11	11,54	0,10	7,68	21,67	0,00	12,00	39,05
KF	0,05	-0,13	15,33	0,18	0,68	18,33	0,00	10,00	23,08
WP1	0,14	-0,13	7,39	0,00	0,52	18,33	0,25	11,00	31,95
WP2	0,09	-0,15	6,31	0,06	0,68	15,00	0,00	8,00	157,98
WP3	0,12	-0,13	3,25	0,00	0,18	15,00	0,00	7,00	58,58
WP4	0,09	-0,13	8,66	0,00	1,02	20,00	0,03	10,00	26,63
WF	0,10	-0,15	12,26	0,06	-1,65	26,67	0,00	14,00	33,73
MP1	0,23	-0,12	15,87	0,00	4,68	25,00	0,00	10,00	106,50
MP2	0,23	-0,15	15,69	0,07	1,85	36,67	0,00	17,00	108,28
MP3	0,41	-0,13	12,62	0,00	-0,82	25,00	0,03	12,00	51,48
MP4	0,19	-0,12	11,72	0,20	-0,98	15,00	0,02	8,00	24,85
MF	0,21	-0,13	1,98	0,00	-0,65	25,00	0,00	12,00	15,98

#### L'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) :

En général, l'ammonium se forme sous l'effet de la décomposition naturelle des matières organiques. La présence d'ammonium est souvent liée à celle du nitrate et du nitrite. Dans l'eau, il peut apparaître à cause de déchets issus d'activités agricoles, industrielles ou domestiques.[12][2]

L'ammonium n'est pas néfaste pour la santé, à condition que son absorption via l'eau de boisson ne dépasse pas les 0,5 mg/l réglementaires. Les résultats montrent qu'aucun échantillon ne dépasse la valeur réglementaire ; avec les valeurs oscillant entre 0,03 et 0,41 mg/L.

#### Le nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) :

Le nitrite fait partie de la composition naturelle des sols, des eaux et des végétaux. Cependant, sa concentration y est très faible. Dans le corps humain, le nitrite résulte notamment de la transformation du nitrate dans l'estomac.

Dans l'eau destinée à la consommation humaine, une quantité de nitrite supérieure à la norme légale maximale de 0,10 mg/l peut s'avérer nocive pour la santé.[2]

Les résultats de ce paramètre montrent que les valeurs obtenues sont toutes négatives, donc inférieures à la valeur maximale admise.

#### Le nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) :

Le nitrate existe dans notre alimentation quotidienne (par exemple, dans certains fruits et légumes). Il est également présent dans les engrais utilisés pour l'agriculture. L'épandage excessif d'engrais sur les sols agricoles engendre le risque d'une concentration trop élevée de nitrate dans l'eau. C'est pourquoi l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé la concentration maximale de nitrate dans l'eau à 50 mg/l.[2]

Des teneurs inférieures ou égales à cette norme ne présentent aucun danger, y compris pour les femmes enceintes et pour les nourrissons.

Les résultats de ce paramètre varient entre 1,98 et 15,87 mg/L. Ils sont donc tous inférieurs à la valeur maximale admise.

#### **Le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) :**

Les phosphates font partie des anions facilement fixés par le sol ; leur présence naturelle dans les eaux est liée aux caractéristiques des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique. Des teneurs supérieures à 0,5 mg/L doivent constituer un indice de pollution.[2]

Dans les eaux de puits, la présence de phosphates peut avoir pour origine une infiltration en provenance de fosses d'aisance ou de dépôts de fumier (purin).[9]

Les résultats des échantillons oscillent entre 0 et 0,2mg/L ; donc inférieurs à la valeur admise.

#### **Le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) :**

Le sulfate est un composé naturel qui correspond à la présence de soufre dans l'eau. S'il est consommé à trop fortes doses (plus de 1000 milligrammes par litre), le sulfate peut avoir un effet laxatif.

C'est pourquoi la teneur en sulfate de l'eau destinée à la consommation humaine est limitée à 250 milligrammes par litre (mg/l).[2] Les résultats de ce paramètre montrent que les valeurs sont insignifiantes par rapport à la valeur admise avec 13,02 mg/L comme la plus grande valeur enregistrée.

#### **Le chlore (Cl) :**

La concentration de l'eau en chlorure peut être plus ou moins élevée en fonction de la géologie des sols et de leur exposition aux pollutions. Le chlorure a des bienfaits pour notre santé : notre régime alimentaire devrait nous fournir environ 600 milligrammes de chlorure par jour. Le principal inconvénient des chlorures est la saveur désagréable qu'ils communiquent à l'eau.

La concentration maximale légalement autorisée de chlorure dans l'eau est de 250 milligrammes par litre (mg/l). [14]

Les résultats de ce paramètre oscillent entre 14,20 et 157,98 mg/L. Ce qui montre le respect des normes des tous les échantillons.

#### **Le sodium ( $\text{Na}^+$ ) :**

Le sodium est un sel minéral qui a pour rôle de maintenir l'hydratation équilibrée de notre corps. Il est présent à des teneurs variables dans tous les types d'eaux, qu'elles soient souterraines ou de surface. Un adulte doit en consommer près de 3 g par jour au total.

Dans l'eau destinée à la consommation humaine, la quantité de sodium dans l'eau ne doit pas dépasser 150 mg/l.[2]

Les résultats oscillent entre 15 et 53,33 mg/L ; ils sont tous inférieurs à 150 mg/l ; la valeur admise.

#### **Le potassium ( $\text{K}^+$ ) :**

Le potassium est un élément naturellement présent dans l'eau mais peut également provenir de l'activité humaine (exemples : mines de sel, industrie du verre, engrais). A l'image du magnésium, il assure, entre autres, le bon fonctionnement du système nerveux.

La quantité de potassium dans l'eau n'est soumise à aucune norme minimale ou maximale.[2]

La teneur en potassium des échantillons oscille entre 7 et 17 mg/L.

#### **Le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) :**

Le fer entre dans la composition naturelle de nombreuses roches. Avec le manganèse, il fait partie des éléments métalliques les plus abondants dans la nature. Le fer est un élément indispensable au bon fonctionnement de l'organisme : il intervient dans la formation de l'hémoglobine, protéine chargée de transporter l'oxygène dans le sang. En moyenne, nous avons besoin d'environ 10 mg de fer par jour.

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, en raison de risques de taches sur les appareils sanitaires, l'OMS recommande une valeur guide de 0,3 mg/L. Au-delà de cette norme, le fer n'est pas

nécessairement nocif pour la santé. Cependant, il pourrait entraîner une coloration brunâtre ou rougeâtre de l'eau et laisser des tâches sur le linge.[2]

Puits	Paramètres microbiologiques		
	Streptocoques fécaux	Escherichia Coli	Coliformes totaux
ZP1	17	0	24
ZP2	0	20	0
ZP3	30	10	0
ZP4	28	10	0
ZF	0	0	0
KP1	0	0	0
KP2	0	19	0
KP3	0	29	0
KP4	0	1	0
KF	0	12	0
WP1	0	0	1
WP2	0	0	1
WP3	0	1	1
WP4	0	2	2
WF	0	9	0
MP1	0	10	0
MP2	0	0	0
MP3	0	3	0
MP4	2	0	0
MF	0	0	0

Tous les échantillons ont une valeur inférieure à cette valeur guide 0,3mg/L avec 0,25 mg/L comme la plus grande enregistrée.

#### **Streptocoques fécaux ou entérocoques :**

Les streptocoques ou entérocoques traduisent une pollution fécale de l'eau mais ne sont généralement pas considérés comme pathogènes (pouvant provoquer la maladie). Les entérocoques étant plus résistants que d'autres bactéries à l'égard des conditions climatiques ou de certains processus de traitement de l'eau, leur absence des analyses est un bon indicateur de qualité : elle signifie que l'eau est exempte d'autres contaminations bactériologiques éventuelles.[2]

Les résultats de ce paramètre montrent que les échantillons ZP1, ZP3, ZP4 et MP4 sont impropres à la consommation conformément aux normes nationales et internationales avec les valeurs enregistrées respectivement 17 ; 30 ;28 et 2/100mL.

#### **Escherichia Coli :**

Les bactéries Escherichia Coli appartiennent à la famille des coliformes. Elles indiquent une pollution microbiologique et fécale de l'eau. Conformément aux paramètres de potabilité, leur présence dans l'eau de consommation n'est absolument pas tolérée (0/100 ml).[2]

Les résultats de la recherche des Escherichia

Coli varient entre 0 et 29/100mL. Ce qui montre que seuls les échantillons ZP1, ZF, KP1, WP1, WP2, MP2, MP4, et MF sont propres à la consommation humaine conformément aux normes nationales et internationales.

#### **Coliformes totaux :**

Les bactéries coliformes sont des micro-organismes que l'on trouve notamment dans les intestins des êtres humains et des animaux. Pourtant, l'origine des coliformes n'est pas fécale au sens strict puisqu'ils existent aussi dans l'environnement (sols, végétaux). La présence éventuelle de coliformes dans l'eau peut être due à un dysfonctionnement lors du traitement de potabilisation de l'eau, à une durée trop longue de stagnation de l'eau potable dans les canalisations ou encore à l'intrusion de bactéries dans l'eau potable (exemple : pollution).

Les normes nationales et internationales exigent (<10 UFC.100ml<sup>-1</sup>) de coliformes dans l'eau destinée à la consommation humaine.[2]

Les résultats de ce paramètre montrent que seul l'échantillon ZP1 ne respecte pas cette norme avec une valeur de 24/100mL.

#### **4. Discussion :**

Les paramètres physicochimiques déterminés montrent que tous les échantillons respectent les normes locales et celles de l'organisation mondiale de la santé (OMS). Ce respect des normes peut être lié à la nature du terrain des zones d'études pour les paramètres notamment : le potentiel d'hydrogène (Ph), la dureté totale, le titre alcalimétrie complet (TAC)... etc.

Concernant les paramètres notamment : le nitrate, le nitrite, le sulfate, le phosphate, potassium... ; ce respect des normes peut être lié à la faible infiltration des puits aux déchets des animaux, au fumier ou aux engrais chimiques utilisés dans la fertilisation des terres agricoles avoisinantes.

Comparativement aux études des cas similaires réalisées dans la région dans la région d'El-Harrouch en Algérie et à Godomey, au Bénin.[4]

Quant aux paramètres microbiologiques, la présence des coliformes totaux, des *E. coli* et des streptocoques fécaux dans les échantillons se traduit par une infiltration d'eau de surface dans les puits, au fumier, aux fosses septiques, les matières fécales stockées dans les latrines et aux déchets de toute nature existants dans les terrains avoisinants les puits.

## 5. Conclusion :

Au terme de notre étude, les analyses ont révélé que les échantillons ont des propriétés physico-chimiques qui sont conformes aux normes locales et internationales notamment pour les paramètres suivants : le potentiel d'hydrogène (Ph), la turbidité, la dureté totale (TH), le titre alcalimétrie complète (TAC), l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) le chlore ( $\text{Cl}^-$ ) et le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Les analyses microbiologiques montrent la présence des streptocoques fécaux, Les *Escherichia coli* et des coliformes totaux dans certains échantillons. La présence de ces microorganismes dans les eaux montre que celles-ci sont exposées à une pollution microbiologique fécale d'origine humaine. Cette pollution détériore gravement la qualité microbiologique des eaux. Elle constitue un risque sanitaire pour les populations des localités concernées qui sont largement tributaires de ces eaux pour leurs besoins. Par ailleurs, seuls six échantillons sur vingt sont propres à la consommation humaine notamment les échantillons ZF, KP1, WP1, WP2, MP2 et MF.

## 6. Références bibliographiques :

- [1] "SWISS MAROC - Solutions de traitement de l'eau, de l'air et de leurs installations." <http://www.swissmaroc.com/potabilisation-eau-de-puits-et-de-forage.php> (accessed Dec. 01, 2021).
- [2] "Eau potable : définition et explications." <https://www.aquaportail.com/definition-7160-eau-potable.html> (accessed Dec. 01, 2021).
- [3] C. Degbey, M. Makoutode, and E. M. O. C. D. E. Brouwer, "Pollution physico-chimique et microbiologique de l'eau des puits dans la Commune d' Abomey-Calavi au Bénin en 2009," vol. 4, no. December, pp. 2257–2271, 2010.
- [4] W. Ayad and M. Kahoul, "Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de puits dans la région d'El-Harrouch (N.E-Algérie) [Assessment of physico-chemical and bacteriological quality of Well water in the region of El-Harrouch (N.E-Algeria)]," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1288–1297, 2016.
- [5] K. Coumare *et al.*, "Article Original Qualité bactériologique des eaux de consommation La qualité bactériologique des eaux de consommation ( forages et puits ) dans trois cercles de la région de Koulikoro , Mali The bacteriological quality of the waters of consumption ( drills)," 2018.
- [6] le P. Elaboré avec l'appui technique et financier de l'USAID-Mali à travers le projet d'appui au CSA, "Plan de sécurité alimentaire commune rurale de zan coulily 2008- 2012," 2008.
- [7] CERFITEX, *Protocol d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux*. Ségou.
- [8] M. Diallo, "THESE : Evolution des paramètres physico-chimiques et bactériologiques des eaux de puits en fonction du traitement à l'hypochlorite de sodium," 2010.
- [9] N. M. et coll. RODIER, Jean, Bernard LEGUBE, *L'analyse de l'eau*, 9th ed. Paris, 2009.
- [10] H. Achehab, A. Doumandji, N. Bousbia, and S. Fernane, "Qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits," pp. 2012–2013, 2013.
- [11] C. Merbouh and S. Ben, "Evaluation De La Qualité Physico-Chimique Des Eaux Souterraines Au Voisinage De La Décharge Contrôlée Mohammedia-Benslimane : ( Étude Préliminaire ) Evaluation of the Physico-Chemical Quality of Groundwater in the Vicinity of the Landfill of Mohammedia-Be," vol. 16, no. 6, pp. 455–470, 2020, doi: 10.19044/esj.2020.v16n6p455.
- [12] N. M. et coll. RODIER, Jean, Bernard LEGUBE, *L'analyse de l'eau*, 9th ed. Paris, 2009.
- [13] M. Kahoul and M. Touhami, "EVALUATION DE LA QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX DE CONSOMMATION DE LA VILLE D' ANNABA," pp. 129–138, 2014.
- [14] M. M. Tfeila, M. O. S. A. O. Kankou, and S. Souabi, "Suivi de la qualité physicochimique de l'eau du fleuve Sénégal : Cas du captage du Beni Nadji alimentant en eau potable les wilayas de Nouakchott ( Monitoring of water physico-chemical quality of the Senegal River : The case of capture of Beni Nadji su)," vol. 7, no. September 2013, pp. 148–160, 2016.

## Optimisation de l'élimination de l'indigo carmin par biosorption à partir des matériaux à base de déchets agricoles

Zran V. E-S.<sup>1\*</sup>, N'Guessan A. C.<sup>1</sup>, Kouakou L. P.M. S<sup>1</sup>, Konan A. T. S.<sup>2,3</sup>, Trokourey A.<sup>1</sup>, Yao K. B.<sup>3</sup>, Drogui P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM) à l'UFR SSMT-Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) de Cocody -Côte d'Ivoire, 22 BP 582 Abidjan 22.

<sup>2</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Laboratoire des Procédés Industriels de synthèse de l'Environnement et des Energies nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

<sup>4</sup>Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City, Canada.

Auteur correspondant : \*Zran Vanh Eric-Simon mail ID: [guveliakimzran@gmail.com](mailto:guveliakimzran@gmail.com)

**Résumé :** La pollution des eaux due au développement des industries du textile est un problème environnemental majeur. Plusieurs méthodes de traitement de ces eaux constituent des champs d'investigation de la communauté scientifique. Parmi celles-ci, figure la biosorption en utilisant des biosorbants [1]. L'objectif de ce travail est d'éliminer l'indigo carmin en solution aqueuse synthétique à partir de biosorbants préparés à base de déchets agricoles (pelures de manioc et de bananes mûres). La méthodologie des plans d'expériences (Hadamard et plan factoriel complet) utilisée [2] a permis de cribler les facteurs agissant sur l'élimination de l'indigo, d'une part. L'optimisation des facteurs (5,00 mg/L de solution de l'indigo carmin sont mis en contact avec, pH : 2 ; biosorbant de pelure de manioc : 1,20 g ; granulométrie : 2,00 mm, vitesse d'agitation : 250 tr/min ; temps d'agitation : 60 min) d'autre part, a permis de maximiser le taux d'élimination de ce colorant. Ce taux étant 96,80 % est similaire aux travaux de Berkane en 2014 [3] et de Hedi Ben et al., en 2011 [4]. Des études sont envisageables sur la caractérisation des biosorbants et sur l'application de ces conditions sur différentes eaux usées.

**Mots clés :** Elimination, indigo carmine, biosorption, plan d'expériences,

## Optimization of the removal of indigo carmine by biosorption from materials based to agricultural waste

**Abstract:** Water pollution due to the development of textile industries is a major environmental problem. Several methods of treating this water constitute fields of investigation by the scientific community. Among these is biosorption using biosorbents [1]. The aim of this work is to remove indigo carmine in synthetic aqueous solution from biosorbents prepared from agricultural waste (cassava and ripe banana peels). The design of experiments methodology (Hadamard and factorial design) used [2] made it possible to screen the factors acting on removal of indigo carmine in synthetic solution, on the one hand. The optimization of factors (5.00 mg/L of indigo carmine solution are brought into contact with, pH: 2; cassava peel biosorbent: 1,20 g ; particle size: 2.00 mm, speed of agitation: 250 rpm; agitation time: 60 min) on the other hand, made it possible to maximize the rate of removal of this dye. This rate being 96.80 % is similar to the work of Berkane in 2014 [3] and Hedi Ben et al., in 2011 [4]. Studies are possible on the characterization of biosorbents and on the application of these conditions to different wastewaters.

**Keywords:** Removal, indigo carmine, biosorption, experimental design

## INTRODUCTION

L'eau douce est un élément de base indispensable au maintien de la santé humaine. De l'eau totale disponible sur Terre, seulement 2,5 % est de l'eau douce [1]. En raison d'une population incontrôlée, de l'urbanisation et de l'industrialisation croissantes, de la déforestation, du changement climatique et d'autres facteurs, les ressources en eau sont soumises à de fortes pressions, ce qui entraîne finalement la contamination de cette petite fraction d'eau [1-2]. Ceci est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Par exemple, les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile, dont certains sont rejetés dans l'environnement, sans traitement préalable représentent un sérieux problème de contamination. La pollution de l'environnement par les colorants est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. Les colorants sont présents dans tous les compartiments environnementaux. Les colorants textiles compromettent considérablement la qualité esthétique des masses d'eau, augmentent la demande

biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), altèrent la photosynthèse, inhibent la croissance des plantes, entrent dans la chaîne alimentaire, sont récalcitrants et bioaccumulatifs et peuvent favoriser la toxicité, la mutagénicité et la cancérogénicité [3]. Ces colorants contenus dans les rejets d'effluents présentent un grave danger pour l'environnement. La coloration de l'eau par ces colorants peut interférer avec la pénétration de la lumière, affectant ainsi les écosystèmes aquatique.

Dans les PED (Pays en voie de développement), la situation est beaucoup plus préoccupante du fait de l'inexistence de systèmes d'épuration des effluents dans les teintureries artisanales et du mauvais état de fonctionnement des réseaux de collecte des eaux usées. Les effluents des teintureries sont directement rejetés dans les eaux de surface, entraînant leur dégradation, ce qui peut également avoir un impact sur les eaux souterraines. Face à ce problème, il est nécessaire de prévenir le danger en proposant des voies et méthodes d'élimination de ces polluants avant leur rejet dans les milieux récepteurs. La décoloration des eaux usées est une préoccupation majeure pour les écologistes et les chercheurs. Parmi ces colorants, le carmin d'indigo (IC) est le plus utilisé avec plus de 33 millions de kg/an [4]. Plusieurs méthodes dont l'adsorption [5] le traitement électrochimique [6], la filtration membranaire [7], les nanomatériaux composites [8], l'irradiation gamma [9], le système hétérogène WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10] ont été utilisés pour éliminer le carmin d'indigo des eaux usées. Parmi ces méthodes, l'adsorption reste l'un des procédés les plus utilisés en raison de sa simplicité, de son efficacité élevée et de son faible coût [11-12]. Les recherches actuelles se concentrent sur les procédés de traitement à faible coût utilisant des matériaux biologiques comme adsorbants [13]. L'évaluation de l'utilisation potentielle de ces matériaux vise à les proposer comme une alternative ou un complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants.

L'objectif de cette étude est d'optimiser l'élimination du carmin d'indigo des eaux usées par adsorption sur des adsorbants issus de déchets agricoles. Selon la FAO, le gaspillage et les pertes alimentaires représentent environ 4,4 Gt de GES (4,4 Gt équivalent CO<sub>2</sub>) par an [14-15]. Il est donc nécessaire de trouver des voies de recyclage ou de valorisation de ces déchets. Ainsi, des adsorbants seront préparés à partir des pelures de manioc (*Manihot esculenta*) et de banane plantain (*Musa paradisiaca*). L'effet de plusieurs facteurs (concentration initiale de colorant, pH, taille des particules, temps de contact, dose de biosorbant, vitesse et temps d'agitation) sur l'élimination du carmin d'indigo d'une solution synthétique sera étudié. Dans un premier temps, un criblage sera effectué à l'aide d'une matrice d'Hadamard. Le choix d'un design de criblage comme première approche est justifié par l'objectif de séparer les facteurs en plusieurs classes selon leur influence sur l'élimination du carmin d'indigo. Le plan factoriel complet sera ensuite utilisé pour optimiser l'élimination du colorant.

## Materiel et méthodes

Les différents tests ont été effectués sur des solutions synthétiques simples contenant de l'indigo carmin variant de 5 à 150 mg/L. Dans cette étude 6 facteurs ont été retenus. Ce sont entre autres (U<sub>1</sub> : granulométrie ; U<sub>2</sub> : Type de Biosorbant (PBm et PM) ; U<sub>3</sub> : Concentration de la solution ; U<sub>4</sub> : Temps d'agitation ; U<sub>5</sub> : pH et U<sub>6</sub> : Vitesse d'agitation). La réponse recherchée (Y) est le taux d'élimination de l'indigo carmin. Pour atteindre nos objectifs une approche séquentielle de deux plans d'expériences (Matrix d'Hadamard et Plan factoriel complet 2<sup>K</sup>) a été donc adoptée comme dans les travaux de Vanh et al., en 2022 [16]. L'élimination de ce colorant s'est effectuée par biosorption. Dans ces travaux nous avons utilisé comme biosorbants, des déchets agricoles : Peaux de Banane Murs (PBm) et Peaux de Manioc (PM). Le taux d'élimination a été calculé en fonction de la relation suivante (éq. 1):

$$T(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

Avec C<sub>i</sub> est la teneur en indigo carmin de la solution aqueuse synthétique et C<sub>f</sub> celle de la solution traitée.

## Résultats et discussion

Les coefficients principaux, d'interaction, de corrélation, les écarts types, Ycalculé (Ycalc) et les résidus ont été obtenus à partir du logiciel NEMROD-W [17].

### Analyse des résultats de la matrix d'Hadamard (premier plan d'expérience)

Le tableau 1 représente le plan d'expérimentation et les résultats des différents taux d'élimination obtenus lors de cette première étape. Ce plan d'expérience a été utilisé pour cribler les différents facteurs. Il nous a permis également de peser le poids de ceux-ci sur la réponse recherchée. Ainsi, l'utilisation de plan nous permis de retenir que 3 facteurs influents que sont :  $U_2$ : la masse du biosorbant (PM) ;  $U_3$  : Concentration de la solution et  $U_6$  : Vitesse d'agitation. Les autres facteurs resteront fixes pour la suite de cette étude Dans cette étape il a été montré que la peau de manioc (PM) a eu une qualité de décoloration de l'indigo carmin que la peau de banane mûre (PBM). Les résultats observés (Tableau 1) varient de 32,68 à 69,00 %. Dans ce expérimental choisi, le taux d'élimination moyen obtenu est de 44,637 % (Valeur de coefficient moyen  $b_0$  tableau 2). Cette valeur est inférieure à 50,00 %. Cette zone ne présente donc pas une bonne zone d'intérêt pour l'élimination consécutive de l'indigo carmin. Le choix d'un nouveau domaine s'impose.

**Tableau 1 : Résultats des taux d'élimination de l'indigo carmin de la matrix d'Hadamard**

N°Exp	Granulo-métrie (mm)	Masse du Biosorbant (g)	Concentration de la Solution (mg/L)	Temps d'agitation (min)	pH	Vitesse d'agitation (Trs/min)	Taux d'élimination (%)
1	2,00	PM(0,30)	50,00	10,00	13,00	150,00	<b>32,68</b>
2	0,50	PM(0,30)	50,00	60,00	2,00	350,00	<b>41,16</b>
3	0,50	PBM(0,30)	50,00	60,00	13,00	150,00	<b>34,92</b>
4	2,00	PBM(0,30)	5,00	60,00	13,00	350,00	<b>38,20</b>
5	0,50	PM(0,30)	5,00	10,00	13,00	350,00	<b>36,80</b>
6	2,00	PBM(0,30)	50,00	10,00	2,00	350,00	<b>42,14</b>
7	2,00	PM(0,30)	5,00	60,00	2,00	150,00	<b>69,00</b>
8	0,50	PBM(0,30)	5,00	10,00	2,00	150,00	<b>62,20</b>

**Tableau 2: Coefficients liés aux différents facteurs de la matrix d'Hadamard**

Nom	Coefficient	Ecart-Type
<b><math>b_0</math></b>	<b>44,637</b>	<b>1,078</b>
$b_1$	0,868	1,078
$b_2$	0,272	1,078
<b><math>b_3</math></b>	<b>-6,912</b>	<b>1,078</b>
$b_4$	1,182	1,078
<b><math>b_5</math></b>	<b>-8,987</b>	<b>1,078</b>
<b><math>b_6</math></b>	<b>-5,063</b>	<b>1,078</b>

### Analyse des du plan factoriel Complet (deuxième plan d'expérience)

Le tableau 3 représente le plan d'expérimentation et les résultats des différents taux d'élimination obtenus lors de cette seconde étape. Le taux d'élimination varie de 60,45 à 96,20 % (Tableau 2). On note une augmentation de taux d'élimination dans ce domaine. Ce nouveau domaine expérimental choisi présente donc une bonne zone d'intérêt car en effet, le taux d'élimination moyen obtenu est de 79,581 % (Valeur de coefficient moyen  $b_0$  tableau 4). Cette moyenne est largement supérieure à celle obtenue précédemment. Dans ce domaine expérimental, ce colorant est très bien éliminé à plus de 79,00 %. Ce plan factoriel complet a permis à cette étude d'optimiser la réponse (Y : le taux d'élimination de l'indigo carmin en solution aqueuse synthétique).



**Tableau 3 : Résultats des taux d'élimination de l'indigo carmin de la matrix d'Hadamard**

N°Exp	Masse du biosorbant (g)	Concentration Solution (mg/L)	Vitesse d'agitation (trs/min)	Taux d'élimination (%)
1	0,50	5,00	150,00	80,60
2	1,20	5,00	150,00	93,00
3	0,50	20,00	150,00	60,45
4	1,20	20,00	150,00	72,95
5	0,50	5,00	250,00	89,40
6	1,20	5,00	250,00	96,20
7	0,50	20,00	250,00	67,00
8	1,20	20,00	250,00	77,05

**Tableau 4: Coefficients liés aux différents facteurs du plan factoriel complet (2<sup>K</sup>)**

Nom	Coefficient	Ecart-Type
<b>b<sub>0</sub></b>	<b>79,581</b>	<b>0,394</b>
<b>b<sub>1</sub></b>	<b>5,219</b>	<b>0,394</b>
<b>b<sub>2</sub></b>	<b>-10,219</b>	<b>0,394</b>
<b>b<sub>3</sub></b>	<b>2,831</b>	<b>0,394</b>
b <sub>12</sub>	0,419	0,394
<b>b<sub>13</sub></b>	<b>-1,006</b>	<b>0,394</b>
b <sub>23</sub>	-0,169	0,394

**Optimisation de la réponse**

L'optimisation a été possible suite à une modélisation de notre phénomène étudié. Ainsi, l'utilisation du plan factoriel complet suppose que le modèle est linéaire. Cette linéarité a été confirmée, car en effet, le coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) obtenu est 0,999. Cette valeur étant quasi proche de 1, montre que le modèle de 1<sup>er</sup> degré explique très bien notre phénomène étudié. Le modèle obtenu explique 99,99 % notre phénomène. Cela a été également par l'analyse plus fine des résidus. Ces résidus ne dépassant pas 5,00 % [18] (tableau 5) montrent que le modèle mathématique obtenu est bel et bien linéaire. Il est sous la forme de (eq. 1) :

$$Y (\%) = 79,581 + 5,219 X_2 - 10,219 X_3 + 2,831 X_6 - 1,006 X_2 X_6 \quad (\text{eq. 1})$$

**Tableau 5 : Résidus**

Exp.	Y <sub>Exp</sub>	Y <sub>Calc</sub>	Résidus
<b>1</b>	80,60	80,99	<b>-0,39</b>
<b>2</b>	93,00	92,61	<b>0,39</b>
<b>3</b>	60,45	60,06	<b>0,39</b>
<b>4</b>	72,95	73,34	<b>-0,39</b>
<b>5</b>	89,40	89,01	<b>0,39</b>
<b>6</b>	96,20	96,59	<b>-0,39</b>
<b>7</b>	67,00	67,39	<b>-0,39</b>
<b>8</b>	77,05	76,66	<b>0,39</b>

La résolution de cette équation a donné comme valeurs optimales des variables X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> et X<sub>6</sub> : 1,2 g pour la masse du biosorbant (X<sub>2</sub> : PM), 5,00 mg/L (X<sub>3</sub>) et 250,00 trs/min (X<sub>6</sub>).

Ainsi, les valeurs optimales des facteurs :

2 pour le pH (X<sub>1</sub>),

1,2 g pour le biosorbant (X<sub>2</sub> : PM) ;

5 mg/L pour la concentration de la solution (X<sub>3</sub>) ;

2 mm pour la granulométrie ( $X_4$ ) ;  
 60 min pour le temps d'agitation ( $X_5$ ) ;  
 250,00 trs/min pour la vitesse d'agitation.

Dans ces conditions l'élimination théorique de l'indigo carmin en solution aqueuse synthétique est de 98,86 %. Trois tests ont donc été effectués. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 5.

L'erreur sur ces trois taux d'élimination est inférieure à 5,00 % [18]. Cela indique ainsi, un accord quasi parfait entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique prédite. L'optimisation de l'élimination de l'indigo carmin en solution aqueuse synthétique dans cette étude est de  $(96,80 \pm 0,16)$  %. Ce résultat est pratiquement le même que celui obtenu par Zran et al., en 2022 [16] lors de l'élimination du remazole black par charbon activé (96,67 %). Des études menées sur l'élimination du carmin d'indigo ont obtenu un taux d'élimination du carmin d'indigo similaire [19-20].

**Tableau 5 : Vérification expérimentale du taux d'élimination théorique**

Exp	1	2	3
Taux d'élimination (%)	96,67	96,91	96,82

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail était d'optimiser l'élimination du carmin d'indigo par biosorption à l'aide de pelures de manioc et de pelures de banane mûres grâce à une conception expérimentale. Les biosorbants ont été préparés selon une méthodologie simple. Les adsorbants obtenus ont été mis en contact avec une solution synthétique d'indigo carmin pour son élimination. L'analyse qualitative à travers le plan Hadamard a montré que la peau de manioc élimine mieux le colorant carmin indigo que la peau de banane mûre. Le deuxième plan (plan factoriel complet) a montré que l'augmentation de la masse du biosorbant entraîne une augmentation de l'efficacité du taux d'élimination. Cependant, l'augmentation de la concentration a eu l'effet inverse. Le temps et la vitesse d'agitation ont peu d'effet alors que le milieu acide à pH 2 est très favorable au traitement.

L'optimisation du procédé a montré que pour 1,2 g de zeste de manioc biosorbant ; concentration et pH de la solution de 5 mg/L et 2 respectivement ; vitesse d'agitation de 250 tr/min pendant 60 min, un taux d'élimination du carmin d'indigo de 96,80 % est atteint. Le modèle linéaire obtenu explique 99,9 % du phénomène d'élimination du carmin d'indigo en solution aqueuse synthétique.

## References

- [1] Ma'arfi, F., Khan, M.Y., Husain, A., Khanam, A. and Hasan, Z. (2021). Chapter 9 - Contamination of water resources with potentially toxic elements and human health risk assessment: Part 1, Contamination of Water, pp. 123-141. Academic Press. ISBN 978-0-12-824058-8.
- [2] Tripathi, G., Husain, A., Ahmad, S., Hasan, Z. and Farooqui, A. (2021). Chapter 6 - Contamination of water resources in industrial zones, Contamination of Water, pp. 85-98. Academic Press. ISBN: 978-0-12-824058-8.
- [3] Lellis, B., Fávaro-Polonio, C.Z., Pamphile, J.A. and Polonio, J.C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, Biotechnology Research and Innovation, 3(2), 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- [4] Qu, R., Xu, B., Meng, L., Wang, L. and Wang, Z. (2015). Ozonation of indigo enhanced by carboxylated carbon nanotubes: Performance optimization, degradation products, reaction mechanism and toxicity evaluation, Water Research, 68, 316-327. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.017>.
- [5] Ramesh, T.N., Kirana, D.V., Ashwini, A. and Manasa, T.R. (2017). Calcium hydroxide as low-cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water, Journal of Saudi Chemical Society, 2(21), 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.03.001>.
- [6] Reilly et al., 2019 : Reilly, M., Cooley, A.P., Tito, D., Tassou, S.A. and Theodorou, M.K. (2019). Electrocoagulation treatment of dairy processing and slaughterhouse wastewaters, Energy Procedia, 161, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.106>.
- [7] Gopi, S., Balakrishnan, P., Pius, A. and Thomas, S. (2017). Chitin nanowhisiker (ChNW)- functionalized electrospun PVDF membrane for enhanced removal of Indigo carmine, Carbohydrate Polymers, 165, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.046>.

- [8] Gemeay, A.H., Elsharkawy, R.G. and Aboelfetoh, E.F. (2018). Graphene Oxide/Polyaniline/Manganese Oxide Ternary Nanocomposites, Facile Synthesis, Characterization, and Application for Indigo Carmine Removal, *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2), 655-669. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0947-z>.
- [9] Zaouak, A., Noomen, A. and Jelassi, H. (2018). Gamma-radiation induced decolorization and degradation on aqueous solutions of Indigo Carmine dye, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317, 37-48. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5835-z>.
- [10] Eroi, S.N., Ello, A.S., Diabaté, D. and Ossoonon, D.B. (2021). Heterogeneous  $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  system for degradation of Indigo Carmin dye from aqueous solution, *South African Journal of Chemical Engineering*, 37, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.03.009>.
- [11] Capra, L., Manolache, M., Ion, I., Stoica, R., Stinga, G., Doncea, S.M., and Ion, A.C. (2018). Adsorption of Sb (III) on Oxidized Exfoliated Graphite Nanoplatelets, *Nanomaterials (Basel)*, 8(12), 992. <https://doi.org/10.3390/nano8120992>.
- [12] Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. and Morin-Crini, N. (2018). Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18, 23-71. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2).
- [13] Konan, A. T. S., Richard, R., Andriantsiferana, C., Yao, K. B. and Manero, M.-H. (2019). Low-cost activated carbon for adsorption and heterogeneous ozonation of phenolic wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 163, 336–346.
- [14] Adedeji, O. (2019). Nigéria : faire des déchets de manioc une richesse dans la stratégie d'atténuation du changement climatique. <https://www.cta.int/fr/blog/all/article/nigeria-faire-des-dechets-de-manioc-une-riche-esse-dans-la-strategie-d-attenuation-du-changement-climatique-sid0011dd15d-fd72-49e9-8b21-70800f55c781>.
- [15] FAO. (2014). Lutter contre le changement climatique grâce à l'élevage – Une évaluation des émissions et des opportunités d'atténuation au niveau mondial. Rome.
- [16] Vanh Eric-Simon Zran, Augustin Yao Yobouet, Lebé Prisca Marie-Sandrine Kouakou, Albert Trokourey, Benjamin Kouassi Yao, Patrick Drogui (2022): Removal of Black Remazol in aqueous solution with activated carbons from corncobs based on the design of experiments methodology, Volume 5; Issue 3 ; pp : 178-186, doi:// [10.22034/CRL.2022.336559.1160](https://doi.org/10.22034/CRL.2022.336559.1160)
- [17] Goupy, 2006). Goupy J (2006) Les plans d'expériences. *Revue Modulad*. 34:74–116. <http://www.modulad.fr/archives/numero-34/Goupy-34/goupy-34.pdf>
- [18] Feinberg, M. (1996). Optimization of the response, Valorization of methods of analysis, a chemometric approach to quality assurance in the laboratory (Masson). Paris, France. [https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay/alma991001105659705596/33UDL\\_INST:UDL](https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay/alma991001105659705596/33UDL_INST:UDL).
- [19] Berkane, M. (2014). Elimination d'un colorant Carmin Indigo en solution aqueuse par double hydroxyde lamellaire. Master, <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/8317>.
- [20] Debina, B., Eric, S.N., Fotio, D., Arnaud, K.T., Lemankreo, D.-Y. and Rahman, A.N. (2020). Adsorption of Indigo Carmine Dye by Composite Activated Carbons Prepared from Plastic Waste (PET) and Banana Pseudo Stem, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 8(12), 39-55. <https://doi.org/10.4236/msce.2020.812004>.

## **Évaluation de quelques éléments nutritifs contenus dans des composts de certaines ordures ménagères biodégradables.**

ZRAN Vanh Eric-Simon<sup>1</sup>, TANO Kouadio<sup>1</sup>, KOUASSI Konan Edmond<sup>2</sup>, KONAN Affoué Tindo Sylvie<sup>2</sup>, TROKOUREY Albert<sup>1</sup>, YAO Benjamin<sup>3</sup>.

*1 Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM) à l'UFR SSMT-Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) de Cocody - Côte d'Ivoire, 22 BP 582 Abidjan 22.*

*2 Laboratoire de Thermodynamique et de Physico Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

*3 Laboratoire des Procédés Industriels de synthèse de l'Environnement et des Energies nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

**Auteur correspondant : Tano Kouadio [23teka@gmail.com](mailto:23teka@gmail.com)**

**Résumé :** L'utilisation abusive et exclusive des engrais chimiques provoquent les émissions des gaz à effet de serre et la dégradation des sols [1-2]. Le but de cette étude est de trouver de l'engrais bio à partir de composts des déchets agricoles (peaux de bananes mures ; de manioc, d'ignames ...). Pour ce faire sept composts ont été élaborés à partir de ces 3 déchets dans les proportions suivantes : 100 %, le mélange deux à deux à 50 % puis le mélange des trois à 33,33 %. Les résultats de la composition minérale de ces composts a montré par ordre que le compost C7 (mélange des trois) ; C3 (100 % de pelures de bananes plantains) et les composts C5 et C6 (mélange de pelures de banane avec et ou de manioc ou d'ignames) sont bons [3]. En effet, ceux-ci se minéralisent et libèrent facilement les éléments nutritifs pour les mettre à la disposition des plantes. Etant riches, ces composts pourraient constituer des engrais biologiques pour le bonheur des agriculteurs. Des études comme la formulation de ces composts et l'application de ceux-ci sont envisageables.

**Mots clés :** peaux, compost, engrais chimiques, engrais biologiques.

## **Evaluation of some nutrient elements contained in composts of certain biodegradable household waste.**

**Abstract:** The abusive and exclusive use of chemical fertilizers causes greenhouse gas emissions and soil degradation [1-2]. The purpose of this study is to find organic fertilizer from agricultural waste compost (ripe banana peels, cassava, yams, etc.). Thus, seven composts were developed from these 3 wastes in the following proportions: 100 % each, the mixture two by two at 50 % then the mixture of the three at 33.33%. The results of the mineral composition of these composts showed in order that the C7 compost (mixture of the three); C3 (100 % plantain peels) and C5 and C6 composts (mixture of banana peels with and or cassava or yams) are good [3]. Indeed, these mineralize easily and release nutrients to make them available to plants. Being rich, these composts could constitute biological fertilizers for the happiness of the farmers. Studies such as the formulation of these composts and their application are possible.

**Keywords:** Peels, compost, chemical fertilizers, organic fertilizers.

### **1. Introduction**

La pollution de l'environnement, en général, et des milieux aquatiques, en particulier, par les ordures ménagères et les engrais chimiques fait de plus en plus l'objet d'une attention particulière de la part des chercheurs et des décideurs. Cette attention particulière est une conséquence de la persistance et l'accroissement des ordures ménagères dus aux conditions précaires de leur ramassage et de la croissance démographique [1-2]. Aussi, l'utilisation abusive et exclusive des engrais chimiques provoquent les émissions des gaz à effet de serre et la dégradation des sols [3-4]. A cela s'ajoutent les mauvaises pratiques de gestion des terres entraînant par la suite un épuisement en éléments nutritifs des sols ; d'où une baisse du rendement des cultures [5]. Les composantes essentielles des sols sont la matière organique et le rapport C/N qui jouent un rôle très déterminant dans l'amélioration de la productivité des terres [6]. En effet, la matière organique nourrit les organismes du sol et doit être, au moins, comprise entre 3 et 7 % pour avoir de bon rendement [6]. Le rapport C/N, quant à lui conditionne le processus de minéralisation de la matière organique [6]. De l'analyse de ce qui précède, des technologies efficaces et accessibles aux producteurs à faibles revenus, déjà mis en évidence, peuvent être utilisés, notamment les composts ou engrais biologiques. Leurs apports augmentent les niveaux de matière organique dans le sol ainsi que la biomasse de micro-organisme et leurs activités [7]. L'utilisation des engrais biologiques préparés à partir de matériaux moins onéreux (déchets) est de plus

en plus répandue. Ainsi de nombreux travaux se sont intéressés aux engrais biologiques préparés à base de déchets [8-11]. Les travaux de **Bomisso et al., en 2018 [8]** ont montré que la pelure de banane plantain séchée et broyée utilisée simple ou en mélange constitue une source optimale d'éléments nutritifs pour les plantes. En effet les pelures de bananes plantains, les épluchures de maniocs et les épluchures d'ignames constituent des déchets abondants facilement biodégradables dans les pays tropicaux et particulièrement en Côte d'Ivoire. Cependant, leurs caractéristiques chimiques restent ignorées et les pays continuent d'importer des engrais chimiques pour diverses applications notamment en ce qui concerne la fertilisation des sols dans le domaine de l'agriculture. Selon des études menées par la **FAO, (2010) [12]** et par **Mulaji, (2011) [7]**, les engrais chimiques présentent des effets polluants et dégradant des sols, d'où la nécessité de rechercher d'autres sources d'éléments nutritifs pour les plantes. Leur utilisation est l'une des causes importantes du réchauffement climatique [12-14].

L'objectif général de cette étude est d'évaluer les éléments nutritifs contenus dans les composts de pelures de bananes plantains, d'épluchures de maniocs et d'ignames. Il s'agit non seulement de produire et déterminer les caractéristiques chimiques des engrais biologiques (composts) à partir des déchets mais aussi et surtout d'identifier le ou les composts plus riches en éléments nutritifs.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Réactifs

L'acide sulfurique à 96 % et l'acide chlorhydrique 37 % ont été utilisés pour réaliser la caractérisation des composts. Ils nous ont été fournis par la société Panreac.

### 2.2. Collecte des déchets et préparation des composts

Trois variétés de déchets (Figure 1) ont été collectées directement auprès des vendeuses du marché de la ville de Kounahiri (Côte d'Ivoire). Il s'agit des pelures de bananes plantains, des épluchures de maniocs et d'ignames.



Figure 10 : Pelure de banane (a); épluchure de manioc (b); épluchure d'igname (c)

Ces trois variétés de déchets ont été broyées à l'aide d'un mortier de laboratoire et son pilon puis mélangés intimement au sol prélevé à Kounahiri avant de subir le compostage dans différentes proportions : à 100 % pour les composts constitués d'un seul déchet ; à 50 % pour les composts constitués de deux déchets différents ; à 1/3 pour le compost constitué des trois déchets différents. La technique de compostage utilisée a été le compostage aérobie en andain à la surface de sol et en récipient clos. A l'issue de ce compostage, trois composts constitués chacun d'un seul déchet à savoir le compost de manioc (C1), d'igname (C2) et de banane (C3) ont été mis au point ainsi que trois autres composts constitués chacun du mélange de deux déchets, il s'agit des composts de mélange d'épluchure de manioc et d'igname (C4), compost de mélange d'épluchure d'igname et de banane plantain (C5), et compost de mélange d'épluchure de manioc et de banane plantain (C6) ainsi qu'un compost issu du mélange des trois déchets (C7). Le tableau I présente la constitution des différents composts préparés.

**Tableau XIV: Constitution des différents composts**

Composts	Composition de chaque compost
C <sub>0</sub>	Terre sans apport (témoin)
C1	C <sub>0</sub> + EMB
C2	C <sub>0</sub> + EIB
C3	C <sub>0</sub> + PBB
C4	C <sub>0</sub> + EMB + EIB
C5	C <sub>0</sub> + EIB + PBB
C6	C <sub>0</sub> + EMB + PBB
C7	C <sub>0</sub> + EMB + EIB + PBB
C8	SDA

Co : terre provenant de Kounahiri ; EMB : épiluchures de manioc broyées ; EIB : épiluchures d'ignames broyées ; PBB : pelures de bananes plantains broyées ; SDA : sol provenant de la décharge d'Akouedo (Côte d'Ivoire).

### 2.3. Caractérisation des composts

Pour caractériser les composts obtenus dans cette étude. Plusieurs paramètres physico-chimiques, organiques et sels ont été mesurés. Ce sont entre autres le pH, la Conductivité (mS/cm), la Salinité (‰), le Phosphore Totale (PT : (%)) l'Azote Total (NT : (%)), les ions phosphates (%), le Magnésium (%), le Calcium (%), la carbone Organique Total (COT : (%)), la Matière Organique (MO : (%)) et le rapport C/N.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Caractéristiques des composts

Les résultats obtenus concernant les caractéristiques physiques et chimiques des différents composts sont consignés dans le tableau II. L'analyse des valeurs moyennes de pH montre que celles-ci se situent entre 6,2 et 8,2. En tenant compte de l'échelle des pH, trois groupes de composts se distinguent : acide dont les composts C<sub>0</sub> (6,91), C1 (6,96) et C7 (6,92), basique (C3, C4, C5, C6 et C8) et neutre C2 (7,01). On remarque qu'à l'exception des composts C1, C7 et C2, tous les autres composts ont des pH qui sont du même ordre de grandeur que le pH du compost d'ENPPRO. Cette variation pourrait s'expliquer par la composition des intrants et de l'intensité de nitrification de ces produits organiques pendant le stockage [15].

Les composts C3, C5 C7 sont les plus riches en éléments nutritifs parmi les composts constitués respectivement d'un seul type de déchet (pelures de bananes plantains) ; de mélanges de deux déchets (épiluchures d'ignames et de pelures de bananes) et de mélanges de trois déchets. Les résultats révèlent aussi que les composts C3, C5 et C7 sont plus riches en potassium. Cette grande richesse en ce minéral est due à leur forte proportion en pelure de banane. En effet le potassium émane essentiellement des nervures des peaux mûres du plantain [16].

Le compost C7 renferme les plus grandes valeurs de conductivité électrique (1,01 mS/cm) et de salinité (2 ‰) par rapport aux autres composts, conséquence d'une forte dissolution des ions conducteurs sous l'effet de l'acidité du milieu (pH = 5,82). Ce compost est le plus riche en sel par comparaison au compost d'Akouedo dont la teneur en sel est de 0,2 ‰ et de conductivité électrique (0,116 mS/cm). Par ailleurs

notons qu'à l'exception du compost C1, les autres composts fabriqués C2, C3, C4, C5, C6 possèdent respectivement des valeurs de conductivité électrique (0,15 ; 0,23 ; 0,194 ; 0,41 ; 0,196) mS/cm et de salinité (0,3 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,8 ; 0,4) ‰ supérieures à celles du compost d'Akouedo. On observe également une grande variabilité au niveau de la composition minérale des composts fabriqués. Cela pourrait s'expliquer par leur hétérogénéité. L'analyse des résultats de la composition minérale des composts (Tableau II) montre que le compost C7 est le plus riche en minéraux (azote (N), phosphore (P), potassium (K), ion phosphate, calcium (Ca)). Ce dernier étant composé d'un mélange des trois déchets (EMB ; EIB ; PBB), cette différence pourrait s'expliquer par l'effet additionnel des épiluchures de manioc et d'ignames à la pelure de bananes plantains. En effet, **Montcho et al., en 2017**) [17] ont révélé que les épiluchures de manioc et d'igname comportent des minéraux tels que l'azote, le phosphore, et le calcium. Le rapport C/N confirme également que le compost C7 est le meilleur car ce rapport est compris entre 15 et 20 [18]. De plus ce compost possède pratiquement la même quantité d'azote que le compost d'ENPRO (fabriqué au Togo). Cependant, il est plus riche en phosphore, potassium, ion phosphate, magnésium que celui-ci. Les résultats de la caractérisation chimique organique révèlent que les composts C3, C6, C0 et C8 ont des teneurs en matière organique (MO) relativement faible et que ceux des composts C1, C2, C4, C5, C6 et C7 sont supérieurs à 10 %. Cette variabilité de la matière organique (MO) pourrait être accordée à la nature des intrants et au degré de minéralisation de ces composts durant l'analyse. Le compost C3 affiche une teneur en matière organique (MO) basse. Cette faible teneur est aussi due à sa forte minéralisation et à sa pauvreté en composés ligneux [19]. Concernant le rapport C/N, les résultats de l'analyse montrent que les composts C1, C2, C4 et C0 ont des ratios élevés ( $C/N > 30$ ) et moins élevés ( $C/N < 30$ ) pour les composts C3, C5, C6, C7 et C8. Cette différence pourrait être due à leur teneur en azote. Le processus de minéralisation de la matière organique étant évalué par le rapport C/N, la minéralisation des composts C1, C2, C4 et C0 sera donc très lente [20]. Cela pourrait provoquer une libération lente des éléments nutritifs qu'ils possèdent. En revanche, Il est important de noter que les composts C3, C5, C6 et C7 qui ont des rapports C/N compris entre 10 et 30 vont se minéraliser et libérer rapidement les éléments nutritifs pour les mettre à la disposition de la plante. Ce sont donc des composts matures et de qualités [21]. Ainsi, la comparaison des composts fabriqués avec l'engrais commercial ENPRO *via* le rapport C/N et la composition minérale met en évidence que le compost d'ordures ménagères (C7) est beaucoup plus riche et mature.

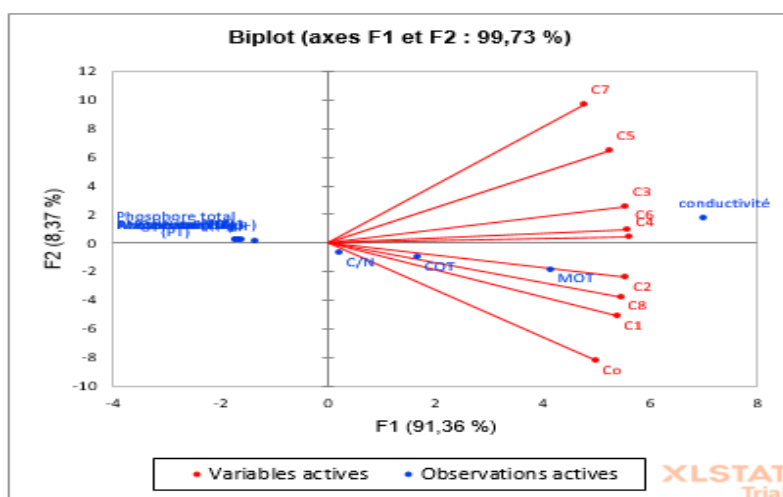
**Tableau XV: Composition physique, chimique, minérale et organique des composts obtenus**

Composts	C <sub>0</sub>	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	ENPRO	Valeurs de référence
Composition											
pH	6,24	6,71	6,95	8,74	7,17	8,07	7,76	5,82	8,28	8,25	5-8,5 [22]
Conductivité (mS/cm)	0,08	0,11	0,15	0,23	0,19	0,41	0,19	1,01	0,116	3,30	
Salinité (‰)	0,10	0,20	0,30	0,50	0,40	0,80	0,40	2,00	0,20	Non calculé	
PT (%)	0,03	0,16	0,23	0,27	0,06	0,21	0,43	2,61	0,55	0,03 ± 0,00	
NT (%)	0,14	0,204	0,209	0,221	0,213	0,229	0,227	0,460	0,224	0,50 ± 0,02	0.5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (%)	0,09	0,49	0,68	0,83	0,18	0,64	1,31	7,97	1,69	Non calculé	
Mg (%)	0,59	1,18	0,85	1,19	1,29	1,31	1,36	1,69	1,47	0,21 ± 0,02	> 1.46 [21]
Ca (%)	0,61	0,70	0,77	0,78	0,80	0,82	0,79	1,32	0,76	2,91 ± 0,07	> 11.21 [21]
K (%)	1,10	2,29	2,33	2,41	2,39	2,45	2,42	2,82	2,34	0,40 ± 0,00	> 5.06 [21]
COT (%)	5,91	6,54	6,63	6,26	6,73	6,57	6,44	7,85	6,16	12,00 ± 2 0,00	
MO (%)	10,22	11,32	11,46	10,83	11,65	11,37	11,14	13,58	10,66	26,10 ± 0,70	> 20 [23]
C/N	42,21	32,06	31,72	28,32	31,59	28,68	28,37	17,08	27,50	24,70 ± 0,00	< 25 [22]

ENPRO : Ecosystème Naturel Propre (compost de déchets urbains fabriqué et commercialisé par une organisation non gouvernementale togolaise).

### Analyse en composante principale (ACP)

La qualité d'un compost se détermine par le pourcentage des minéraux qu'il renferme [24] (Peña et al., 2020). L'analyse en composantes principales a permis de caractériser les composts sur la base de leurs teneurs en minéraux (Figure 2). Le cercle de corrélation montre que les axes 1 et 2 contribuent pour 99,73 % à la variation totale observée et que l'ensemble des minéraux sont positivement corrélés à l'axe 1. La dispersion des composts dans le plan 1 et 2 a permis d'obtenir deux groupes de composts dont les riches (C3, C5, C6 et C7) et les moins riches (C8, C4, C2, C1 et C<sub>0</sub>) en minéraux.



**Figure 2 :** Répartition des composts et des paramètres de caractérisation de la composition minérale dans le plan 1et 2 d'une analyse en composante

### Distribution des différents composts sur les facteurs

Les facteurs F1 et F2 avec des valeurs propres respectives de 8,95 et 1,89 puis des pourcentages de variances totales de 74,6 et 15,7 % expriment mieux l'information contenue dans l'ensemble de données original (Tableau III). Une corrélation est significative dans cette étude lorsqu'elle est supérieure ou égale à 0.70 [25-26]. Au regard des corrélations, toutes les variables, à l'exception du pH, sont corrélées au facteur 1. De ce fait, tous les composts sont mieux décrits par le facteur F1 (Tableau III). Quant aux composants de ces composts, seul le pH avec un coefficient de corrélation -0,04 ne peut être expliqué par cet axe (Tableau III).

**Tableau III : Distribution spatiale des paramètres physiques et chimiques**

Variables	F1	F2
Azote total (NT)	0,97	0,04
Phosphore total (PT)	0,94	0,15
Potassium (K)	0,73	-0,55
Magnésium (Mg)	0,77	-0,55
Calcium (Ca)	0,99	0,07
MOT	0,89	0,26



<b>COT</b>	0,88	0,26
<b>C/N</b>	0,84	0,39
<b>pH</b>	-0,04	-0,95
<b>Conductivité</b>	0,95	0,16
<b>Salinité</b>	0,95	0,13
<b>Phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	0,94	0,15
<b>Val Propre</b>	8,95	1,89
<b>% Total variance</b>	74,61	15,77
<b>Cumul Val Propre</b>	8,95	10,84
<b>Cumul %</b>	74,61	90,38

#### Corrélation entre composants physiques et chimiques des composts

L'étude statistique des paramètres physiques et chimiques des différents composts a permis d'obtenir le tableau de corrélation (Tableau IV). Il ressort de ce tableau que l'azote total est fortement corrélé au phosphore total, au calcium, à la conductivité, à la salinité et au phosphate avec des corrélations respectives de 0,98 ; 0,98 ; 0,94 ; 0,94 et 0,98. En plus de ces composants, le magnésium, la matière organique totale (MOT) et le carbone organique total avec des corrélations respectives de 0,74 ; 0,82 et 0,82 sont aussi corrélés à l'azote. En dehors de l'azote total, le phosphore total est fortement corrélé au calcium, à la salinité, au phosphate et la conductivité avec des corrélations respectives de 0,95 ; 0,91 ; 1 et 0,92. Cependant, le phosphate est moyennement corrélé à la matière organique et au carbone organique total. Le potassium quant à lui n'est corrélé qu'au magnésium à 0,84. La conductivité, la salinité et le phosphate sont proches du calcium avec des corrélations respectives de 0,96, 0,95 et 0,97. Ces trois composants sont aussi corrélés à la matière organique et au carbone organique total.

**Tableau IV : Corrélation entre les différents paramètres des composts**

Paramètres	NT	PT	K	Mg	Ca	MOT	COT	C/N	pH	Cond	Salinité	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
<b>NT</b>	1											
<b>PT</b>	0,98	1										
<b>K</b>	0,65	0,51	1									
<b>Mg</b>	0,74	0,64	0,84	1								
<b>Ca</b>	0,98	0,95	0,67	0,71	1							
<b>MOT</b>	0,82	0,76	0,64	0,55	<b>0,88</b>	1						
<b>COT</b>	0,82	0,76	0,64	0,54	<b>0,88</b>	1,00	1					
<b>C/N</b>	-0,85	-0,77	-0,81	-0,88	-0,79	-0,59	-0,59	1				
<b>pH</b>	-0,07	-0,16	0,46	0,44	-0,07	-0,31	-0,31	-0,25	1			

<b>Cond</b>	0,94	0,92	0,56	0,63	<b>0,96</b>	0,85	<b>0,85</b>	-0,67	-0,11	1		
<b>Salinité</b>	0,94	0,91	0,58	0,64	<b>0,97</b>	0,85	<b>0,85</b>	-0,68	-0,08	<b>0,99</b>	1	
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,98	1,00	0,51	0,64	<b>0,95</b>	0,77	<b>0,77</b>	-0,78	-0,17	0,92	0,92	1

P < 0.05

Au regard des différentes corrélations entre la plupart des paramètres physiques, chimiques et l'azote total, un bon compost serait celui qui renferme nécessairement de l'azote. Les fortes corrélations de 0,96 et 0,99 observées respectivement entre la conductivité et le calcium puis la salinité et le calcium corroborent les affirmations de [27]. Les sels de calcium sont en grande partie responsables de la conductivité dans l'eau et dans les sols. En effet, les sels de calcium participent à la salinité qui impacte positivement la conductivité. En plus, les différentes corrélations entre la conductivité, la salinité et les phosphates et les autres paramètres implique aussi qu'un compost aura de bonnes propriétés si sa conductivité, sa salinité et sa teneur en phosphate sont proportionnelles.

#### 4. Conclusion

La présente étude a permis de mettre en évidence la richesse en minéraux (N, P, K, Mg et Ca) des composts fabriqués à base de pelures de bananes, d'épluchures d'ignames et de maniocs et aussi des mélanges issus de ces trois déchets. Les meilleures formulations obtenues ont été C3, C5, C6, C7. Les pelures de bananes plantains broyées (C3) utilisées simples ou en mélanges avec le compost d'épluchures d'ignames et ou de maniocs (C5, C6 et C7) se minéralisent et libèrent rapidement les éléments nutritifs pour les mettre à la disposition des plantes. Le compost C7 (mélange de pelures de bananes plantains, d'épluchures d'ignames et d'épluchures de maniocs) a présenté les meilleures caractéristiques. Il apparaît clairement de cette étude que les composts issus des pelures de bananes broyées (C3) ou en mélanges avec les épluchures d'ignames et ou de maniocs (C5, C6 et C7) peuvent être conseillées aux cultivateurs parce que riches en minéraux, accessibles, bon marchés et faciles à fabriquer. Leur vulgarisation pourrait contribuer à la pratique de l'agriculture biologique et à assainir l'environnement urbain.

#### References

- [1] Z. Mejraoua, N. E. Zine, (2017) Caractérisation physico-chimique du lixiviat de La décharge sauvage de Meknes, *European Scientific Journal*, 13: 154.
- [2] K. B. J. Possilétya, K. V. Kouamé, C. Fé Doukouré, D. A. C. Yapi, A. S. Kouadio, Z. Ballo, T. A. Sanogo, (2019) *Risques Sanitaires Liés Aux Déchets Ménagers Sur la Population D'Anyama (Abidjan-Côte d'Ivoire)*, VertigO la Revue Électronique en Sciences de L'environnement, No 19.
- [3] R. Dinesh, V. Srinivasan, S. Hamza, A. Manjusha, (2010) Short-term incorporation of organic manures and biofertilizers influences biochemical and microbial characteristics of soils under an annual crop [Turmeric (*Curcuma longa* L.)], *Bioresource Technology*, 101: 4697-4702.
- [4] C. Ning, P. Gao, B. Wang, W. Lin, N. Jiang, K. Cai, (2017) Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content, *Journal of Integrative Agriculture*, 16: 1819-1831.
- [5] Z. Boli, E. Roose, (2000) Rôle de la jachère de courte durée dans la restauration de la productivité des sols dégradés par la culture continue en savane soudanienne humide du Nord-Cameroun. In: F. Christian, P. Roger, (Ed.). *La jachère en Afrique Tropicale : Rôles, Aménagement, Alternatives*, Actes du Séminaire International.
- [6] A. Kotaix, T. Angui, S. Bakayoko, K. E. Koffi, K. N'goran, N. Kouamé, B. Koné, P. Kouassi, (2019) Effets d'engrais organique liquide (NPK 5-9-18) et minéral (NPK 12-11-18) sur la matière organique du sol et du rendement de la tomate au Sud et au Centre Ouest de la Côte d'Ivoire, *Journal of Animal and Plant Sciences*, 41: 7055-7067.
- [7] K. C. Mulaji, (2011) *Utilisation des Composts de Biodéchets Ménagers Pour L'amélioration de la Fertilité des sols Acides de la Province de Kinshasa (République Démocratique du Congo) (de Doctorat)*, Université de Liège, p220.
- [8] E. L. Bomisso, G. Ouattara, S. Tuo, T. F. Zeli, S. Aké, (2018) Effet du mélange de pelure de banane plantain et de compost de fiente de poules sur la croissance en pépinière de rejets écaillés de bananier

- plantain, variété Big Ebanga (Musa AAB sg Plantain), *Journal of Applied Biosciences*, 130: 13126-13137.
- [9] Z. Siddiqui, D. Hagare, V. Jayasena, R. Swick, M. M. Rahman, N. Boyle, M. Ghodrat, (2021) Recycling of food waste to produce chicken feed and liquid fertiliser, *Waste Management*, 131: 386-393.
- [10] G. Tortosa, J. A. Albuquerque, G. Ait-Baddi, J. Cegarra, (2012) The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (“alperujo”), *Journal of Cleaner Production*, 26: 48-55.
- [11] J. T. Upite, A. K. Misonga, E. K. M. Lenge, L. N. Kimuni, (2019) Effets des composts ménagers sur les propriétés du sol et sur la productivité des cultures légumières: Cas de la tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill), *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 13: 3411-3428.
- [12] FAO, (2010). *Répercussions du Changement Climatique Pour la Sécurité Alimentaire et la Gestion des Ressources Naturelles en Afrique* (ARC/10/8), Conférence Régionale Pour l’Afrique. Luanda, Angola. p23
- [13] J. Bellarby, B. Foreid, A. Hastings, P. Smith, (2008) *Agriculture et Changement Climatique*. p10.
- [14] Nature Québec, (2009). *Des Pratiques Agricoles Ciblées Pour la Lutte Aux Changements Climatiques*, Nature Québec. p44.
- [15] F. J. Larney and D. A. Angers, (2012): The role of organic amendments in soil reclamation: A review. *Canadian Journal of Soil Science*, 92: 19-38.
- [16] G. Biego, K. Koffi, K. Chatigre, L. Kouadio, (2011) Détermination des minéraux de sous-produits de cultures d’exportation et vivrières de Côte d’Ivoire. *Journal des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques*, 12: 13-24.
- [17] M. Montcho, B. Severin, B. Aboh, V. B. Yameogo, C. Chrysostome, G. Mensah, (2017) Utilisation des sous-produits agricoles et agro-industriels dans l’alimentation des ovins Djallonké au Bénin: Perception des éleveurs, préférences et performances de croissance. *Afrique Science*, 13(5): 174-187.
- [18] M. Alexander, (1978) Introduction to soil microbiology. *Soil Science*, 125: 331.
- [19] J. O. Azeez, W. Van Averbeké, (2010) Nitrogen mineralization potential of three animal manures applied on a sandy clay loam soil. *Bioresource Technology*, 101: 5645-5651.
- [20] M. P. Bernal, A. F. Navarro, M. A. Sánchez-Monedero, A. Roig and J. Cegarra, (1998) Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 30(3): 305-313.
- [21] Soumare M., Tack F.M.G. & Verloo M.G. 2003. "Effects of a municipal solid waste compost and mineral fertilization on plant growth in two tropical agricultural soils of Mali." *Bioresource Technology* 86: 15-20.
- [22] A. Damien, (2004) *Guide du Traitement des Déchets*, 3rd éd. Paris, France. p431.
- [23] Afnor, (1981) *Amendements Organiques. Dénominations et Spécifications*. Norme Française NFU, No. 44051.
- [24] H. Peña, H. Mendoza, F. Diánez M. Santos, (2020) Parameter selection for the evaluation of compost quality. *Agronomy, KROS Publications* 6 [www.ijacskros.com](http://www.ijacskros.com) 10: 1567.
- [25] H. Koné, K. Koné, T. Tiho, K. Adoubé, K. B. Yao, (2022) Improvement of physicochemical and bacteriological parameters of a lake water using sand as filter. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 559: 1-6.
- [26] A. R. Kouakou, (2017) *Evaluation de la Spéciation, de la Biodisponibilité et de la Toxicité Potentielle des Métaux Cadmium, Cuivre, Plomb et Zinc Dans les Sediments du Canal de Vridi (Côte D’Ivoire)*. (Thèse de Doctorat). Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan (Côte d’Ivoire).
- [27] J. Rodier, B., Legube and N. Merlet, (2009) *L’analyse de L’eau*. 9th éd. Dunod, Paris.



# Contribution au contrôle de qualité des solutions et des gels hydroalcooliques analysés au LNS en période de covid-19

CISSE Mody<sup>1,3,4</sup>, BADIAGA Mamadou<sup>2</sup>, CISSE Bakary Moussa<sup>1,3</sup>, DEMBELE Ousmane<sup>1,3</sup>, KONE Mariam<sup>2</sup>, Coulibaly Sanou Khô<sup>1</sup>, DIARRA Manchière<sup>4</sup>, COULIBALY Seydou Moussa<sup>1</sup>, SOMBORO A. Aimé<sup>4</sup>, KOUMARE Y. Benoît<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire National de la santé de Bamako

<sup>2</sup>Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

<sup>3</sup>Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.

<sup>4</sup>Laboratoire de chimie organique et de substances naturelles, Faculté de Sciences et Techniques de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

<sup>5</sup>Institut National de la Santé Publique

Adresse/téléphone : monoci89@gmail.com /+22376103476

## Résumé

Les solutions et les gels hydroalcooliques sont aujourd'hui couramment utilisés pour prévenir le risque de transmission de virus, bactéries ou champignons par contamination des mains. L'usage des solutions hydroalcooliques est recommandé par l'Organisation Mondiale de la Santé dans le cadre du plan de lutte contre les infections nosocomiales. Leur utilisation est recommandée dans la pratique des soins de santé. Leur utilisation est en remplacement ou en complément du lavage chirurgical qui se généralise dans les blocs opératoires. En cette période pandémique où les SHA sont plus recommandées et vu que peu d'études au Mali sont menées sur ces SHA. Nous avons déterminé les paramètres physicochimiques des solutions et des gels hydroalcooliques vendus en période de covid-19 à Bamako. Notre étude s'est portée sur une soixantaine d'échantillons de solutions et de gels hydroalcooliques. Parmi ces échantillons, certains ont été fabriqués au Mali et d'autres exportés des pays étrangers. Les analyses ont porté sur le degré alcoolique, la teneur en peroxyde ou eau oxygénée. Parmi les échantillons analysés 36,37% sont conformes aux normes recommandées par l'OMS et le LNS et 63,63% sont non conformes. La fabrication des gels ou solutions hydroalcooliques doivent être conforme à des normes strictes afin de garantir l'efficacité des matières premières ainsi que la qualité et la pureté des produits finis.

Mots clés : covid-19, solutions hydro-alcoolique, contrôle de qualité

## Abstrat

Hydroalcoholic solutions and gels are now commonly used to prevent the risk of transmission of microorganisms through hand contamination.

The use of hydroalcoholic solutions is recommended by the World Health Organization as part of the plan to fight against nosocomial infections. Their use recommended in the practice of health care. In this pandemic period when HAS are more recommended and since few studies in Mali are carried out on these HAS. We have determined the physicochemical parameters of the hydroalcoholic solutions and gels sold during the covid-19 period in Bamako. Our study focused on around sixty samples of hydroalcoholic solutions and gels. Among these samples, some were made in Mali and others exported from foreign countries. The analyzes focused on the alcoholic degree, the content of peroxide or hydrogen peroxide. Among the samples analyzed, 36.37% comply with the standards recommended by the WHO and the LNS and 63.63% are non-compliant. The manufacture of hydroalcoholic gels or solutions must comply with strict standards in order to guarantee the effectiveness of the raw materials as well as the quality and purity of the finished products.

Keywords : covid-19, Hydroalcoholic solutions, gels, contrôle de qualité

## Introduction

Les solutions hydro-alcooliques sont des solutions antiseptiques permettant des gestes d'hygiène des mains sans eau [1]. Ils contenant habituellement 60 à 85% d'éthanol ou d'isopropanol et conçues pour être appliquées sur les mains en vue de réduire le nombre de micro-organismes[2]. En santé publique depuis 1977, plusieurs études font l'évaluation des pratiques d'hygiène des mains [2]. Les infections Associées aux Soins (IAS) constituent un problème majeur de santé publique car elles sont toujours associées à une morbidité et un coût additionnel important [3]. Dès 2001, les solutions hydroalcooliques sont promues pour lutter contre les maladies nosocomiales. À partir de 2009, différents organismes de

prévention de santé dont l'OMS au niveau mondial ou l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des Produits de Santé en France recommandent l'usage de solutions hydroalcooliques à titre de comportements-barrière dans le cadre de la prévention de la diffusion des germes lors des crises pandémiques grippales, elle a été recommandée aussi pour la pandémie qui bouleverse le monde depuis fin 2019 [2]. En Afrique, la prévalence des infections associées aux soins varie entre 2,5% et 14,8% [4]. La pratique de l'hygiène des mains contribue à réduire ou à limiter le risque de transmission des germes, des micro-organismes et à prévenir la contamination des personnes ou objets manipulés [5]. Dans les années 1960, les internes en cardiologie constataient que la solution au formaldéhyde dans laquelle les chirurgiens trempaient leurs mains contenant des bactéries car de nombreux patients mouraient d'infections postopératoires. Le lavage des mains des chirurgiens ne maintient pas la stérilité sur toute la durée des opérations [2]. Les chimistes Rollfsteinhagen et BODE & CO spécialistes en produits désinfectants ont créé un produit qu'on peut appliquer directement sur les mains avec un distributeur à action désinfectante rapide en quelques minutes et à effet bactéricide [3]. Après plusieurs essais et une autorisation de mise sur le marché en 1965, la première solution hydroalcoolique est commercialisée à Hambourg sous le nom de Sterilium [2]. En 1970 Walter Koller et Manfred ROTTER publient des travaux sur l'efficacité antimicrobienne de la solution hydroalcoolique [2]. Didier Pittet a rendu public en 1995 la formulation de la solution hydroalcoolique en particulier auprès de l'OMS et empêche sa privatisation qui fait de lui le médecin le plus cher au monde par manque à gagner [2]. Les mains sont responsables de 80% de transmission de microbes. Ces infections sont pour la plupart transmises par les mains qui constituent le véhicule le plus fréquent de transmission des germes au cours des soins. Ainsi, parmi les mesures destinées à prévenir ces infections, l'hygiène des mains demeure le meilleur moyen de prévention des maladies acquises à l'Hôpital [6]. L'hygiène des mains est un élément clef de la lutte contre les infections associées aux soins et la transmission d'agents pathogènes [7]. Depuis la fin d'année deux mille dix-neuf (2019) à nos jours, le monde est bouleversé par une pandémie de « COVID-19 ». Pour la prévention et la non propagation de la maladie à la coronavirus, l'Organisation Mondiale de Santé a recommandé certaines mesures : l'utilisation courante des gels ou solutions hydroalcooliques, le port des masques, la distanciation sociale [8]. L'objectif général de ce travail est de contribuer au contrôle de qualité des solutions et gels hydroalcooliques reçus au service physico-chimique du LNS en période covid-19 au Mali.

## **Matériel ET méthodes**

### **Période et Lieu d'Etude**

Il s'agissait d'une étude analytique sur le contrôle de qualité des solutions et gels hydroalcooliques reçus au service de physico-chimie du Laboratoire National de la Santé en période de Covid 19. L'étude concernait les échantillons reçus entre mars et juin 2020

**Type d'étude :** C'était une étude analytique basée de contrôle de la qualité physico-chimique des gels et des solutions hydroalcooliques

**Echantillonnage :** était constitué des gels et solutions hydroalcooliques importés ou fabriqués au Mali, reçus au LNS en période de covid19 ( voir tableau I).

### **Matériel**

Les matériels utilisés lors de ce stage se composent de matériel de laboratoire (verreries, outils, ...), d'alcoomètre (ALCOMAT GILBERTINI), d'acide sulfurique 1N, d'ammonium molybdate, d'Iodure de potassium 20% d'amidon, thiosulfate de sodium, les différents échantillons de produits hydroalcooliques provenaient de la Sous-région et du Mali.

**Tableau I** : Différentes provenances des gels et solutions hydroalcoolique

<b>Produits hydroalcooliques</b>	<b>Sous-région</b>	<b>Mali</b>	<b>Total</b>
<b>Gels hydroalcooliques</b>	<b>30</b>	<b>21</b>	<b>51</b>
<b>Solutions hydroalcooliques</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Total</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>61</b>

## Méthodes

### Evaluation de la teneur en alcool

Elle consiste à vérifier le degré alcoolique à travers un alcoomètre ALCOMAT GILBERTINI. Dans le cas d'un gel hydroalcoolique, on extrait d'abord l'alcool à travers un distillateur. Ensuite nous avons prélevé 80 mL de cette solution mère et transvasé dans une éprouvette graduée de 100 mL. Nous avons plongé l'alcoomètre avec précaution dans l'éprouvette puis effectuer la lecture une fois que l'alcoomètre est en équilibre et flotte librement sans toucher les bords de cette éprouvette. A la fin on relève le degré alcoolique à 20°C à travers des chiffres qui s'affichent sur l'écran [8].

### Evaluation de la teneur en peroxyde ou eau oxygénée

Elle consiste à vérifier la teneur en peroxyde. Nous avons introduit à l'aide d'une pipette graduée 20 mL de l'échantillon dans un bécher de 100 mL puis nous ajoutons à cette solution fille 10 mL d'acide sulfurique 1N, 0,25 mL d'ammonium molybdate R2x, 5 mL d'iodure de potassium 20% et quelques gouttes d'amidon. Nous avons plongé un agitateur magnétique afin d'agiter le mélange puis titré le mélange avec une solution de thiosulfate de sodium jusqu'au virage du jaune à l'incolore. A la fin de la manipulation nous avons relevé le volume de thiosulfate de sodium versé [9].

## Résultats et discussion

### Echantillons de solutions hydroalcooliques

#### Température et densité

Tous les échantillons avaient une température de 25°C et une densité de 0,98.

#### Recherche du degré alcoolique :

Les résultats du degré alcoolique sont dans le tableau II

**Tableau II** : Répartition des échantillons de solutions hydroalcooliques selon le degré alcoolique

<b>Echantillons</b>	<b>Degré alcoolique</b>
<b>03-20 A</b>	<b>74,79±1,801</b>
<b>03-20 B</b>	<b>82,93±1,385</b>
<b>04-20 C</b>	<b>77,47±1,079</b>
<b>04-20 D</b>	<b>80±0</b>
<b>04-20 E</b>	<b>80,5±0,288</b>

n =2 avec un erreur standard (±)

Nous avons observé que tous les lots reçus, respectaient les normes pour l'usage de désinfectants des mains. Selon les normes recommandées par l'OMS, les limites d'acceptabilité sont de  $\pm 5\%$  de la concentration finale (75% - 85% pour l'éthanol). Les 5 lots de solutions hydroalcooliques répondent tous aux normes de degré alcoolique de l'OMS et du LNS (75-85%,  $\pm 5\%$ ) soit 100%.

### Recherche du taux de peroxyde

Les résultats de l'évaluation du taux sont dans tableau ci-dessous :

**Tableau III** : Répartition des solutions hydroalcooliques selon le taux de peroxyde

Echantillons	Taux de peroxyde
03-20A	0,18 $\pm$ 0,048
03-20B	0,3 $\pm$ 0,081
04-20C	0,1 $\pm$ 0
04-20D	0,05 $\pm$ 0
04-20E	0,075 $\pm$ 0,020

n= 2 avec une erreur standard ( $\pm$ )

Selon les recommandations de L'OMS le taux de peroxyde dans les normes est de 0,125 (v /v). Sur les 5 lots de solutions hydroalcooliques analysés, deux lots (03-20A ; 03-20B) ne correspondent pas aux normes peroxyde recommandées par l'OMS et celui du LNS soit 40% de non-conformité. Et 3 lots sont conformes aux normes de l'OMS 0,125 (v /v), soit 60% de conformité.

### LES ECHANTILLONS DE GELS HYDROALCOOLIQUES

Nous avons analysé des gels hydroalcooliques fabriqués au Mali et ceux venus de la sous-région en période de covid19. Le nombre de gel était de 17 lots.

### Recherche du degré alcoolique des gels hydroalcooliques

Le nombre de gel analysé, était au nombre de 17 lots.

**Tableau IV** : Répartition des gels hydroalcooliques selon le degré alcoolique

Echantillons	Degré Alcoolique
03-20A	65,996 $\pm$ 2,14
03-20B	73,003 $\pm$ 1,40
03-20C	69,483 $\pm$ 2,13
03-20D	55,54 $\pm$ 2,348
04-20A	62,916 $\pm$ 2,29
04-20B	68,766 $\pm$ 1,92
04-20C	72,773 $\pm$ 3,46
04-20D	53,706 $\pm$ 3,13
04-20 <sup>E</sup>	59,77 $\pm$ 1,85



<b>05-20A</b>	<b>62,45±1,05</b>
<b>05-20B</b>	<b>65,846±0,84</b>
<b>05-20C</b>	<b>72,3±2,51</b>
<b>05-20D</b>	<b>66,943±1,50</b>
<b>05-20<sup>E</sup></b>	<b>74,666±1,34</b>
<b>06-20A</b>	<b>76,2±1,34</b>
<b>06-20B</b>	<b>60,003±2,61</b>
<b>06-20C</b>	<b>66,003±0,71</b>

n=3 avec une erreur standard ( $\pm$ ), chaque lot a trois échantillons

Selon les normes de l’OMS dont la marge est de 75-85 % d’alcool avec une limite d’acceptabilité de  $\pm 5\%$ . Nous constatons que sur les 17 lots, 12 lots (colorés en rouges) ne correspondent pas aux normes recommandées par l’OMS et la monographie du LNS soit 70% de non-conformité. Sur les 17 lots de gels analysés, 5 lots sont conformes aux normes recommandées par l’OMS soit 29% de conformité.

**Tableau V** : Répartition des gels selon le taux de peroxyde

<b>Echantillons</b>	<b>Taux de peroxyde</b>
<b>03-20A</b>	<b>0,1±0,0001</b>
<b>03-20B</b>	<b>0</b>
<b>03-20C</b>	<b>0,02±0,015</b>
<b>03-20D</b>	<b>0,12±0,0115</b>
<b>04-20A</b>	<b>0,1±0,0001</b>
<b>04-20B</b>	<b>0,033±0,033</b>
<b>04-20C</b>	<b>0</b>
<b>04-20D</b>	<b>0,04±0,01</b>
<b>04-20<sup>E</sup></b>	<b>0,123±0,003</b>
<b>05-20A</b>	<b>0,1±0,0001</b>
<b>05-20B</b>	<b>0,1±0,0001</b>
<b>05-20C</b>	<b>0</b>
<b>05-20D</b>	<b>0</b>
<b>05-20E</b>	<b>0</b>
<b>06-20A</b>	<b>0,066±0,033</b>
<b>06-20B</b>	<b>0,106±0,006</b>
<b>06-20C</b>	<b>0,066±0,016</b>

n=3,avec une erreur absolue ( $\pm$ ), chaque lot a trois échantillons

Nous avons observé que sur les 17 lots, 6 lots (coloré en bleu : 03-20B ;04-20C ;05-20B ; 05-20C ; 05-20D ;05-20E) ne contiennent pas de peroxyde et les vingt et une autres respectent les normes recommandées par L’OMS : le taux de peroxyde dans les normes est 0,125 (v/v) et selon Pharm-Ed (0,112-0,137% [v/v]).

## Conclusion

Les produits hydroalcooliques sont aujourd'hui couramment utilisés pour prévenir le risque de transmission de virus, des bactéries ou des champignons par contamination des mains. Ils sont plus utilisés dans le secteur de la santé pour éviter la contamination des populations. Le but de ce travail était d'évaluer la qualité physico-chimique (degré alcoolique et le taux de peroxyde). Sur les vingt-deux (22) lots de solutions et gels hydroalcooliques ; 36,36% correspondent aux normes recommandées par l'OMS et le LNS. Au regard de ces résultats, nous pensons avoir apporté notre modeste contribution dans la lutte contre la contrefaçon médicamenteuse. La vigilance doit rester de mise pour le contrôle de qualité des solutions et des gels hydroalcooliques.

## Refernces bibliographiques

**Agence de la santé publique du Canada, 2012.** Pratiques en Matière d'Hygiène des Mains dans les milieux de soins, prévention et contrôle des maladies infectieuses. Document technique, 104p

Wikipedia : L'historique sur les solutions hydroalcooliques (20/JUIN/2020 à 10H)

**Mekpo A. H.,2017,** Etude comparative de l'efficacité de deux solutions hydro-alcooliques vendues dans les officines de pharmacie et celle utilisée à l'hôpital de zone D'ABOMEY-CALAVI SO-AVA, Université d'ABOMEY-CALAVI, Ecole polytechnique d'abomey-calavi (EPAC),Mémoire option analyses biomédicales,45p

**Bagheri Nejad S, Allegranzi B, Syed S B, Ellis B, Pittet D, 2011.** Health-care-associated infection in Africa: a systematic review. Bull World Health Organ.89 (10):757-65.

**KAMILIA M., 2018,** Préparation et caractérisation d'une formule d'un gel hydroalcoolique, Université AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA-Institut de Technologie, Mémoire de licence,44p.

**Oké M A, Bello A B, Odebisi M B, Ahmed El-Imam A M, Kazeem M O, 2013.** Evaluation of antibacterial efficacy of some alcohol-based hand sanitizers sold in Ilorin (North-central Nigeria). Ife Journal of Science. 15(1): 185-188.

**Samaké S. D., 2011,** Mise en place de stratégie multimodale de l'OMS pour la promotion de l'hygiène des mains du CHU Gabriel Touré dans le département de médecine », Université des Sciences des Techniques et des Technologie de Bamako (USTTB); thèse pharmacie ;

**OMS, 2009,** Guide de production de formulation des produits hydroalcooliques recommandé par L'OMS **Hôpitaux Universitaires Genève (HUG) Pharmed. datapharma.Ch,** Vérification de la concentration de l'éthanol dans une solution hydroalcoolique, consultez le 18/03/2019

## **Amélioration des paramètres physiques et chimiques et bactériologiques de l'eau de lac à partir d'un filtre à sable**

HORO KONE<sup>1\*</sup>, KONAN EDMOND KOUASSI<sup>2</sup> SYLVIE TINDO AFFOUE KONAN<sup>2</sup>, BENJAMIN YAO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>departement des sciences et techniques de l'Université Alassane Ouattara BP v18 Bouake 01

<sup>2</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFRSFA, Université Nangui-Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 01, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Nouvelles (LAPISEN Génie des procédés, Institut National Polytechnique Felix Houphouët-Boigny, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

### **Résumé**

Dans un contexte de raréfaction de l'eau potable, cette étude a été initiée dans le but d'aider la population rurale à rendre potable l'eau brute de surface pour leur bien-être. Pour ce faire, un prototype manuel comprenant un procédé de filtration sur sable a été testé. Une analyse statistique a permis de montrer que la turbidité, la conductivité et la température étaient plus importantes en saison sèche qu'en saison des pluies. Quant aux paramètres chimiques tels que la demande chimique en oxygène (DCO), les nitrates et les phosphates étaient abondants en période de pluie. Lorsque 14 m<sup>3</sup> d'eau ont traversé le filtre, seulement 8 m<sup>3</sup> ont pu avoir une baisse de turbidité allant de 0,12 à 0,6 unité de turbidité néphélométrique. Des taux d'abattement de 96,74, 98,32, 64,15, 9,92, 80 et 75 %, respectivement ont été également observés, pour la DCO, la turbidité, les nitrates, la température, le carbonate de calcium et le Mg<sup>2+</sup>. En plus, des taux de réduction de 94,03, 100 et 95,65% respectifs des germes aérobies mésophiles, d'*Escherichia coli* et des streptocoques, montrent que ce prototype est une alternative. Alors, sa vulgarisation serait une garantie d'une eau de qualité en milieu rural.

**Mots clés :** *Escherichia coli*, Filtre, Prototype, Sable.

### **Improvement of Physicochemical and Bacteriological Parameters of a lake water using sand as Filte**

#### **Abstract**

In a context of drinking water scarcity, this study was initiated with the aim of helping the rural population to make raw surface water drinkable for their well-being. For this purpose, a manual prototype including a sand filtration process was tested. Statistical analysis showed that turbidity, conductivity and temperature were higher in the dry season than in the rainy season. As for chemical parameters such as chemical oxygen demand (COD), nitrates and phosphates were abundant in the rainy season. When 14 m<sup>3</sup> of water passed through the filter, only 8 m<sup>3</sup> were able to have a decrease in turbidity ranging from 0.12 to 0.6 nephelometric turbidity units. Removal rates of 96.74, 98.32, 64.15, 9.92, 80 and 75%, respectively, were also observed for COD, turbidity, nitrate, temperature, calcium carbonate and Mg<sup>2+</sup>. In addition, reduction rates of 94.03, 100 and 95.65% respectively of mesophilic aerobic germs, *Escherichia coli* and streptococci, show that this prototype is an alternative. Therefore, its popularization would be a guarantee of quality water in rural areas.

**Key words:** *Escherichia coli*, Filter, Prototype, Sand.

#### **Introduction**

L'accès à l'eau potable est l'une des crises mondiales qui persiste. Cette crise qui est en voie de résolution complète dans certains continents tels que l'Amérique et l'Europe, continue de sévir en Asie et en Afrique plus particulièrement en Afrique subsaharienne et plus spécifiquement en Côte d'Ivoire. Selon [1] la consommation d'eau insalubre est responsable de la mort de 57000 personnes par an [2] liée à l'hépatite C et un nombre de 500 000 à 700 000 personnes atteintes de choléra sont rapportés. En plus du choléra, la typhoïde est l'une des maladies qui cause la mort de milliers de personnes. Une

estimation de 22 millions de personnes aurait contracté cette maladie qui en a tué 216 000 surtout les enfants en âge d'être scolarisés et des jeunes adultes [1 ;3]. Les systèmes d'adduction en eau potable étant coûteux, il n'existe pas dans certaines contrées rurales en CI. Les gouvernants tentent de résoudre ce problème à travers les pompes hydrauliques villageuses qui malheureusement tarissent par moment ou sont insuffisantes pour alimenter l'ensemble de la population. Ainsi, face à une telle situation, les populations sont souvent obligées de se tourner vers les eaux de surfaces qui ne sont presque jamais salubres sans traitement préalable. C'est le cas de Dougba, village situé sur l'axe Abidjan-Yamoussoukro qui ne dispose qu'une seule pompe hydraulique villageoise. Pour combler leurs besoins en eau, les populations font recours à l'eau du lac sans se soucier des inconvénients. Cependant, s'il est vrai qu'il existe des solutions telles que l'usage des membranes, l'ozonation et le charbon actif, leur acquisition nécessite des fonds économiques. Avertis par cette situation un prototype simple et manuel incluant un procédé de filtration sur sable a été inventé en vue de rendre potable l'eau à moindre coût.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Echantillonnage**

L'eau du lac, le système de filtration et le matériel Labo ont été les principaux matériels utilisés dans ce travail. D'abord, des prélèvements d'échantillons de lac ont été effectués avec intervalle d'un jour pendant un an afin de déterminer les caractéristiques physicochimiques et la variation de ces caractéristiques au cours de l'année. Ensuite, les échantillons ont été analysés au Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) de l'INP-HB en dehors de la température, de la turbidité et le pH qui ont été mesurés in situ. Pour finir, des échantillons d'eau ont été prélevés après filtration puis analysés afin d'évaluer l'efficacité du système de traitement.

### **2.2. Sables constitutif du filtre**

Le sable utilisé a été prélevé sur le site Nord de l'institut polytechnique Félix Houphouët Boigny (INP-HB). Dans un premier temps le sable a été prélevé de manière à éviter les grosses particules et une partie de la matière organique. En second, un lavage à l'eau de robinet a été effectué pour éliminer la matière organique et autres impuretés puis le sable a été trempé dans de l'eau oxygénée de pH=1,38. Pour finir, le sable a été lavé après 24h jusqu'à ce que le pH tende vers 7 avant d'être séché à l'étuve à 105°C pendant 24h et tamisé avec deux tamis Labo pour obtenir le sable fin et sable grossier. Si le séchage doit se faire à la température ambiante il faut 3 à quatre jours selon l'ampleur de l'ensoleillement.

### **2.3. Préparations des milieux de culture**

Pour les échantillons à analyser, la technique utilisée est l'ensemencement dans la masse ou par incorporation. Cela a consisté à ensemencer les boîtes de pétri avec 1 mL des échantillons bien agités avant de couler les milieux. Le volume de l'inoculum a été de 1 mL. Les milieux ont été solidifiés dans les boîtes de pétri et ont été incubés à l'étuve à 37°C pendant 24 heures pour les GAM et Staphylocoques et 44°C pendant 48 pour E-coli.

Les taux d'abattement ont été calculés selon l'équation 1 [4]

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Avec  $C_0$  la concentration initiale du polluant et  $C_t$  la concentration du polluant en sortie du système.

## 2.4. Description de la méthode de captage et du fonctionnement du puits

Le système mis en place pour réduire la charge de l'eau brute est indiqué par la figure 1. D'abord, un puits (4) de 3 m de profondeur a été créé à 8 m du lac (7). Une conduite en pvc (9) enterrée dans la portion de terre (3) et munie d'un filtre (6) a permis de capter l'eau du lac. Ensuite, une pompe mécanique (2) fabriquée localement et actionnée manuellement (1) a permis de refouler l'eau par une conduite en pvc (5). Pour une meilleure protection de l'eau captée, le puits a été fermé hermétiquement par une dalle en béton (8). Pour finir, un filtre en PVC de 80cm de hauteur avec trois couches de sable superposées a été associé en sortie du système afin de filtrer l'eau.

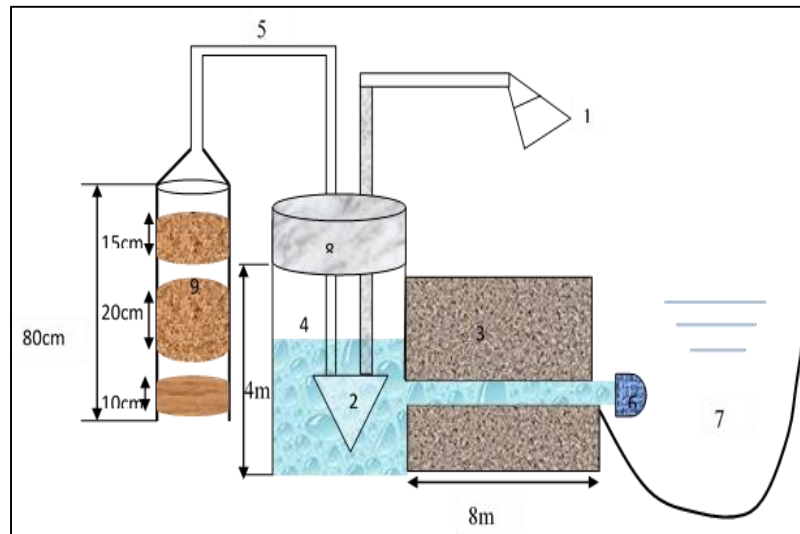


Figure 1 : système de captage de l'eau du lac

Après avoir recueilli les paramètres physiques et chimiques une étude statistique a été réalisée grâce au logiciel XLSTAT version 2017.

## 3. Résultat et discussion

### 3.1. Qualité physicochimique de l'eau brute de lac

Les valeurs moyennes des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau du lac de Dougba sur deux périodes de l'année sont consignées dans le tableau I.

Les résultats révèlent que l'eau du lac ne respecte pas les normes de qualité fixées par l'OMS (2011). En effet, certains paramètres physicochimiques (Conductivité, pH, turbidité, DCO et  $\text{NO}_3^-$ ) et bactériologiques sont au-delà des normes OMS. C'est le cas de la turbidité, de la demande chimique en oxygène (DCO) et du nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) qui ont varié avec la saison. Cela corrobore avec le constat de OMS, (2011) qui soutient que la qualité de l'eau de surface est fortement influencée par la saison, les types de roches et sols qu'elle traverse. En plus de ces paramètres, l'eau contient très peu de matière en suspension avec une légère élévation en période sèche. Contrairement aux paramètres cités précédemment, d'autres paramètres tels que la dureté, la température,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , TAC et les  $\text{SO}_4^{3-}$  respectent les normes OMS quelque soit la période d'échantillonnage. Ainsi, grâce à ces informations, l'on peut affirmer que l'eau du lac de Dougba est douce avec une température acceptable.

**Tableau I:** Valeurs moyennes des caractéristiques de l'eau brute du lac de Dougba

Paramètres	Saison sèche	Saison pluvieuse	OMS
DCO	(82,18 ± 0,19) mg/L	(58,88 ± 1,30) mg/L	< 30 mg/L
pH	(6,49 ± 0,20)	(6,81 ± 0,20)	6,5-8,5
Température	(28,2 ± 1) °C	(26,85 ± 1,00) °C	< 30° C
Turbidité	(7,83 ± 0,40) NTU	(5,75 ± 0,20) NTU	< 1 NTU
Mg <sup>2+</sup>	(0,16 ± 0,02) mg/L	(0,164 ± 0,03) mg/L	
Dureté	(6,22 ± 0,01) mg/L	(6,46 ± 0,02) mg/L	≤ 30 °f
Ca <sup>2+</sup>	(6,06 ± 0,03) mg/L	(6,295 ± 0,025) mg/L	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(0,01 ± 0,00) mg/L	(0,02 ± 0,00) mg/L	< 0,4 mg/L
CaCO <sub>3</sub>	(0,583 ± 0,015) mg/L	(0,73 ± 0,01) mg/L	
Conductivité	(154,95 ± 1,60) µS/cm	(254,45 ± 2,40) µS/cm	200-1000 µS/cm
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(39,73 ± 0,45) mg/L	(103,23 ± 1,05) mg/L	< 50 mg/L
TAC	(0,456 ± 0,001) mg/L	(0,376 ± 0,001) mg/L	≤ 500 mg/L
COT	(18,89 ± 1,30) mg/L	(12,831 ± 0,23) mg/L	
NT	(0,67 ± 0,01) mg/L	(1,66 ± 0,02) mg/L	
<i>E. Coli</i>	(10 ± 2) UFC	(30 ± 2) UFC	0 UFC
Coli totaux	(50 ± 2) UFC	(70 ± 1,5) UFC	1,5 UFC
Couleur	Très rougeâtre	Moins rougeâtre	Incolore
MES	(26 ± 1) mg/L	(18,60 ± 0,22) mg/L	< 25mg/L
Sulfates	(16,5 ± 1,5) mg/L	(10,86 ± 0,26) mg/L	< 250 mg/L

Cependant, la qualité de l'eau étant la résultante de tous les paramètres considérés selon les normes OMS, cette eau ne peut être consommée sans traitement préalable. En effet, avec des concentrations d'*E. Colis* et de coliformes totaux respectives de 10 et 50 UFC pour la période sèche et 30 et 70 UFC pour la période pluvieuse, l'eau du lac ne respecte pas les normes OMS (2011) qui sont de 0 UFC pour les *E. Colis* et 1,5 UFC pour les coliformes totaux. L'augmentation des concentrations bactériologiques en période pluvieuse serait liée à l'action des eaux de ruissellement qui auraient trimbalé les déchets humains responsables en parties des *E. colis* et Coliformes totaux [4].

En plus du facteur bactériologique, la coloration de l'eau du lac montre que celle-ci n'est pas potable car selon l'OMS, une eau potable est incolore. Cette forte coloration de l'eau en période de sécheresse est liée aux particules poussiéreuses. En effet, les pluies rares qui sont tombées en période de sécheresse ont à travers leurs eaux de ruissellement trimbalé les particules poussiéreuses.

Pour une meilleure appréhension de certains paramètres, physiques et chimiques et leur répartition une étude statistique a été réalisée.

### 3.2. Etude statistique des paramètres physiques et chimiques

#### 3.2.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'eau brute du lac contient plusieurs paramètres physicochimiques. Ceux-ci peuvent avoir des influences les uns sur les autres. Une analyse à composante principale a permis d'obtenir la figure 63 ainsi que le tableau II. Dans la présente étude, une corrélation est significative lorsqu'elle est supérieure à 0,70 [5]. Trois composantes principales (F1, F2 et F3) avec des valeurs propres supérieures à 1 expriment 79,37 % de la variance totale ont été considérés.

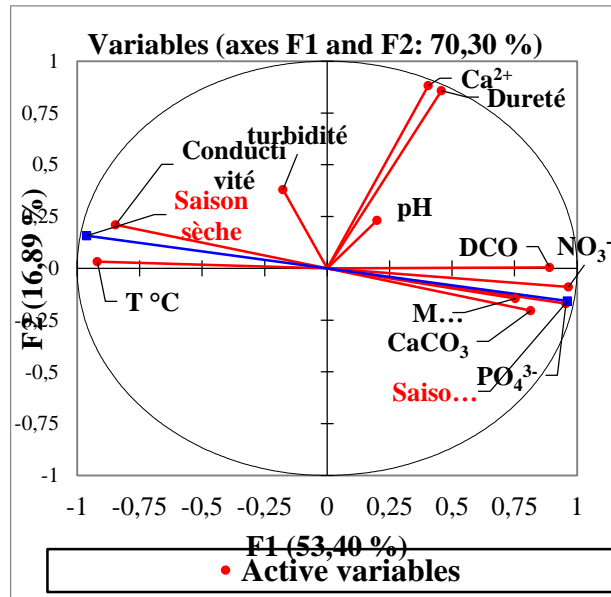


Figure 2: Influence des paramètres physicochimiques les uns sur les autres

Avec un pourcentage de 53,21 %, la composante principale (F1) est significativement corrélée avec le  $\text{NO}_3^-$  ( $r = 0,967$ ), la DCO ( $r = 0,897$ ), le  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0,952$ ), le  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,751$ ), la conductivité ( $0,841$ ) et  $\text{CaCO}_3$  ( $r = 0,815$ ). Cependant, elle représente une corrélation négative avec la température. A l'exception de la température ( $r = -0,915$ ), le  $\text{NO}_3^-$ , la DCO, le  $\text{PO}_4^{3-}$ , le  $\text{Mg}^{2+}$ , la conductivité et le  $\text{CaCO}_3$  sont les paramètres chimiques influencés par la saison pluvieuse. Aussi, la dureté ( $r = 0,859$ ) et le pH ( $r = 0,754$ ) sont fortement corrélés avec les composantes F2 et F3 dont les variances totales respectives sont 17,05 % et 9,11 %. Cette influence de la saison pluvieuse sur les paramètres tels que le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), la DCO, le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) corrobore avec l'étude de [4]. En effet, ils ont obtenu des valeurs de DCO allant de  $(118 \pm 31,7280)$  mg/l à  $(235 \pm 96,1578)$  mg/L respectivement pour la saison sèche et la saison pluvieuse. Ils ont aussi affirmé que cette augmentation de la DCO influence la nitrification d'où la concentration importante de nitrate observée [4]. De même, des augmentations de 86,4 % et 88 % de phosphore liée aux eaux de ruissellement ont été rapportés respectivement par [5 ;6]. Ce qui explique la légère augmentation des orthophosphates en période pluvieuse dans le lac de Dougba.

Tableau XVI: Répartition de la valeur propre, de la variance totale et la corrélation entre les paramètres physicochimiques.

	Facteur(F1)	Facteur(F2)	Facteur (F3)
$\text{NO}_3^-$	<b>0,967</b>	-0,083	0,044
DCO	<b>0,897</b>	0,005	0,081
Turbidité	-0,180	0,383	0,531
pH	0,187	0,247	<b>0,754</b>
$\text{PO}_4^{3-}$	<b>0,952</b>	-0,159	0,029
T °C	-0,915	0,022	-0,087
Conductivité	<b>0,841</b>	-0,246	-0,073
$\text{Ca}^{2+}$	0,399	0,883	-0,239
$\text{Mg}^{2+}$	<b>0,751</b>	-0,133	0,100
Dureté	0,452	<b>0,859</b>	-0,227
$\text{CaCO}_3$	<b>0,815</b>	-0,197	-0,102
Saisons sèche	-0,959	0,149	-0,014

<b>Saisons pluvieuse</b>	<b>0,959</b>	-0,149	0,014
<b>Valeur propre</b>	5,8528	1,8752	1,0025
<b>% Variance totale</b>	53,2076	17,0475	9,1133
<b>% Variance cumulative</b>	53,2076	70,2551	79,3684

Les valeurs marquées en gras sont significatives ( $p < 0,05$ )

### 3.2.2. Matrice de corrélation des paramètres physiques et chimiques

La matrice de corrélation de Pearson (tableau III) est obtenue à la suite de l'évaluation de l'influence des paramètres physicochimiques ( $\text{NO}_3^-$ , DCO, Turbidité, pH,  $\text{PO}_4^{3-}$ , température, Conductivité,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , dureté et  $\text{CaCO}_3$ ) les uns sur les autres. Ainsi, au regard des corrélations, plusieurs interactions existent entre ces paramètres physicochimiques. En effet, la dureté et le calcium sont fortement liés avec une corrélation significative ( $r = 0,997$ ). Cela corrobore avec l'affirmation de [7] qui stipule qu'une eau dure est riche en calcaire qui renferme une fraction importante de calcium. Aussi, la DCO, et le  $\text{PO}_4^{3-}$  sont liés au nitrate avec des corrélations significatives respectives ( $r = 0,886$  et  $r = 0,972$ ). Contrairement aux interactions positives entre certains paramètres, d'autres comme la température n'influence ni le nitrate et ni la DCO. Des corrélations de  $r = -0,91$  et  $r = -0,78$  sont obtenus respectivement entre la température et le nitrate puis entre la température et la DCO. Cependant, la température et la conductivité sont corrélées ( $r = 0,738$ ) positivement. Cette liaison entre les deux paramètres a été constatée par [8]. En effet, ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la conductivité liée à une concentration des cations responsables de celle-ci.

Tableau XVII: Corrélation entre les paramètres physiques et chimiques et les saisons au niveau du lac Dougba

Variables	$\text{NO}_3^-$	DCO	turb	pH	$\text{PO}_4^{3-}$	T °C	Cond	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Dureté	$\text{CaCO}_3$	Saison sèche	Saison pluvieuse
$\text{NO}_3^-$	1,00												
<b>DCO</b>	<b>0,89</b>	1,00											
<b>turb</b>	-0,44	-0,10	1,00										
<b>pH</b>	0,15	0,20	0,05	1,00									
<b><math>\text{PO}_4^{3-}</math></b>	<b>0,97</b>	<b>0,85</b>	-0,20	0,13	1,00								
<b>T °C</b>	-0,91	-0,78	0,10	-0,18	-0,89	1,00							
<b>Cond</b>	-0,81	-0,70	0,22	-0,14	-0,83	0,74	1,00						
<b><math>\text{Ca}^{2+}</math></b>	0,30	0,33	0,09	0,52	0,23	-0,32	-0,17	1,00					
<b><math>\text{Mg}^{2+}</math></b>	0,69	0,59	-0,10	0,12	0,69	-0,68	-0,58	0,15	1,00				
<b>Dureté</b>	0,35	0,37	0,09	0,16	0,28	-0,37	-0,21	<b>0,99</b>	0,23	1,00			
<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>	<b>0,75</b>	0,67	-0,21	0,03	<b>0,77</b>	-0,69	-0,70	0,18	0,61	0,22	1,00		
<b>Saison sèche</b>	-0,98	-0,87	0,21	-0,13	-0,99	<b>0,90</b>	<b>0,84</b>	-0,25	-0,68	-0,29	-0,77	1,00	
<b>Saison pluvieuse</b>	<b>0,98</b>	<b>0,87</b>	-0,21	0,13	<b>0,995</b>	-0,90	-0,84	0,25	0,68	0,29	<b>0,77</b>	-1,00	1,00

### 3.3. Qualité bactériologique de l'eau traitée

Les GAM, les E. coli et les streptocoques sont les bactéries analysées tableau IV. Au regard de la concentration de 201, 27 et 46 respectivement pour les bactéries GAM, E.coli et streptocoques il est impossible de consommer l'eau du lac sans traitement préalable conformément aux normes de l'OMS (2011). Les de turbidité de 0.12 NTU obtenues montre que la filtration sur le sable élimine bien les



bactéries [9 ;10]. En effet, ces auteurs ont montré qu'une réduction de la turbidité à moins 0.3 NTU est un indicateur de la réduction de certaines bactéries telles que les protozoaires (*Giardia* and *Cryptosporidium*) et virus [11]. Les abattements importants indiquent que le système de filtration est efficace.

Tableau IV: Paramètres bactériologiques

<b>Bactéries analysée</b>	<b>Eau filtrée</b>	<b>Eau de lac</b>	<b>Abattements</b>
<b>Echantillons filtrés</b>	UFC/mL	UFC/mL	%
<b>Germes</b>			
<b>GAM</b>	12	201	94.03
<i>Escherichia coli</i>	00	27	100
<b>Staphylocoques</b>	02	46	95.65

#### 4. Conclusion

L'étude des caractéristiques de l'eau du lac au voisinage de dougba révèle de graves risques liés à des concentrations de certains paramètres très élevées. Certains paramètres tels que la turbidité, la DCO et le nitrate varient fortement en saison pluvieuse. Dans l'ensemble l'eau du lac est douce mais acide surtout au cours de la saison sèche. Le test de filtration sur du sable est un moyen simple et fiable pour réduire les polluants et les bactéries. Les pourcentages d'abattement 94.03, 100 et 95.65% respectivement pour GAM, *Escherichia coli* et staphylocoques permettent de conclure que le prototype est fiable et peut rendre potable l'eau de surface pas trop chargée de polluants.

#### Références bibliographiques

- [1]. Crump, B.C., Hopkinson, C.S., Sogin, M.L., Hobbie, J.E., 2004. Microbial Biogeography along an Estuarine Salinity Gradient: Combined Influences of Bacterial Growth and Residence Time. *Applied and Environmental Microbiology* 70, 1494–1505. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.3.1494-1505.2004>.
- [2]. OMS. (2008). Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva OMS (2011)
- [3]. Kouakou, A. R., 2017. Evaluation de la spéciation, de la biodisponibilité et de la toxicité potentielle des métaux cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les sédiments du canal de vridi (côte d'ivoire). Thèse de Doctorat Université Félix Houphouët Boigny 143 p.
- [4]. Kanda, R., Kishimoto, N., Hinobayashi, J., Hashimoto, T., Tanaka, S., Murakami, Y., 2017. Influence of temperature and COD loading on biological nitrification–denitrification process using a trickling filter: an empirical modeling approach. *International Journal of Environmental Research* 11, 71–82.
- [5]. Barreto, P., Dogliotti, S., Perdomo, C., 2017. Surface water quality of intensive farming areas within the Santa Lucia River basin of Uruguay. *Air, Soil and Water Research* 10, 1178622117715446.
- [6]. Goyenola, G., Meerhoff, M., Teixeira-de Mello, F., González-Bergonzoni, I., Graeber, D., Fosalba, C., Vidal, N., Mazzeo, N., Ovesen, N., Jeppesen, E., 2015. Phosphorus dynamics in lowland streams as a response to climatic, hydrological and agricultural land use gradients. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss* 12, 3349–3390.
- [7]. Rodier, J., Legube, B., 2009. L'analyse de l'eau. Dunod, 1579 p.
- [8]. Gadhia, M., Surana, R., Ansari, E., 2012. Seasonal variations in physico-chemical characteristics of Tapi estuary in Hazira industrial area. *Our Nature* 10, 249–257.
- [9]. Environmental Protection Agency (EPA). National primary drinking water regulations. EPA 816-F-09-004 [on line]. EPA, USA, 2009. [date of reference June of 2016]. Available at: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML1307/ML13078A040.pdf>
- [10]. Torres-Lozada, P., Amezcua-Marroquín, C.P., Agudelo-Martínez, K.D., Ortiz-Benítez, N., Martínez-Ducua, D.S., 2018. Evaluation of turbidity and dissolved organic matter removal through double filtration technology with activated carbon. *Dyna* 85, 234–239.
- [11]. CCEPIS, (2004) Guía de Diseño Para Captación del Agua Lluvia, Lima, Perú: CCEPIS

# Optimisation de l'élimination du colorant rouge congo par adsorption au charbon actif de l'épi de maïs à partir des plans d'expériences

Boro B. T. J.<sup>1\*</sup>, Zran V. E-S.<sup>2</sup>, Trokourey A. .<sup>3</sup>, Yao K. B.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM) à l'UFR SSMT-Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) de Cocody -Côte d'Ivoire, 22 BP 582 Abidjan 22.

<sup>2</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Laboratoire des Procédés Industriels de synthèse de l'Environnement et des Energies nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

**Auteur correspondant : \*Boro Bi Tra Joël mail ID : joelboro2019@gmail.com**

## Résumé

Plusieurs méthodes et techniques sont utilisées pour le traitement des eaux polluées. Parmi ces techniques, l'adsorption sur charbon actif. Dans ce travail, il s'agit de l'optimisation de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption du charbon actif préparé à partir d'épis de maïs en utilisant deux plans d'expériences. Le charbon préparé a une surface spécifique de 480,56 m<sup>2</sup>/g. L'effet de la variation de cinq facteurs (le pH de la solution, la masse du charbon, la température, le temps d'agitation et la vitesse d'agitation) a été étudié. Le premier plan (plan de criblage ou plan d'Hadamard) a montré qu'il y a trois paramètres (le pH de la solution, la masse du charbon, la température) dont les variations ont une influence non négligeable sur la réponse. Le second plan utilisé, le plan factoriel complet à deux niveaux a montré que le taux d'élimination du Rouge Congo augmente avec la masse du charbon. En effet, sa valeur maximale atteinte est de 95,50 % dans les conditions optimales où le pH de la solution colorée vaut 2. à une température de 75 °C et avec une masse de charbon de 0,564 g.

**Mots clés :** Elimination ; Optimisation ; Plan d'expérience ; Colorant Rouge Congo.

## Optimization of the congo red dye elimination by activated carbon adsorption of corn cob from designs of experiments

### Abstract

Several methods and techniques have been used for the treatment of polluted water. Among these techniques we have the adsorption on the activated carbon. In this work, we resorted to the optimization elimination of the Congo Red dye by adsorption on the activated carbon prepared from corncobs using two designs of experiments. The carbon prepared has a specific surface of 480,56m<sup>2</sup>/g. The effect of variation of five factors (pH solution, mass of carbon, temperature, stirring time and stirring speed) has been studied. The first design (screening or design of Hadamard) showed that there are three parameters (the pH of the solution, the mass of the carbon the temperature), which the variations have non-negligible influence one the response. The second design that is the full factorial two-levelled design showed that the elimination rate of Congo Red increases with the mass of carbon. Indeed, its maximum reached values is 95,5% under optimal conditions where the pH is 2 to temperature of 75°C and with a mass of 0,564g.

**Key words:** Elimination; Optimization; Experimental design; Congo Red dye

### Introduction

L'eau est l'élément le plus important pour le besoin de l'Homme. Elle représente un élément essentiel et irremplaçable pour assurer la continuité de la vie des êtres vivants. La pollution des eaux et sols, par certains produits chimiques d'origine industrielle constitue une source de dégradation de l'environnement [1] et suscite de nos jours un intérêt particulier à l'échelle internationale. Certains de ces polluants sont les colorants, plus précisément le Rouge Congo, qui, une fois dissout dans l'eau, se trouve difficile à traiter en raison de son origine synthétique et sa structure moléculaire complexe qui le rend plus stable et difficilement biodégradable [2]. Par conséquent, il peut constituer des facteurs de risques pour la santé humaine et provoquer des nuisances pour l'environnement [3]. Il s'avère, dès lors,

nécessaire de limiter considérablement ce polluant en élaborant un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration. Parmi plusieurs techniques de dépollution la technique physico-chimique a été largement utilisée pour l'élimination du colorant Rouge Congo [4].

### Materiel et méthodes

Les différents tests ont été effectués sur une solution synthétique simple contenant 20 mg/L du Rouge Congo. Le nombre de facteurs utilisés sont successivement cinq pour le plan d'Hadamard (le pH, la masse du charbon et la température, le temps d'agitation et la vitesse d'agitation) et trois pour le plan factoriel complet (le pH, la masse du charbon et la température). La réponse recherchée dans cette étude est le taux d'abattement du colorant Rouge Congo.

**Tableau I :** Domaine expérimental du plan d'Hadamard

Facteurs	Désignation	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
$X_1$	pH de la solution	2	13
$X_2$	Masse du charbon (g)	0,05	0,5
$X_3$	Température (°C)	30	60
$X_4$	Temps d'agitation (min)	15	90
$X_5$	Vitesse d'agitation (trs /min)	150	300

Ensuite avec les facteurs significatifs, un deuxième plan a été utilisé pour modéliser et optimiser le phénomène de l'élimination du RC dans un nouveau domaine expérimental.

**Tableau II :** Domaine expérimental du plan factoriel complet

Facteurs	Désignation	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
$X_1$	pH	2	4
$X_2$	Masse du charbon (g)	0,5	0,8
$X_3$	Température (°C)	50	70

### Résultats et discussion

Les coefficients principaux, d'interaction, de corrélation, les écarts types, Y calculé (Ycalc.) et les résidus ont été obtenus à partir du logiciel NEMROD-W.

#### 3.1- Criblage des facteurs

Pour comprendre le criblage des facteurs sur l'abattement, les coefficients des facteurs et leur écart-type ont été calculés et sont résumés dans le **Tableau III**.

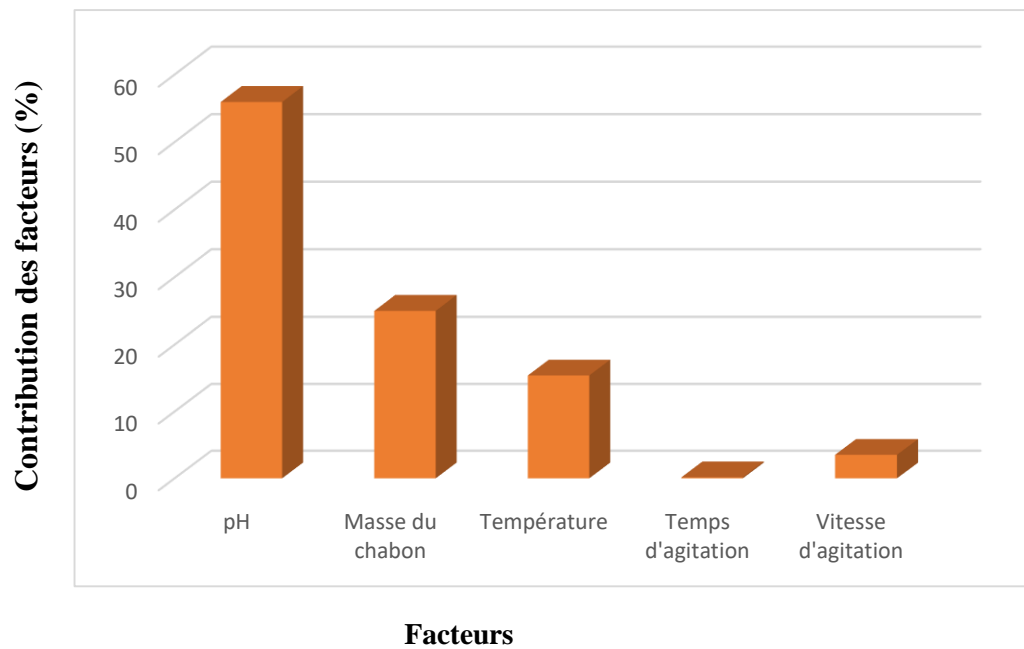
**Tableau III :** Résultats des taux d'abattement avec le plan de criblage.

Nom	Coefficients	Significativité
$b_0$	52,400	Significatif
$b_1$	-14,725	Significatif
$b_2$	9,845	Significatif
$b_3$	7,725	possible
$b_4$	0,75	non significatif
$b_5$	-3,695	non significatif
$\sigma$		<b>4,075</b>

En comparant les coefficients de chaque facteur au double de l'écart-type  $\sigma = 4,075$  [5] trois facteurs parmi les cinq sont significatifs. Il s'agit du pH  $X_1$ , la masse du charbon  $X_2$  et la température  $X_3$ . La significativité des coefficients des effets est confirmée par le calcul des contributions des facteurs à travers la formule de Pareto :

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100$$

Avec  $b_i$  : coefficients statistiques des différents facteurs. Les différentes contributions sont résumées sur le diagramme de Pareto à travers la **figure 1**.



**Figure 1** : Diagramme de Pareto

D'après le diagramme de Pareto, il apparaît que le pH a la plus forte contribution (55,93%) suivie de la masse du charbon (25,00%) ensuite la température (15,39%) et la vitesse (3,52%). Les coefficients de la masse de charbon ( $b_2 = +9,845$ ) et de la température ( $b_3 = + 7,725$ ) sont positifs, cela signifie que l'augmentation de la masse et de la température augmente le taux d'élimination. Le signe négatif du pH ( $b_1 = -14,725$ ) signifie que l'augmentation du pH diminue le taux d'élimination.

### Modélisation et optimisation du phénomène

Dans la deuxième étape, le processus a été modélisé à l'aide du Plan factoriel complet. Les réponses expérimentales et calculées sont consignées dans le tableau.

**Tableau IV** : Analyse des résidus de l'adsorption du Rouge Congo par Plan Factoriel Complet

N°Exp	Yexp.	Ycalc	Différence
1	92,500	92,821	-0,321
2	89,000	88,679	0,321
3	95,500	95,179	0,321
4	94,330	94,651	-0,321
5	90,500	90,179	0,321
6	75,000	75,321	-0,321
7	90,600	90,921	-0,321
8	80,000	79,679	0,321

Les coefficients de ces réponses ont permis d'établir le modèle issu du plan factoriel complet.

$$Y = 88,429 - 3,845X_1 + 1,679X_2 - 4,404X_3 + 0,904X_{12} - 2,0679X_{13}$$

Ce modèle donne une corrélation linéaire très satisfaisante  $R^2=0,998$ . L'analyse des résidus montre également un ajustement de qualité de ce modèle. En effet, la comparaison entre les colonnes Yexp et Ycalc confirme que la différence de tous les résidus ne dépasse pas 5 %. Nous avons alors un modèle linéaire validé. [6]

Comme la réponse optimale de la sortie est  $Y=100$  alors à travers le solveur on obtient :

$$Y = 100,000055 \text{ pour } X_1 = -1, X_2 = 0,705 \text{ et } X_3 = +1$$

Les conditions optimales de rétention du Rouge Congo en solution synthétique dans ce domaine d'expérimentation sont :

pH = 2,000

Masse du charbon = 0,564 g

Température = 75,000 °C

Un temps d'agitation = 90 min

Une vitesse d'agitation = 150 trs/min

Pour confirmer l'adéquation et la validité du modèle, trois expériences ont été réalisées dans des conditions de fonctionnement optimales prédites par les modèles.

**Tableau V** : Taux d'élimination dans les conditions optimales

N° d'expériences	Taux d'élimination (%)
1	95,30
2	95,24
3	95,26

### Conclusion

L'influence des paramètres physico-chimique intervenant dans l'élimination du colorant Rouge Congo par le charbon actif a été examinée à partir des plans d'expériences. Cette étude a montré que le pH, la

masse du charbon ont une grande influence sur cette élimination. Dans les conditions optimales des facteurs cette élimination se fait 95,26%.

#### **5- Bibliographie**

[1] **Mameri I.**, Etude d'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube. Université Akli Mohand Mulhadj – Mouira. 49 Pages.

[2] **Benaissa , A.(2011)**. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, these du doctorat en Sciences En Genie des procedes, Universite Mentouri Constantine, p p 10,15,36

[3] **Ouari, W. (2017)**, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale modifiée, memoire master, Université de Tlemcen, pp 16,17

[4] **Oualaa,S**, Etude de biosorption de Rouge Congo en milieu aqueux sur un dechet organique naturel : coquillesde cacahuètes, mémoire de master Université Kasdi Marbah Ouargla, p11-12

[5] **Zahangir A., M. Suleyman, T. Juria ; (2007)**. Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbons derived from oil palm empty fruit bunches. Journal of Environmental Sciences, 19(6): 674-677.

[6]**Feinberg M.**, (1996). La validation des méthodes d'analyse : Approche chimiométrique de l'assurance qualité en laboratoire. Ed. Masson, 457 p.

## Valorisation agronomique de compost de déchets de récolte sur deux cultures maraichères : tomate et la laitue

Garba Ousmane<sup>1\*</sup>, Zanguina Adamou<sup>1</sup>, Kiari Addam Saidou<sup>2</sup>

1. Université Abdou Moumouni, Faculté des Sciences et Technique, Département de Chimie, Laboratoire Matériaux-Eau-Environnement (LAMEE) BP : 11662 Niamey, Niger

2. Institut National de la Recherche Agronomique du Niger (INRAN) BP : 429 Niamey, Niger

\* Correspondance, courriel : [ousmgb@yahoo.fr](mailto:ousmgb@yahoo.fr) Tél : (+227) 96 89 82 13

### Résumé

Ce travail a été réalisé dans le but de déterminer la valeur agronomique des composts issus des déchets de culture, sur deux cultures maraichères : la tomate et la laitue. Ainsi, il a été suivi l'effet de deux types de composts (compost simple, et phosphocompost) dont les résultats sont comparés à ceux du NPK sur les mêmes cultures. Le dispositif expérimental utilisé est un bloc complet randomisé comportant trois répétitions et quatre traitements en épandage direct des trois fertilisants. Des échantillons de sols prélevés à une profondeur de 0-20 cm, ont été caractérisés et les résultats ont montré qu'il s'agit d'un sol sableux à pH acide (pH= 4,36) et pauvre en éléments nutritifs. Les résultats obtenus montrent que le rendement en poids sec de la plante de laitue est plus élevé pour le traitement avec phosphocompost (160g) suivi du traitement avec le NPK (122g). Aucune différence observée sur le nombre de feuilles par plante de laitue (26 et 27 feuilles par plante respectivement pour le phosphocompost et le NPK). Le rendement en nombre de fruits par plante de tomate est plus élevé pour le traitement avec le phosphocompost (36 fruits par plante). Les composts à base des déchets de culture constituent des sources capables d'améliorer la fertilité des sols.

**Mots-clés :** compost, phosphocompost, déchets de culture, valorisation agronomique.

**Title: Agronomic recovery of harvest waste compost on two market garden crops: tomato and lettuce**

### Abstract

This work was carried out in order to determine the agronomic value of composts from crop waste, on two market garden crops: tomato and lettuce. Thus, the effect of two types of compost (simple compost and phosphocompost) was monitored, the results of which are compared with those of NPK on the same crops. The experimental device used is a complete randomized block comprising three repetitions and four treatments by direct spreading of the three fertilizers. Soil samples taken at a depth of 0-20 cm were characterized and the results showed that it is sandy soil with an acid pH (pH= 4.36) and poor in nutrients. The results obtained show that the yield in dry weight of the lettuce plant is higher for the treatment with phosphocompost (160g) followed by the treatment with NPK (122g). No difference observed on the number of leaves per lettuce plant (26 and 27 leaves per plant respectively for phosphocompost and NPK).

The yield in number of fruits per tomato plant is higher for treatment with phosphocompost (36 fruits per plant). Composts made from crop waste are sources capable of improving soil fertility.

**Keywords:** phosphocompost, organic amendment, crop waste, agronomic recovery, market gardening, lettuce, tomato.

### Introduction

L'amélioration de la productivité agricole dans les pays africains au sud du Sahara est limitée par la pauvreté des sols en nutriments et en matière organique [1]. La matière organique joue un rôle important dans le maintien de la fertilité des sols. En plus d'être source d'éléments nutritifs tels que l'azote, le phosphore, le potassium, le soufre et de plusieurs micronutriments, elle permet d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols et partant les productions agricoles [2]. En effet Les plantes ont besoin essentiellement et en quantités importantes d'azote, de phosphore et de potassium pour accomplir leur cycle de croissance, ce qui rend indispensable le réapprovisionnement périodique des réserves du sol en ces éléments afin de maintenir une bonne productivité [3]. La dégradation des sols et les faibles rendements agricoles qui en découlent dans la plupart des pays d'Afrique subsaharienne sont dus en grande partie à la faible utilisation des fertilisants minéraux et/ou organiques [4, 5]. Les pratiques agricoles sont souvent basées sur un système de culture sans restitutions organiques ou minérales et conduisent rapidement à la baisse de fertilité des sols [6]. Il en résulte une perte de matière organique stable dans les sols et une sensibilité accrue des plantes aux maladies, due aux déséquilibres microbiologiques des sols [7].

De plus, l'utilisation exclusive des engrais minéraux entraîne à long terme une diminution de la matière organique, une acidification des sols, une augmentation de la toxicité en aluminium et tant d'autres facteurs entraînant une réduction du rendement [8, 9].

Au Niger les terres agricoles sont pauvres en éléments nutritifs. Face à cette situation, le pays importe des engrais de synthèse, qui sont généralement recommandés pour corriger les insuffisances en éléments fertilisants et augmenter la fertilité du sol à court terme. Les effets néfastes de l'utilisation de plus en plus intense des engrais synthétisés sur l'environnement et leurs prix élevés [3] ont rendu urgent la recherche de solutions alternatives pour minimiser les risques de contamination des aliments et des ressources naturelles par les résidus chimiques de synthèse et aussi pour améliorer la fertilité des sols. Le compostage est l'un des moyens de valorisation des déchets, qui vise à stabiliser et à hygiéniser les fractions fermentescibles de nos déchets, en vue généralement de la production d'amendements organiques valorisables en agriculture, les composts [10]. Le compostage présente des intérêts tels que l'amélioration de la fertilité et de la qualité du sol, favorisant ainsi une augmentation de la productivité agricole, une meilleure biodiversité du sol, une réduction des risques écologiques et un environnement plus favorable [11]. Le compost est un bon engrais organique du fait qu'il contient des substances nutritives ainsi que de la matière organique et qu'on peut fabriquer à faible coût [12]. L'utilisation du compost qui est un fertilisant riche en matière organique permet au sol d'acquérir un pouvoir tampon contre les modifications induites par l'application des fertilisants minéraux. Outre l'amélioration des propriétés physiques, chimiques et biologiques [13, 14], le compost apporte aussi au sol les éléments minéraux tels que le phosphore, l'azote et les oligo-éléments [15].

L'objectif de ce travail consiste à évaluer les effets de l'utilisation des composts élaborés à partir de déchets de récolte (glume de mil et balle de riz) sur l'amélioration des paramètres de croissance et de rendement de la culture de la laitue et de la tomate

## **Matériel et Méthodes**

### ***Matériel végétal***

Il est composé de tomate (variété F1 Sumo) et de laitue (variété EDEN)

### ***Fertilisants***

Un phosphocompost élaboré à base de la matière organique avec de la poudre de phosphate naturel de Tahoua (granulométrie 125 µm) et un compost simple élaboré à partir de 100% de matière organique et l'engrais chimique NPK, ont fait l'objet de cette étude.

Il s'agit de :

Compost simple : 100 % de la matière organique contenant 45,72 % de glume de mil + 37,14 % de fumier de vache + 17,14 % de cendre de balle de riz.

Phosphocompost : 95 % de la matière organique (42,86 % de glume de mil + 35 % de fumier de vache + 17,14 % de cendre de balle de riz) et 5 % du phosphate naturel de Tahoua.

Engrais chimique N P K 15 15 15

Le tableau 1 présente les quantités en kg de matière utilisées pour la préparation de ces composts.

**Tableau 1** : Composition des mélanges utilisés au cours du compostage

<b>Composition</b>	<b>Glume de mille (Kg)</b>	<b>Cendre de balle de riz (Kg)</b>	<b>Fumier de vache</b>	<b>Phosphate</b>
<b>Compost simple</b>	32	12	26	-
<b>Phosphocompost</b>	30	12	24,5	3,5

Les mélanges sont mis en fermentation aérobie pendant 5 mois suivie de retournements réguliers chaque semaine jusqu'à la maturation. (Ousmane G et al. 2020) [16]

### ***2.3 Site d'étude***

L'essai a été conduit au niveau du jardin botanique de la faculté de Sciences et Technique de l'université Abdou Moumouni de Niamey.

### ***2.4 Dispositif expérimental***

Le dispositif expérimental utilisé est un bloc complet randomisé de quatre traitements et 3 répétitions.

Les traitements testés sont : T0 : sol sans compost ; T1 : sol + compost simple ;

T2 : sol + phosphocompost et T3 : sol + NPK. Dosage : Epandage : 2 Kg/m<sup>2</sup>

Analyses physico-chimiques des sols



Avant l'installation de l'essai et après récolte, des échantillons de sol ont été prélevés à l'aide de tarière aux profondeurs 0 - 20 cm pour une caractérisation physico-chimique.

Les paramètres déterminés sont : le  $pH_{eau}$ , la conductivité électrique, les éléments nutritifs et la granulométrie. Il faut noter par ailleurs que toutes les analyses chimiques ont été réalisées au laboratoire de pédologie de la faculté d'agronomie de l'université Abdou Moumouni de Niamey.

### 2.6 Evaluation des paramètres agronomiques

Après la récolte, on a suivi les paramètres de croissance de la laitue (Nombre des feuilles, Longueur et largeur des feuilles, Poids sec des racines) et les paramètres de rendement de la tomate (Nombre des fruits, poids des fruits).

## Résultats et Discussion

### 3.1 Caractérisation physico-chimique des composts produits

Les caractéristiques physicochimiques des composts obtenus sont regroupées dans le Tableau 2.

**Tableau 2** : Compositions chimiques des composts élaborés

Caractéristiques	Phosphore total	Carbone	M O	Azote	C/N	pH	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
	g/Kg	%					g/Kg	
<b>Phospho Compost</b>	3,866	15,405	4,94	1,148	13,41	7,9	0,851	6,40
<b>Compost</b>	3,467	11,115	3,84	1,12	9,92	7,86	0,385	8,886

(Ousmane G et al. 2020) [16]

Le **Tableau 2** présente les caractéristiques chimiques des composts produits, on remarque que la teneur du carbone organique total est de 11,115 % pour le compost simple contre 15,405 % pour le phosphocompost. La teneur en azote total est de 1,12 % pour le compost simple et 1,148 % pour le phosphocompost. Les rapports C / N de 9,92 et 13,41 respectivement dans le compost simple et phosphocompost se situent dans l'intervalle [8, 25] indiqué dans la littérature caractérisant la maturité d'un compost. (Mustin,1987, Bernal *et al.*, 1998b ; Eggen & Vethe, 2001) [17-19]. La teneur en phosphore total est de 3,467g/kg et 3,866 g/kg respectivement dans le compost simple et dans le phosphocompost. La teneur en potassium est de 8,886 g /kg pour le compost simple et de 6,400 g/kg pour le phosphocompost et la teneur en calcium est de 385,35 mg /kg et 851,46 mg /kg respectivement dans les composts simple et phosphocompost. Les caractéristiques chimiques des composts élaborés à base de résidus de culture présentent de bonnes valeurs fertilisantes.

### 3.2 Caractérisation physico-chimique du sol du site d'étude

Nous avons rassemblé dans le tableau 3 les valeurs des paramètres physico-chimiques du sol du site d'étude.

**Tableau 3** : Propriétés physico- chimiques du sol du site étudié

Caractéristiques physiques											
Profondeur	Argile (%)			Limon fin (%)		Sable fin (%)					
0-20 cm	5,1			20		30,71					
Caractéristiques Chimiques											
Profondeur	pH	Matière Organique (%)			Phosphore mg/kg		Bases échangeables méq / 100g				CEC méq / 100g
		C	N	C/N	Pt	Pass	Ca	Mg	K	Na	
0-20 cm	4,36	0,1	0,03	3,33	5,28	4,66	0,10	3,8	2,3	0,03	18,50

On relève du tableau 3 que le sol du site d'étude présente une texture dominée par des sables suivis des limons ce qui lui confère une texture limono-sableuse, un pH acide et pauvre en éléments nutritifs. La CEC est aussi faible et les bases échangeables sont dominées par le magnésium et le potassium. C'est donc un sol qui est pauvre dont l'exploitation agronomique doit être soutenue par des apports organo-phosphatés.

### 3.3 Caractérisation physico-chimique du sol après traitement

Le dosage des différents éléments nutritifs dans les sols après traitement nous a permis d'obtenir des résultats consignés dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Compositions chimiques des sols après traitement

Traitement	Prof cm	Pt	P ass	Carbone	M O	Azote	C/N	pH	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	CEC	CE μS/cm
		ppm		%					méq/100g					
Témoin	0 - 20	6,48	4,87	0,16	0,27	0,01	11	4,85	1,6	4,42	1	2,64	40	47,5
Phospho Compost	0 - 20	16,32	12,21	2,87	4,94	0,32	9	4,8	4	5,17	0,4	2,64	15	67,6
Compost Simple	0 - 20	8,95	6,45	2,33	3,84	0,22	10	4,85	1,8	5,92	2	2,22	33,75	48,5
N P K	0 - 20	13,24	8,74	0,16	0,27	0,02	7,98	5,66	1,6	5,67	1,4	3,07	25	84,5

Prof = profondeur ; Pt = phosphore total ; Pass = phosphore assimilable ; CEC = capacité d'échange cationique ; CE = conductivité électrique.

### 3.4 Effet du compost sur le pH et la salinité du sol

Les observations faites après traitement (**Tableau 4**) montrent que le pH enregistré après récolte est resté pratiquement constant pour les traitements au compost simple et au phosphocompost. Par contre, le traitement NPK a entraîné une légère augmentation du pH du sol.

Le CO<sub>2</sub> dissout dans la solution du sol et l'extrusion de H<sup>+</sup> lors de l'absorption de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> constituent des facteurs qui diminuent le pH des composts incorporés au sol [20].

La conductivité électrique CE reflète le degré de salinité du compost utilisé comme engrais et indique ses possibles effets phytotoxiques / inhibiteurs sur la croissance des plantes (par exemple faible taux de germination, flétrissement, etc...) [21].

L'analyse des résultats du **Tableau 4** montre également que la salinité du sol exprimée en conductivité électrique a augmentée en présence des amendements.

L'augmentation de la CE pourrait être causée par la libération de sels minéraux tels que les phosphates et les ions ammonium par la décomposition des substances organiques [22].

La CE du sol de tous les traitements ne dépasse pas la teneur limite de 3 ms/cm, ce qui indique que la CE ne pourrait pas nuire à la croissance des plantes [23]. La valeur de la CE obtenue dans cette expérimentation concorde avec celle obtenue au cours des travaux de Chennaoui et al. (2016) [24].

### 3.6 Analyses minérales des sols

L'analyse des résultats du **Tableau 4** révèle qu'une augmentation significative de la concentration minérale dans les traitements avec le compost simple, le phosphocompost et le NPK a été constatée par rapport au témoin. En effet, dans le traitement avec le phosphocompost, cette augmentation a été de l'ordre de 151,85 % pour le Phosphore total et de 150,72 % pour le Phosphore assimilable, 150% pour le Ca<sup>2+</sup> et 16 % pour le K<sup>+</sup>. Le Mg<sup>2+</sup> quant à lui a diminué de 60 %.

Dans le traitement avec le compost simple, cette augmentation a été de l'ordre de 38,11 % pour le Phosphore total et de 32,44 % pour le Phosphore assimilable, 12,5% pour le Ca<sup>2+</sup>, 33,91 % pour le K<sup>+</sup> et 100% pour le Mg<sup>2+</sup>.

Quant au traitement avec le NPK, l'augmentation a été de l'ordre de 104,32 % pour le Phosphore total et de 79,46 % pour le Phosphore assimilable, 28,28 % pour le K<sup>+</sup>, 40% pour le Mg<sup>2+</sup> et aucune augmentation pour le Ca<sup>2+</sup>. Nous remarquons que l'ajout des composts a eu un effet significatif sur les teneurs du sol en azote et en carbone organique. Toutefois, il n'a pas affecté la CEC du sol.

L'amélioration des teneurs de phosphore et d'azote après amendement avec le compost simple et le phosphocompost atteste que la minéralisation s'est faite au fil du temps. Les taux observés pour l'azote, le phosphore confirment la capacité des composts élaborés à restaurer la fertilité des sols d'étude par leur richesse en nutriment. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Joseph et al. (2019) [25] et

Mukalay (2016) [26] qui ont confirmé la capacité du compost à restaurer les propriétés d'un sol acide comme celui de notre site expérimental.

### 3.7 Étude des paramètres de croissance chez la laitue

#### 3.7.1 Effet du compost sur le nombre des feuilles

L'analyse des résultats de la **Figure 1** révèle que la croissance de la laitue sur le sol amendé en compost simple, phosphocompost et NPK a donné un nombre de feuilles significativement supérieur à celui de témoin. Avec le compost simple, le nombre des feuilles obtenu est de 16 feuilles par plante. Alors qu'en présence du phosphocompost et le NPK, l'amélioration du nombre de feuilles a été nettement observée (26 et 27 feuilles par plante respectivement). Soit une amélioration de plus de 2 fois supérieure à celle observée chez le témoin (10 feuilles).

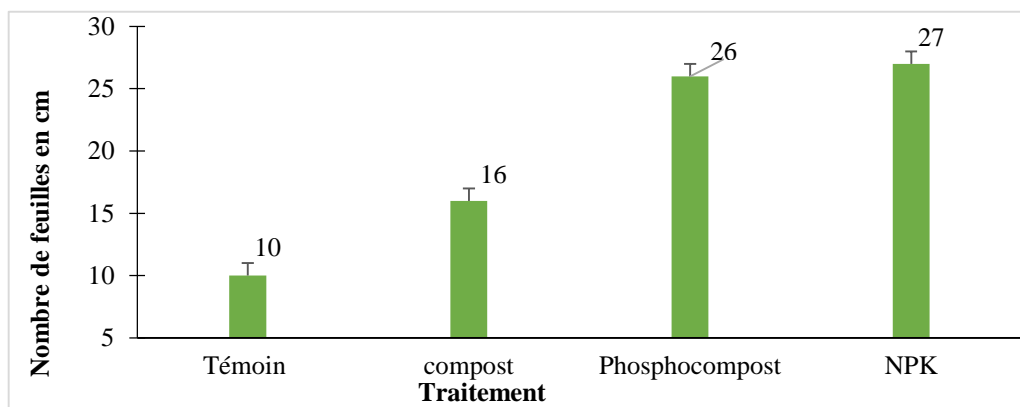


Figure 1 : Effet du compost sur le nombre des feuilles

#### 3.7.2 Effet du compost sur la longueur et la largeur des feuilles

Chez les plantes cultivées en présence du compost, du phosphocompost et du NPK, les rendements en termes de longueur des feuilles sont respectivement de l'ordre de 12cm, 12cm et 13 cm alors qu'en termes de largeur les rendements sont respectivement de l'ordre 11cm, 12 cm et 12cm soit une amélioration d'environ 3 fois supérieure à celui observé chez les plantes témoins (longueur : 5cm et largeur : 4 cm). (**Figures 2 et 3**).

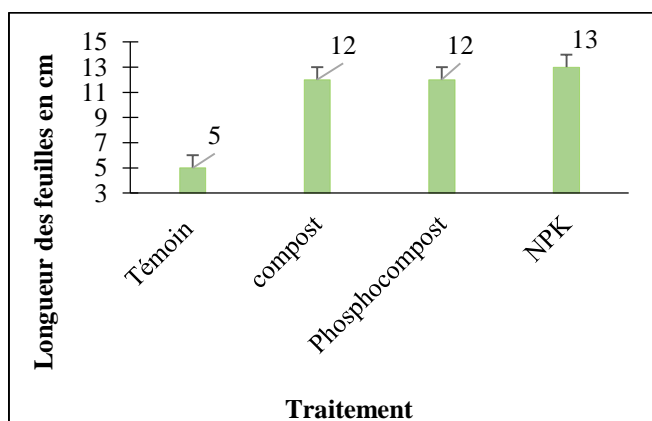


Figure 2 : Effet du compost sur la longueur des feuilles

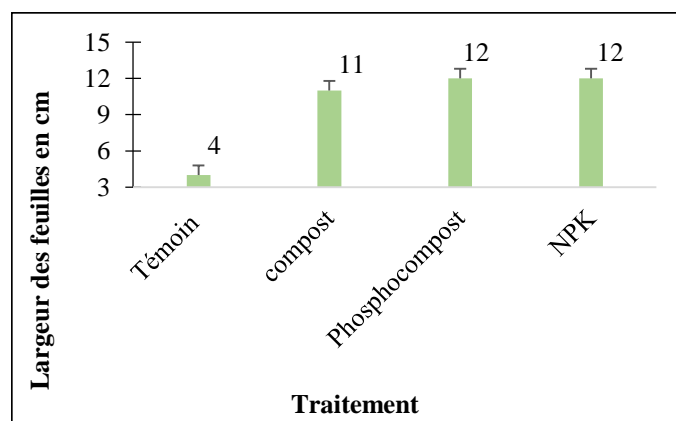
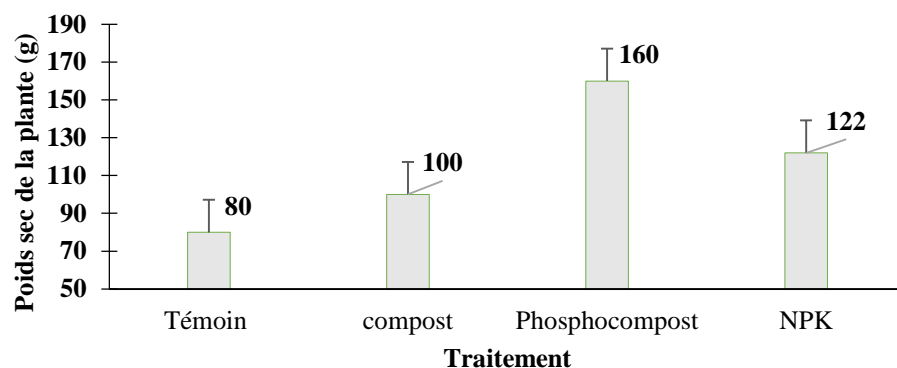


Figure 3 : Effet du compost sur la largeur des feuilles

L'incorporation du compost au sol influence significativement le rendement des plantes.

#### 3.7.3 Effet du compost sur le poids sec de la plante

Les résultats de la **Figure 4** montrent que le rendement en poids sec de la plante de tomate est de l'ordre de 80g, 100g, 160g et 122g respectivement pour le témoin, pour le traitement avec compost simple, pour le traitement avec le phosphocompost et le traitement avec le NPK.



**Figure 4 :** Effet du compost sur le poids sec de la plante

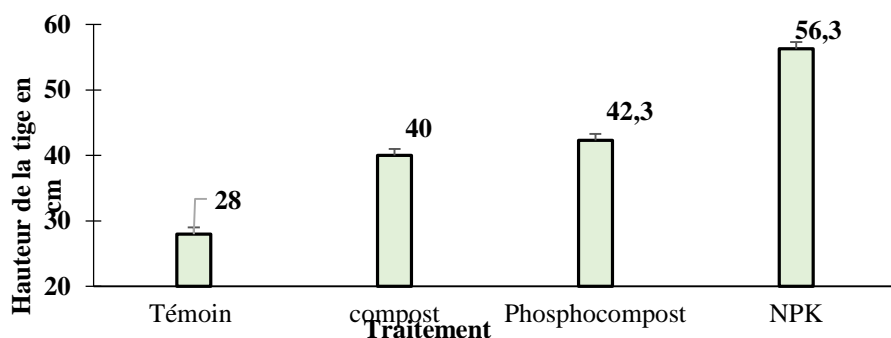
Cet accroissement des paramètres de croissance de la laitue est attribué à l'amélioration des qualités physiques (structure, porosité) et chimiques (teneur en azote, en carbone et en oligoéléments) des sols. Ces résultats sont similaires à ceux de Mrabet (2011) [27], où les amendements organiques ont permis une bonne croissance de la laitue au Maroc.

Les meilleures performances de croissance obtenues avec le traitement phosphocompost s'expliquent par l'équilibre ionique des nutriments dans le sol amendé. En effet, il existe un équilibre ionique nécessaire à l'absorption des éléments nutritifs dont la plante a besoin pour bien croître. [28].

### 3.8 Étude des paramètres du rendement chez la tomate

#### 3.8.1 Effet du compost sur la taille de la tige

La **Figure 5** montre que la hauteur de la tige a atteint 28 ; 40 ; 42,3 et 56,3 cm respectivement pour le témoin, le compost simple, le phosphocompost et le NPK. Nous observons un effet bénéfique de l'utilisation du compost sur la hauteur de la plante de la tomate.



**Figure 5 :** Effet du compost sur la Hauteur de la tige

#### 3.8.2 Effet du compost sur le nombre moyen de fruits par plante

La **Figure 6** présente les résultats du nombre de fruits par plante de tomate. Le nombre de fruits par plante est de 10 ; 12 et 17 respectivement pour le témoin, le compost simple et le NPK. Alors qu'en présence du phosphocompost, l'amélioration du nombre de fruits a été nettement observée (36 fruits par plante). Soit une amélioration de plus de 3 fois supérieure à celle observée chez les plantes témoins (10 fruits).

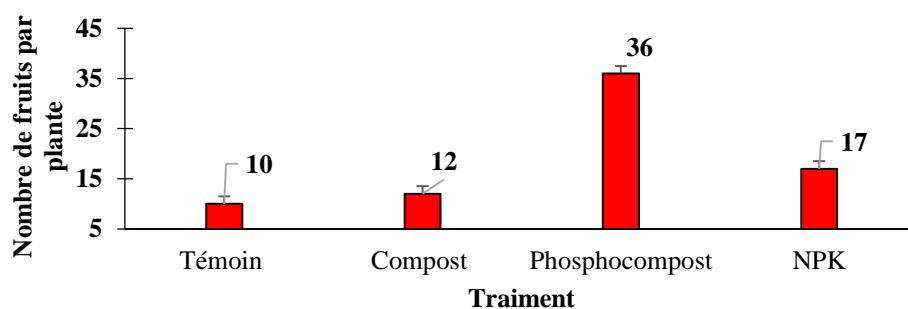


Figure 6 : Nombre de fruits par plante

### 3.8.3 Effet du compost sur le poids moyen de fruit

Les résultats concernant le poids moyen des fruits (**Figure 7**), ont mis en évidence que les plantes traitées donnent les meilleurs rendements avec des valeurs de l'ordre de 130, 190 et 150 g respectivement pour le compost simple, le phosphocompost et le NPK.

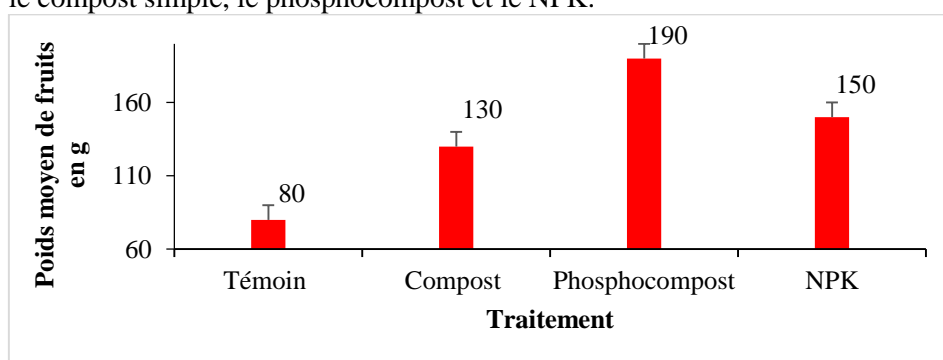


Figure 7 : Poids moyen de fruits par plante

L'effet positif du compost sur la croissance végétale est dû principalement à l'amélioration de la qualité physicochimique et biologique du sol [29], du rythme de diffusion des nutriments et la capacité de rétention d'eau. Les végétaux plantés dans un milieu de croissance contenant du compost ont un meilleur rendement. Le compost ajoute non seulement de la matière organique au sol mais aussi des éléments traces tels que le fer, le manganèse, le cuivre, le zinc et le bore, nécessaires à la croissance des végétaux [30, 31].

Cet impact sur la croissance a été également observé avec d'autres types de composts [32]. El Hanafi [33], a montré que l'ajout d'un compost fabriqué à partir de déchets de thé a eu des effets positifs sur le rendement de la tomate : la biomasse végétale, le nombre de fruits et le poids des racines ont été augmentés par rapport aux témoins.

Toundou, 2016 ; Toundou et al., 2014 ; Yin et al., 2012 [34-36] cité par Outendé et al. (2017) [31] ont rapporté que l'apport des composts au sol favorise une bonne nutrition des plantes, donc des paramètres de croissance élevés par rapport aux plantes cultivées sur le sol témoin.

## 4. Conclusion

Les études réalisées ont révélé que le site d'expérimentation présente un sol sableux à pH acide avec une fertilité faible qui s'exprime par une faible teneur en carbone organique (0,1 %), en azote (0,03%) et en phosphore assimilable (4,66 ppm).

Les résultats obtenus à travers les essais agronomiques ont montré une amélioration significative des paramètres de croissance et de rendement de la tomate et de la laitue pour les sols amendés par rapport au témoin (sol sans traitement) et que le phosphocompost a donné le meilleur rendement. Par conséquent le compost des déchets de culture peut être considéré comme un amendement organique qui permet d'améliorer les propriétés physiques et chimiques des sols et par conséquent les rendements des cultures.

Ainsi le compost des déchets de culture constitue, donc, une source intéressante de matière organique pour l'agriculture notamment les cultures maraîchères.

## 5. Références bibliographiques

- [1] -Bationo A., Lompo F., Koalas, 1998 : Nutrient Balance as Indicators of Production and Sustainability in Sud-Saharan African Agriculture. *Agriculture, Ecosystem and Environment*. EMA (Ed) vol 71.pp. 19.36
- [2]- Lompo F, Segda Z, Gnankambary Z, Ouandaogo N. 2009. Influence des phosphates naturels sur la qualité et la bio-dégradation d'un compost de pailles de maïs. *Tropicultura*, 27(2) : 105-109.
- [3] - Moughli L. Les engrais minéraux ; Caractéristiques et Utilisations. Bulletin mensuel d'information et de liaison du Programme National de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA), Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Septembre N° 72 (2000).
- [4]- Traore. M, Nacro. H.B, Doamba. W. F, Tabo. R, Nikiema. A ; Effets de doses variées du tourteau de *Jatropha curcas* sur la productivité du mil (variété HKP) en condition pluviale en Afrique de l'Ouest ; *Tropicultura* ; (2015) 33 : 19-25.
- [5] - Hamidou. Z, Mahamane. S, Nacro. H, Bismarck. N.H, Boubié. V.B, Lompo. F, Bationo. A ; Effet de la combinaison des fumures organo-minérales et de la rotation niébé-mil sur la nutrition azotée et les rendements du mil au sahel ; *Int. J. Biol. Chem. Sci* ; (2014) 8 : 1620- 1632
- [6] - Derla. N.B, Jean-Yves. J, Seiny. B, Christian. F ; L'utilisation du compost est-elle une solution pour une production agricole durable des savanes africaines ? < hal-00142215 > ; (2003) ; 4 pages
- [7] -Btissam Mouria, Amina Ouazzani-Touhami et Allal Douira : Valorisation agronomique du compost et de ses extraits sur la culture de la tomate *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 16 (2010) 165 – 190 ISSN 1813-3290.
- [8]- Amadou. M, Larwanou. M, Hamidou. Z, Amadou. A, Bagnou. M, Sani. D ; Gestion intégrée de la fertilité des sols dans un système de culture mil-niébé ; Projet régional AIEA, CT RAF/05/48. Rapport annuel d'activité 2001-2002 ; 28 pages.
- [9] - Koulibaly. B, Traoré. O, Dakuo. D, Zombré. P.N, Bondé. D ; Effets de la gestion des résidus de récolte sur les rendements et les bilans culturaux d'une rotation cotonnier-maïs -sorgho au Burkina Faso ; *Tropicultura* ; (2010) 28 : 184-189.
- [10] - S. Houot, A. Duparque, N. Damay, B. Mary, Les valeurs amendantes des produits résiduaux organiques. « L'utilisation des produits organiques pour fertiliser les cultures et amender les sols dans une agriculture durable » Journée COMIFER Académie d'Agriculture, 17 Mars (2009).
- [11] - R. V. Misra, 'Méthodes de compostage au niveau de l'exploitation agricole' FAO, (2005) 16 p.
- [12]- M. Inckel, T. Tersmette, T. Veldkamp, *Agrodok*, N° 8 (2005)
- [13]- Aggelides SM, Londra PA.2000. Effects of compost produced from town wastes and sewage sludge on the physical properties of a loamy and a clay soil. *Bioresource Technology*, 71 : 253-259.
- [14] - N'Dayegamiye A, Turcot M, Laverdière MR.2005. Effets d'apports de composts de résidus verts urbains sur les rendements et la nutrition azotée du maïs-grain et sur certaines propriétés du loam argileux de la série Providence. *Agrosol*, 16(1): 91-99.
- [15]- McDowell RW, Sharpley AN. 2004. Variation of phosphorus leached from Pennsylvanian soils amended with manures, composts or inorganic fertilizer. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 102(1) : 17-27.
- [16] - Ousmane GARBA, Mamane Tchicama MELLA, Saidou ADDAM KIARI, M. Hamissou I. GREMA et Adamou ZANGUINA : Valorisation de glume de mil et balle de riz par compostage : caractérisations physico-chimiques des composts *Afrique SCIENCE 17(4) (2020) 29 - 38* 29 ISSN 1813-548X, <http://www.afriquescience.net>
- [17] - Mustin M. (1987). *Le Compost, gestion de la matière organique*. F. Dubuse 954 pages.
- [18]- Bernal M.P., Paredes C., Sanchez-Monedero M.A., Cegarra J., 1998: Maturity and stability parameters of compost prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology*, 63, 91-99.
- [19]- Eggen T., Vethe O., 2001: Stability indices for different composts. *Compost Science and Utilization*, 9, 19-36.
- [20]- Marschner, P. 2012. *Mineral nutrition of higher plants*, 3ième édition. Academic Press. ISBN: 978-0-12-384905-2. London. 561p.
- [21]-Lin, C. (2008): A negative-pressure aeration system for composting food wastes. *Biores Technol*, 99: 7651–7656.

- [22]-Gómez-brandon, M., Lazcano, C. et Domínguez, J. (2008): The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure. *Chemosphere*, 70: 436–444.
- [23] - Soumaré, M., Demeyer, A. et Tack, F. (2002): Chemical characteristics of malian and belgian solid waste composts. *Biores Technol*, 81: 97–101.
- [24] -M. Chennaoui, Y. Salama, A.Makan,et M. Mountadar : Valorisation Agricole D'un Compost Produit À Partir Du Compostage En Cuve Des Déchets Municipaux, *European Scientific Journal* December 2016 edition vol.12, No.35 ISSN: 1857 – 7881 (Print) e - ISSN 1857- 7431
- [25] -Joseph Tshalaupite, Alain Kitabalamisonga, Emery Kasongomukonzo lenge et Luciens Nyembokimuni : Effets des composts ménagers sur les propriétés du sol etsur la productivité des cultures légumières : cas de la tomate (*Lycopersicon esculentum*Mill). Available online at <http://www.ifgdg.org> *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 13(7): 3411-3428, December 2019 ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)
- [26] - Mukalay MHJ. 2016. Identification et classification des sols sous les nouvelles normes et étude de bio-identification et restauration des unités dégradées dans la zone agricole du Haut-Katanga/R.D. Congo. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques, Université de Lubumbashi, Lubumbashi,255 p. du Lualaba, *Congo Journal of Applied Biosciences* 102: 9669 – 9679 ISSN 1997–5902
- [27] - L. Mrabet, D. Belghyti, A. Loukili et B. Attarassi : Étude de l'effet du compost des déchets ménagers sur l'amélioration du rendement de Maïs et de la Laitue, *Afrique SCIENCE* 07(2) (2011) 74 – 84 ISSN 1813-548X, <http://www.afriquescience.info>
- [28]- Gamliel A., Stapleton JJ. Effect of chicken compost or ammonium phosphate and solarization on pathogen control, rhizosphere microorganisms, and lettuce growth. *Plant Disease*, 77 (1993) p. 886-891
- [29]- E. Gomez, L. Ferreras, S. Toresani, Soil bacterial functional diversity as influenced by organic amendment application. *Bioresource Technol.* 97, (2006) 1484-1489.
- [30]- S. P. Mannix, H. Shin, H. Masaru, S. Rumiko, Y. Chie, H. Koichiro, I. Masaharu, and I. Yasuo, Denaturing gradient gel Electrophoresis analyses of microbial community from fiel-scale composter. *J. Biosci. Bioenginer*, 91, (2001) 159-165.
- [31]- Toundou, O., Agbogou, A., Simalou, O., Koffi, D. S., Awitazi, T. & Tozo, K. (2017). Impact du compostage sur la réhabilitation de la carrière de calcaire de Sika-Kondji (Togo) : effets sur l'attraction des animaux et sur la performance du maïs (*Zea mays* L.). *VertigO*, 17(3).
- [32] - Abbasi PA., Al-Dahmani J., Sahin F., Hoitink HAJ., Miller SA. Effect of compost amendments on disease severity and yield of tomato in conventional and organic production systems. *Plant Disease*, 86 (2002) p.156-161.
- [33]-K. El Hanafi Sebti, Compost tea effects on soil fertility and plant growth of organic tomato (*Solanum lycopersicum* Mill) in comparison with different organic fertilizers. Master thesis, Organic farming. IAMB Mediterranean Agronomic Institute of Bari. Published in collection Master of Science IAMBCIHEAM (International Centre for advanced Mediterranean Agronomic studies) no.405 (2006).
- [34] - Toundou, O., 2016, Évaluation des caractéristiques chimiques et agronomiques de cinq composts de déchets et étude de leurs effets sur les propriétés chimiques du sol, la physiologie et le rendement du maïs (*Zea mays* L. Var. Ikenne) et de la tomate (*Lycopersicum esculentum* L. Var.Tropimech) sous deux régimes hydriques au Togo. Thèse de doctorat de l'Université de Lomé en cotutelle avec l'Université de Limoges, 213 p.
- [35] - Toundou O., Tozo K., Amouzou K.A.A., Kolan L., Tchangbedj G., Kili K., Gnon B. (2014). Effets de la biomasse et du compost de *Cassia occidentalis* L. Sur la croissance en hauteur, le rendement du maïs (*Zea Mays* L.) et la teneur en NPK d'un sol dégradé en station expérimentale. *European Scientific Journal*, 10 (3), pp : 294-308. En ligne : <http://ejournal.org/index.php/esj/article/view/2630>
- [36] -Yin, X., M. Hayes, M.A. McClure et H.J. Savoy, 2012, Assessment of plant biomass and nitrogen nutrition with plant height in early-to mid-season corn. *Sci. Food Agric.*, 92 (13), pp. 2611–2617

## Élimination de l'As(III) sur une colonne à lit fixe en latérite naturelle intercalée avec du charbon actif

Régie Dimanche OUEDRAOGO<sup>1</sup>, Corneille BAKOUAN<sup>1,2</sup>, Brahim SORGHO<sup>1</sup>, SAKIRA Abdoul Karim<sup>3,6</sup>, Boubié GUEL<sup>1</sup>, Touridomon Issa SOMÉ<sup>3</sup>, Anne-Lise HANTSON<sup>4</sup>, Eric ZIEMONS<sup>5</sup>, Dominique MERTENS<sup>6</sup>, Philippe HUBERT<sup>5</sup>, Jean-Michel KAUFFMANN<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M) /Equipe de Chimie Physique et d'Electrochimie, U.F.R –SEA/Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>2</sup> Université de Ouahigouya/Unité de formation en Sciences et Technologies (UFR-ST), 01 BP 346 Ouahigouya 01

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Laboratoire de Toxicologie, Environnement et Santé, U.F.R –SDS/Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>4</sup> UMONS, Faculté Polytechnique, Département Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques, Place du Parc 21, 7000 Mons, Belgique

<sup>5</sup> Laboratoire de Chimie Analytique, Département de Pharmacie/ Université de Liège (Ulg), Avenue de l'Hôpital 1, C.H.U Tour 4 Bat B36, 4000 Liège, Belgique

<sup>6</sup> Laboratoire de Chimie Analytique Instrumentale et Bioelectrochimie Université Libre de Bruxelles (ULB), Campus de la Plaine, CP 205/6, 1050 Bruxelles, Belgique.

Auteur correspondant : [ouedraogoregie@gmail.com](mailto:ouedraogoregie@gmail.com)

Groupe thématique : *Chimie de l'Eau, Environnement, Energie, Mines (Re3EMOA : GT5)*

### Résumé

L'arsenic est un polluant toxique pour l'homme et peut être présent dans les eaux [1-3]. Dans cette étude, une colonne à lit fixe de latérite intercalée avec du charbon actif préparé à partir de *Balanites aegyptiaca* (BA-AC) a été utilisée pour éliminer l'As(III). Les tests expérimentaux ont été menés pour évaluer les effets de différents paramètres. Le temps de percolation a augmenté de 15 h à 85 h avec l'augmentation de la hauteur du lit de 20 à 40 cm, et a diminué de 247 à 32 h avec l'augmentation de la concentration initiale d'As(III) de 0,5 à 2 mg/l. La quantité d'As(III) total éliminé a augmenté de 0,0549 à 0,368 mg/g avec l'augmentation de la hauteur du lit de 20 à 40 cm, et a diminué de 0,1739 à 0,1138 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale d'As(III) de 0,5 à 2 mg/L. Le modèle de Bohart-Adams a montré que l'augmentation de la hauteur du lit induisait une diminution de  $k_{AB}$  et  $N_0$ . Les profondeurs minimales pour l'élimination de l'As(III) étaient de 15,23 cm et 7,98 cm pour 1 % et 20 % de percée respectivement. Dans cette étude, la colonne intercalée du charbon actif s'est avérée efficace pour l'élimination d'As(III).

**Mots clés :** Laterite, *Balanites aegyptiaca*, adsorption, arsenic (III).

### ABSTRACT

#### Removal of As(III) on a natural laterite fixed-bed column intercalated with activated carbon

Arsenic is a toxic pollutant to humans and can be present in waters [1-3]. In this study, a laterite fixed-bed column intercalated with activated carbon prepared from *Balanites aegyptiaca* (BA-AC) was used to remove As(III). Experimental tests were conducted to evaluate the effects of different parameters. The percolation time increased from 15 h to 85 h with the increase of bed height from 20 to 40 cm and decreased from 247 to 32 h with the increase of initial As(III) concentration from 0.5 to 2 mg/l. The amount of total As(III) removed increased from 0.0549 to 0.368 mg/g with the increase in bed height from 20 to 40 cm and decreased from 0.1739 to 0.1138 mg/g with the increase in initial As(III) concentration from 0.5 to 2 mg/L. The Bohart-Adams model showed that increasing bed height induced a decrease in  $k_{AB}$  and  $N_0$ . The minimum depths for As(III) removal were 15.23 cm and 7.98 cm for 1% and 20% breakthrough respectively. In this study, the activated carbon intercalated column was found to be effective for As(III) removal.

**Keywords:** Laterite, *Balanites aegyptiaca*, adsorption, arsenic (III).



## 1. INTRODUCTION

L'arsenic (As) est un élément toxique pour l'homme, les animaux et les plantes, et peut être présent dans l'eau et le sol [1]. La contamination des eaux souterraines par l'arsenic est devenue un problème mondial ces dernières années [3]. Au Burkina Faso, il a été signalé que les eaux souterraines de plusieurs localités étaient polluées par de l'arsenic dont la concentration dans les eaux de puits et de forage était extrêmement supérieure à la norme de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) (0,01 mg/L) [4]. L'arsenic est présent dans les eaux souterraines sous forme d'arsénite (As(III)) et d'arsénate (As(V)) selon les conditions d'oxydoréduction. L'arsénite est plus mobile et plus toxique que l'arsénate en raison de sa réaction avec les groupes -SH des protéines [5]. La présence de l'arsenic à des concentrations inacceptables dans l'eau ne lui donne pas une couleur, une odeur ou un goût particulier. Elle n'induit donc pas de signal de méfiance pour les consommateurs. La consommation à long terme d'une eau contaminée par l'arsenic, connu pour être un agent cancérigène pour l'homme, induit plusieurs types de cancer dans des organes tels que la peau, le foie, la vessie, etc. [3]. En raison de ses effets toxiques, il est nécessaire d'éliminer l'As de l'eau de boisson humaine. Dans le contexte de la rareté des ressources en eau dans les pays en voie de développement, il est urgent de développer une méthodologie simple et adaptée pour l'élimination de l'arsenic des eaux souterraines contaminées. Le défi sera ici d'adapter la méthodologie aux conditions de vie locales afin que les populations rurales puissent disposer d'une eau de qualité.

Le développement de la technique d'adsorption par percolation en colonne pour éliminer l'arsenic a fait l'objet d'une grande attention ces dernières années en raison de sa simplicité et de son efficacité [6]. En effet, dans le but de développer une méthode efficace, moins coûteuse et facilement applicable, les matériaux latéritiques naturels ont été choisis. Cependant, cette technique a rencontré des difficultés, notamment le colmatage de la colonne par les particules latéritiques qui peuvent ralentir le passage de l'eau à long terme. Cette difficulté a constitué l'une des préoccupations majeures lors des opérations de percolation en colonne avec un diamètre de lit plus important et une hauteur de lit plus élevée. Les principaux objectifs dans cette étude sont: (i) évaluer un nouveau système de filtration à faible coût, susceptible de surmonter le problème de colmatage pendant la percolation de la solution d'As(III) en utilisant une colonne à lit fixe de couches alternées de latérite et de charbon actif, (ii) étudier les effets des paramètres opérationnels sur la capacité d'élimination de l'As(III) en utilisant l'analyse des courbes de percée, et (iii) corréler les données expérimentales avec les modèles théoriques de courbes de percée pour prédire les comportements globaux d'adsorption.

## 2. Matériel et méthodes expérimentales

### 2.1. Matériel

La matière première latéritique qui fait l'objet de l'étude a été prélevée dans la localité de Dano, chef-lieu de la province du Yoba, située 300 km au Sud-Ouest de Ouagadougou et caractérisée par plusieurs méthodes physico-chimiques [7]. Le précurseur utilisé pour la synthèse du charbon actif (noyaux de Balanites Aegyptiaca) a été collecté sur des arbres Balanites à Ouagadougou, la capitale du Burkina Faso.

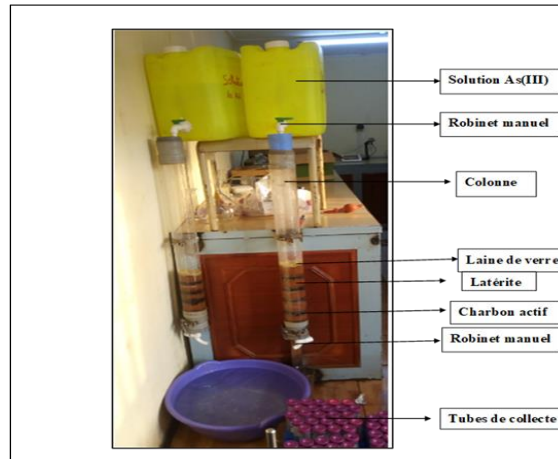
### 2.2. Méthodes expérimentales

#### 2.2.1. Préparation et caractérisation du charbon actif

Le précurseur prétraité (noyaux de grains de Balanites Aegyptiaca) est imprégné dans une solution d'acide phosphorique à 40% dans le rapport de 1,5 g d'acide par g de précurseur. L'imprégnation est réalisée dans un four à une température de 120 °C pendant 6 h. Les grains imprégnés sont conservés dans des flacons hermétiquement fermés jusqu'aux essais de carbonisation (pyrolyse) à une température de 450 °C. Après activation à l'acide, le produit est lavé avec de l'acide chlorhydrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour éliminer les impuretés. Ensuite, le produit a été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, jusqu'à atteindre un pH de 6,5, et séché dans un four à 105°C pendant au moins 8 h. Ainsi, le charbon actif obtenue a été caractérisé par diffraction aux Rayons X (DRX), par infrarouge (IR), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par (BET).

#### 2.2.2. Etude de la colonne

L'utilisation de la latérite pour la réduction de la concentration en arsenic dans l'eau par percolation en colonne rencontre de sérieux problèmes, à savoir le colmatage de la colonne par les particules de latérite. L'étude de la colonne a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord, une colonne en verre de 7 cm de diamètre a été remplie de latérite seule ; une seconde colonne a été remplie de latérite intercalée par du charbon actif. La figure 1, représente le dispositif expérimental



**Figure 1** : dispositif expérimental

### 2.2.2.1. Analyse des données de la colonne à lit fixe

L'analyse des données de la colonne a été réalisée conformément à la littérature [8]. Le temps d'échappement ( $t_e$ ) est défini comme le point de la courbe de percée auquel l'adsorbant est détecté à la sortie de la colonne, tandis que le temps de percée ( $t_p$ ) est le point de la courbe où la concentration en arsenic atteint sa valeur maximale admissible de 0,01mg/L. La colonne est considérée comme épuisée lorsque la concentration d'arsenic (III) à la sortie de la colonne a atteint le niveau maximal admissible (0,01mg/L) [.

### 2.2.2.2. Modèles théoriques

La relation entre la concentration et le temps donne un aperçu de l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant, de la surface de l'adsorbant et des voies d'adsorption [9]. En outre, la conception réussie d'une colonne d'adsorption nécessite la prédiction du profil de concentration en fonction du temps pour la courbe de percée. Pour cette raison, plusieurs modèles mathématiques ont été établis pour prédire le comportement dynamique d'une colonne d'adsorption à lit fixe et pour concevoir les colonnes comme une installation pilote à l'échelle du laboratoire [10]. Parmi ces modèles, basés sur l'équation de Bohart-Adams, le modèle BDST (bed depth service time) est le plus utilisé pour l'adsorption des ions métalliques dans les études sur les colonnes [11]. Le but de la modélisation est de faciliter la mise à l'échelle du procédé sans être trop coûteuse, de prédire les résultats au lieu de les réaliser en laboratoire, et donc d'éviter des retards importants dans la réalisation des expériences [11].

Le modèle de Bohart-Adams est décrit par l'équation (7) :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB} \times C_0 \times t - k_{AB} \times N_0 \times \left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (1)$$

$C_0$  (mg/L) est la concentration initiale en arsenic,  $C_t$  (mg/L) est la concentration en arsenic à la sortie de la colonne au temps  $t$ (h),  $k_{AB}$  est la constante cinétique (L/mg. h) de Bohart-Adams,  $N_0$  est la concentration de saturation ou la capacité massique (mg/L),  $Z$  est la hauteur du lit fixe (cm) et  $U_0$  est la vitesse de surface (cm/h) définie comme le rapport entre le débit volumétrique  $Q$ (cm<sup>3</sup>/h) et la surface de section transversale  $A$ (cm<sup>2</sup>) du lit.

Le modèle Bed Depth Service Time BDST

Cette équation est celle de Bohart-Adams [12] combinée à celle de Thomas [13] représentée par les équations (8) et (9) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = k_{AB} \times C_0 \times t - k_{AB} \times N_0 \times \left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (2)$$

$$\text{Hence } t = \frac{N_0}{C_0 U_0} Z - \left(\frac{1}{C_0 K_{AB}}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (3)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale du soluté (mg/L),  $C_t$  la concentration souhaitée du soluté à la percée (mg/L),  $K_{AB}$  la constante de vitesse d'adsorption (L/(mg h)) avec h en heures,  $N_0$  la capacité d'adsorption (mg/L),  $Z$  la profondeur de la colonne (cm et t est le temps de fonctionnement de la colonne (h).

En fixant  $t = 0$  et en résolvant l'équation (9), on obtient l'équation (10) :

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Caractérisation des adsorbants

##### 3.1.1. Indice de gonflement libre de la latérite

La figure 2 montre que l'indice de gonflement libre augmente avec la profondeur du lit. En effet, on constate que l'indice de gonflement libre passe de 23 à 28% lorsque la hauteur du lit passe de 5 à 15 cm. Cette figure montre également que l'indice de gonflement évolue avec le temps de mouillage et se stabilise par la suite. Le gonflement est principalement lié à la nature minéralogique des argiles [14].

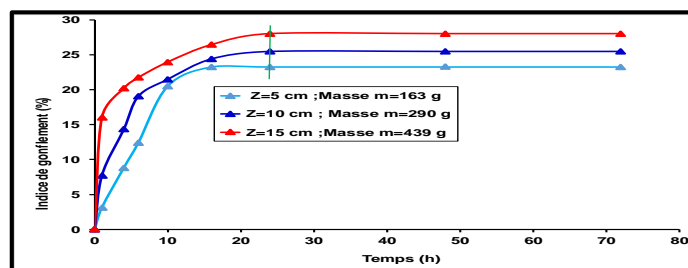


Figure. 2 : Indice de gonflement libre en fonction du temps

##### 3.1.2. Caractéristiques du charbon actif

###### 3.1.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques du charbon, quel que soit le type d'activation utilisée (activation thermique et/ou chimique), est nécessaire pour comprendre de nombreux phénomènes tels que l'adsorption, la désorption, l'échange d'ions et autres [15]. Les résultats de la caractérisation sont résumés dans le tableau 1. On peut remarquer que le charbon actif BA-AC a une surface spécifique et une porosité appropriées pour l'adsorption de l'As(III).

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

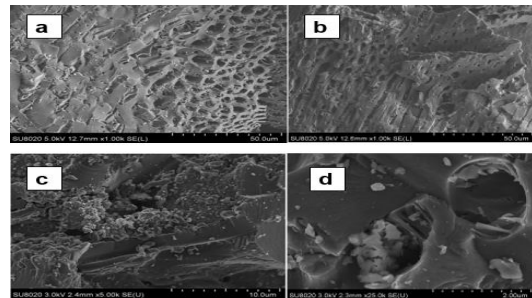
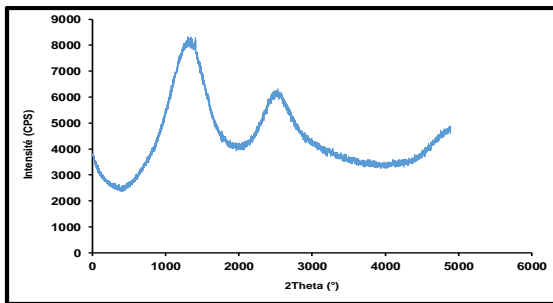
Paramètre	Charbon actif
C (%)	80
Rendement (%)	27,5
Indice d'iode (mg/g)	869,95
Indice de bleue de méthylène (mg/g)	1,32
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	666,464
Surface microporeuse (S <sub>mic</sub> ) m <sup>2</sup> /g	610,701
Volume poreux total cm <sup>3</sup> /g	0,272
Diamètre moyen des pores par BET Å	27,83
Diamètre moyen des pores par BJH Å	29,73

### 3.1.2.2. Caractéristiques structurelles

Le diffractogramme du charbon actif (Figure.3) n'a montré aucune phase cristalline. Il indique clairement que le charbon actif BA-AC est caractérisé par une structure amorphe sans espèce cristallisée détectable à sa surface, comme prévu dans la littérature [16].

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure.4) montrent la nature des pores à la surface des particules de charbon actif BA-AC. Les images MEB des figures 4c et 4d sont caractérisées par une morphologie poreuse similaire, tandis que celles des figures 4a et 4b montrent des pores relativement plus homogènes avec des diamètres constants. Des pores sous forme de fissures capillaires sont observés sur les figures 4a, 4b et 4c.

Les résultats de l'analyse EDX du charbon montre que le charbon de actif contient principalement des atomes de carbone et des atomes d'oxygène en faible quantité. Ce résultat confirme le fait que le charbon actif BA-AC obtenu est un matériau fortement carboné.

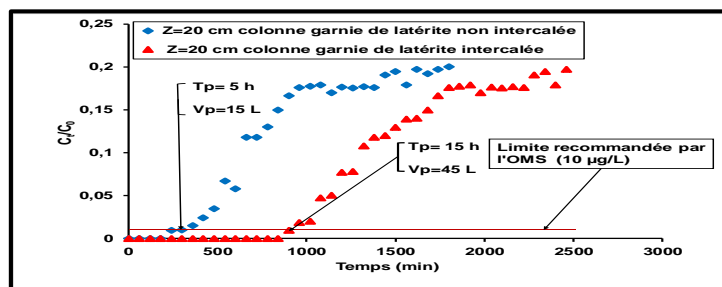


**Figure.3 :** Diffractogramme du charbon actif BA-CA **Figure. 4.** Image MEB du charbon actif

### 3.2. Etude d'une colonne garnie de couches alternées de latérite et de charbon actif

#### 3.2.1. Etude comparative des performances entre une colonne de latérite intercalée et une colonne de latérite non intercalée

Les essais de rétention en mode dynamique de l'arsenic (III) dans les deux colonnes ont donné des temps de percée d'environ 5 heures et 15 heures pour la colonne garnie uniquement de latérite et celle garnie de latérite intercalée par du charbon actif, respectivement (Figure.5). Ces résultats prouvent que la colonne garnie de latérite intercalée par du charbon actif a une meilleure performance que celle garnie de latérite non intercalée. La différence de performance des deux modèles de colonnes peut facilement être liée aux propriétés d'adsorption du charbon actif[17]. Le résultat obtenu dans cette étude comparative nous a conduit à sélectionner la colonne garnie de latérite intercalée par du charbon actif pour l'élimination de l'arsenic (III) dans les recherches ultérieures. Le choix de ce type d'unité est basé sur le fait que la colonne intercalée améliore les performances de la colonne, et apporte notamment une solution au problème de colmatage.

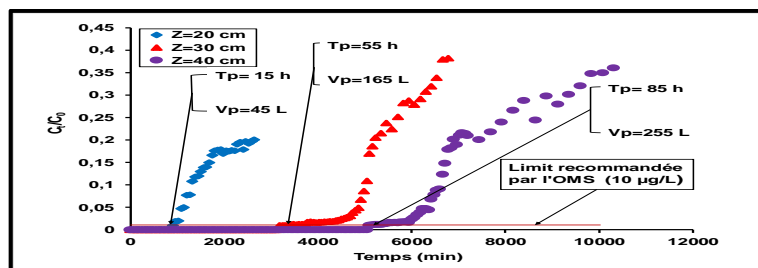


**Figure.5 :** Comparaison des performances d'une colonne de latérite intercalée et d'une colonne de latérite non intercalée.

#### 3.2.2. Effet de la longueur du lit fixe sur la courbe de percolation

Le traitement de l'arsenic par percolation sur colonne garnie de latérite alternée avec du charbon actif a été étudié en fonction de la hauteur du lit (20, 30 et 40 cm) dans une colonne de 7 cm de diamètre. Une solution synthétique d'As(III) de 1 mg/L est utilisée avec un débit fixé à 50 mL/min. Dans cette étude

de l'élimination de l'arsenic (III) en mode dynamique, les courbes de percée ( $C_t/C_0 = f(t)$ ) ont été tracées pour déterminer le temps de percée (Figure. 6). La percée est obtenue lorsque la concentration en arsenic dans l'eau traitée est supérieure ou égale à la valeur limite ( $10 \mu\text{g/L}$ ). Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Ces résultats soulignent le fait qu'à une hauteur de lit plus élevée, il y a plus de sites actifs susceptibles de fixer l'arsenic (III). L'efficacité élevée d'élimination de l'arsenic, qui est observée dans ces études avec une hauteur de lit plus élevée, pourrait être liée à une augmentation de la surface de l'adsorbant, et par conséquent une augmentation de sites d'adsorption sont disponibles pour l'élimination de l'arsenic [2].



**Figure 6:** Courbes de percée de l'adsorption de l'As(III) dans une colonne garnie de latérite intercalée avec du charbon actif ( $[\text{As(III)}]_i = 1 \text{ mg/l}$ , débit=50 ml/min ; diamètre =7 cm).

**Tableau 2 :** Paramètres de la colonne à lit fixe pour l'adsorption de l'As(III) dans une colonne garnie de latérite intercalée avec du charbon actif à différentes profondeurs de lit.

$C_0$ (mg/L) en As(III)	Q (mL/min)	Z (cm) Totale	Masse(kg)	tp (min)	Vp (L)	Qtot(mg)	Qp(mg/g)	R(%)
1	50	20	0,839	900	45	44,45	0,0549	99
1	50	30	1,425	3360	168	166,32	0,116	99
1	50	40	1,780	5100	255	656,37	0,368	99

### 3.2.2.1.Modèles dynamiques

#### 3.2.2.1.1.Modélisation à partir des équations de Bohart-Adams

Le modèle de Bohart-Adams a été utilisé pour étudier la cinétique de l'élimination de l'arsenic dans une colonne remplie de couches de latérite intercalées avec du charbon actif BA-AC. Les capacités volumétrique et massique du système de colonne à lit fixe ont été déterminées et leurs valeurs sont reportées dans le tableau 3. Les valeurs élevées des coefficients de détermination  $R^2$  indiquent un bon ajustement des données expérimentales [9]. L'augmentation de la hauteur du lit conduit à une diminution des valeurs  $K_{AB}$  et  $N_0$ , comme cela a déjà été montré dans des études précédentes sur l'adsorption de l'As(III) [18].

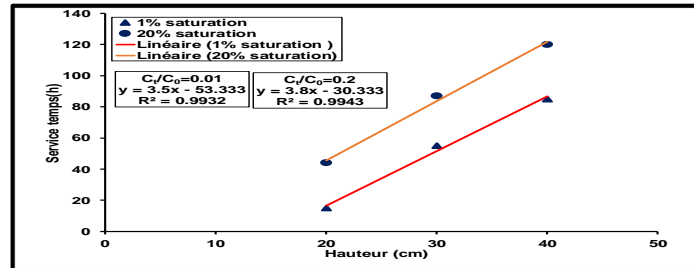
**Tableau 3 :** Paramètres du modèle de Bohart-Adams pour l'adsorption de l'As(III) dans un système de colonne à lit fixe.

Z (cm)	Mass (kg)	$N_0$ (mg/L)	$K_{AB}$ (L.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	$R^2$
20	0,8390	12,3371	0,0023	0,8874
30	1,4250	6,2693	0,0015	0,9761
40	1,7800	2,7993	0,0014	0,9809

#### 3.2.2.1.2.Application du modèle BDST (Bed Depth Service Time)

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'adsorption de l'As(III) par percolation dans une colonne garnie de couches de latérite intercalées du charbon actif BA-AC ont été ajustés au modèle BDST afin de déterminer les capacités d'adsorption et les constantes cinétiques. La figure 7 montre le tracé de la profondeur en fonction du temps de service pour une saturation de 1% et 20%.

Dans la figure 7, on peut voir que lorsque la profondeur du lit Z augmente, le temps de percée  $t_p$  augmente également, ce qui peut être dû à une augmentation de la quantité d'adsorbant qui augmente la capacité d'adsorption de la colonne. La figure 7 montre que la variation du temps de percée avec la profondeur du lit est linéaire, ce qui indique la validation du modèle BDST appliqué aux études sur colonne [18]. Les paramètres BDST, tels que la constante de vitesse de sorption (K), la capacité de sorption ( $N_0$ ) et la profondeur critique du lit ( $Z_0$ ) ont été calculés et les résultats sont résumés dans le tableau 4. Pour ce système, les valeurs élevées trouvées pour le coefficient de détermination et le potentiel d'adsorption de  $N_0$  justifient la grande efficacité du lit fixe de latérite intercalé avec du charbon actif.



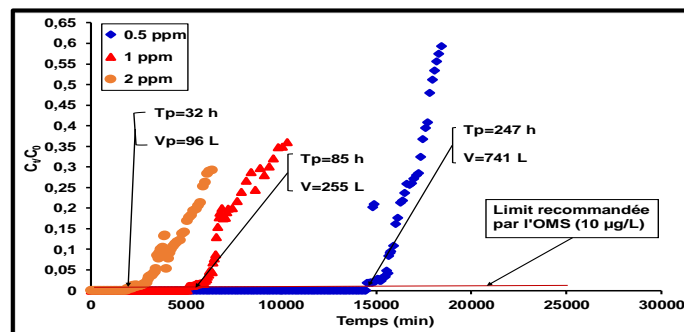
**Figure.7 :** Evolution du temps de service en fonction de différentes hauteurs de lit "BDST" ( $C_t = 1\% C_0$  et  $20\% C_0$ ).

**Tableau 4 :** Paramètres du modèle de temps de service de la profondeur du lit (BDST)

$C_t$	$Z_0$ (cm)	$N_0$ (mg/L)	$k_t$ (L/mg.h)	$R^2$
$1\% C_0$	15,23	1335,6	11,6	0,99
$20\% C_0$	7,98	1450,08	6,6	0,99

### 3.2.3.Effet de la concentration initiale en As(III) sur la courbe de percolation

La teneur en arsenic dans les eaux de forage au Burkina Faso n'étant pas constante, il est donc nécessaire de faire varier la concentration initiale en As(III) dans le processus de percolation [4]. La figure 8 montre que l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant diminue avec l'augmentation graduelle de la concentration en arsenic dans l'influent. Les paramètres de la colonne sont résumés dans le tableau 5. L'explication possible de ces résultats, est que des concentrations plus élevées dans l'influent peuvent avoir entraîné un transfert de masse plus rapide conduisant à une augmentation de la force ionique de l'eau, permettant une diffusion rapide des arsénites sur la surface de l'adsorbant [19]. Ces résultats montrent que la modification du gradient de concentration affecte le taux de saturation et le temps de percée [20].



**Figure. 8 :** Courbes de percée de l'adsorption de l'As(III) dans une colonne garnie de latérite intercalée avec du charbon actif à différentes concentrations (profondeur du lit ( $Z=40$ cm, débit= $50$ ml/min ; diamètre = $7$ cm)).

**Tableau 5 :** Paramètres de la colonne à lit fixe pour l'adsorption de l'As(III) dans une colonne garnie de latérite intercalée avec du charbon actif à différentes concentrations.

C0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	Mass(kg)	tp (min)	Vp (L)	Q <sub>tot</sub> (mg)	Q <sub>p</sub> (mg/g)	R(%)
0.5	50	40	1,780	14820	741	363,09	0,1739	99
1	50	40	1,780	5100	255	252,45	0,1418	99
2	50	40	1,780	1920	96	191,04	0,1138	99

#### 4. Conclusion

L'élimination de l'As(III) à travers une colonne à lit fixe de latérite intercalée de couches de charbon actif, synthétisées à partir de noyaux de Balanites aegyptiaca a été réalisée avec une bonne efficacité. L'adsorption de l'As(III), dépendait fortement de la concentration initiale de l'As(III) et de la hauteur du lit. Les paramètres de la colonne à lit fixe ont été étudiés pour trouver les conditions optimales expérimentales. Les effets de la concentration initiale et de la hauteur du lit ont permis de constater que le temps de percée diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale et augmentait avec la hauteur du lit. La modélisation des courbes de percée par le modèle de Bohart-Adams a indiqué une bonne adéquation aux données expérimentales. Le modèle de Bohart-Adams s'est avéré très représentatif. Le modèle BDST, utilisé pour évaluer les paramètres de conception de la colonne, a montré un bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats constituent un pas vers l'utilisation à grande échelle de ce type de colonne remplie de latérite et intercalée de charbon actif pour fournir une eau plus propre dans les zones rurales.

#### REFERENCE

- [1] F, Liu et al (2021): "Simultaneous Oxidation and Sequestration of Arsenic(III) from Aqueous Solution by Copper Aluminate with Peroxymonosulfate: A Fast and Efficient Heterogeneous Process". ACS Omega. 6 (2): 1477–87. doi.org/10.1021/acsomega.0c05203.
- [2] S, Thangavel et al (2021): "Covellite ( CuS ) as a Novel Adsorbent for the Direct Removal of As (III) and As (V) Simultaneously from Groundwater." Separation Sci and Technol. 00 (00): 1–15. doi.org/10.1080/01496395.2021.1944210.
- [3] M, Glodowska et al (2020) : "Arsenic behavior in groundwater in Hanoi (Vietnam) influenced by a complex biogeochemical network of iron, methane, and sulfur cycling." J Hazard. Mater. 124398. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124398.
- [4] I, Somé et al (2012): "Arsenic Levels in Tube-Wells Water, Food, Residents' Urine and the Prevalence of Skin Lesions in Yatenga Province, Burkina Faso." *Interdiscip. Toxicol.* 2012, 5 (1):38–41. DOI: [org/10.2478/v10102-012-0007-4](https://doi.org/10.2478/v10102-012-0007-4).
- [5] Y, Guangcheng et al (2015): "Competitive Adsorption of As(V) with Co-Existing Ions on Porous Hematite in Aqueous Solutions." *J. Environ Chem. Eng.* 2015,3 (3): 1497–1503. DOI: [org/10.1016/j.jece.2015.05.011](https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.011).
- [6] F, Kabir et al (2017): "Arsenic Removal Methods for Drinking Water in the Developing Countries. *Technol Dev Res Needs.* 2017,". DOI: [org/10.1007/s11356-017-0240-7](https://doi.org/10.1007/s11356-017-0240-7).
- [7] R.D, Ouédraogo et al (2019): "Caractérisation d'Une Latérite Naturelle Du Burkina Faso En Vue de l'Élimination de l'Arsenic (III) et l'Arsenic (V) Dans Les Eaux Souterraines. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 2019, 13(6): 2959-2977, October 2019. DOI : [10.4314/ijbcs.v13i6.41](https://doi.org/10.4314/ijbcs.v13i6.41).
- [8] S, Maji et al (2012): Fixed bed adsorption of As(III) on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR) and application to real arsenic-bearing groundwater. *Chem Eng. J.* 2012, 203 (2012) 285–293. DOI: [org/10.1016/j.cej.2012.07.033](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.033)

- [9] **A, Ramirez et al (2018):** “Élimination des phosphates de l'eau à l'aide d'un matériau hybride dans une colonne à lit fixe” *J. of Water Process Engineering* .2018,26 :131–137.DOI :[org/10.1016/j.jwpe.2018.10.008](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.008)
- [10] **V, Sarin et al (2006):**“Thermodynamic and Breakthrough Column Studies for the Selective Sorption of Chromium from Industrial Effluent on Activated Eucalyptus Bark.” *Bio Technol* . 2006,97 (16): 1986–93. DOI: [org/10.1016/j.biortech.2005.10.001](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.001).
- [11] **P.B, Bhakat et al (2007):** Feasibility analysis of As(III) removal in a continuous flow fixed bed system by modified calcined bauxite (MCB). *J Hazard Mater* .2007, B139:286–292. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.037](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.037)
- [12] **G, Bohart (1920):** Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 1920,42,523-544. DOI :[org/10.1021/ja01448a018](https://doi.org/10.1021/ja01448a018).
- [13] **H.C, Thomas (1944):** Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 1944. 66 (10), 1664e1666.DOI:[org/10.1021/ja01238a017](https://doi.org/10.1021/ja01238a017)
- [14] **A, Medjnoun et al (2014):**“Caractérisation minéralogique et géotechnique des argiles marneuses gonflantes de la région de Médéa, Algérie. *Bull Eng Geol Environ.* ´ 2014. DOI : [org/10.1007/s10064-014-0582-z](https://doi.org/10.1007/s10064-014-0582-z).
- [15] **M, Ziati et al (2012):** Elimination of arsenic (III) by adsorption on coal resulting from date pits and activated thermally and chemically Élimination de l'arsenic (III) par adsorption sur du charbon issu de noyaux de dattes et activé thermiquement et chimiquement. *Leb Sci .J.* 2012, 14 (1): 73–85. DOI: [org/10.2166/wqrjc.2012.016](https://doi.org/10.2166/wqrjc.2012.016)
- [16] **M, Asadullah et al (2014):** “Preparation of Microporous Activated Carbon and Its Modification for Arsenic Removal from Water.” *J. Ind and Eng Chem.* 2014, 20 (3): 887–96. DOI: [org/10.1016/j.jiec.2013.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.019).
- [17] **G, Ghanizadeh et al (2010):** Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water, *Iranian. J. Environ Health Sci Eng.* 2010, 7 (2): 145-156
- [18] **J, Qian et al (2011):** “Nitrate Removal from Groundwater in Columns Packed with Reed and Rice Stalks.” *Environ Technol.* 2011, 32 (14): 1589–95. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.545080>.
- [19] **V.K, Tchieda et al (2016):** “Removal of Arsenic by Alumina: Effects of Material Size, Additives, and Water Contaminants.” *Clean - Soil, Air, Water.* 2016, 44 (5): 496–505.DOI: [org/10.1002/clen.201400599](https://doi.org/10.1002/clen.201400599).
- [20] **K, Mahatheva et al (2019):** “Iron-Impregnated Granular Activated Carbon for Arsenic Removal : Application to Practical Column Fi Lters.” *J. Environ Man* .2019,239 (March): 235–43. DOI: [org/10.1016/j.jenvman.2019.03.053](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.053).



# Mise au point d'un digesteur de fermentation semi-solide de la bouse de vache pour le milieu rural

Salimatou CISSE<sup>1</sup>, Mantiéré DIARRA<sup>2</sup>, Adiar Fatoumata SIDIBE<sup>3\*</sup>, Abdoul Karim CISSE<sup>4</sup>, Moussa FAROTA<sup>5</sup>, Nana SANGARE<sup>6</sup>, Fakoro SATAO<sup>7</sup>, Mamadou SOUARE<sup>8</sup>  
<sup>1,2,3,4,5,6,7,8</sup>Faculté des Sciences et Techniques (FST), Colline de Badalabougou, Bamako BP E3206, Mali  
\*adiarasidibe9@gmail.com

## Résumé :

Selon l'Agence International de l'Énergie, les émissions de CO<sub>2</sub> liées aux énergies fossiles en 2018 ont atteint 33,1 milliards de tonnes soit une hausse de 1,7% par rapport à 2017. Ces travaux visent à développer un système de production anaérobie semi-solide de biogaz à partir de la bouse de vache. La digestion se réalise dans les conditions simples et naturelles, sans contrôle de la température ni du pH et sans apport de nutriments extérieurs. Les expériences ont été conduites avec une culture anaérobie adaptée à la bouse. La méthode utilisée est la digestion en continu. L'agitation fut manuelle (une fois par jour) et la concentration du substrat s'établissait à 15,07% TS P/P. La productivité en gaz à 0 °C, 760 mm Hg se situait à 2,60 m<sup>3</sup> biogaz/m<sup>3</sup>.d à la fin du premier temps de rétention hydraulique ( $\theta = 20$  d). Un pH convenable (6,93-6,98) a existé durant l'expérience. La température de la culture a varié entre 27,6 °C et 31,9 °C et celle de la salle entre 32 °C et 36 °C. La fermentation anaérobie semi-solide de la bouse est réalisable dans nos conditions de travail. L'opération d'un système pilote permettra d'affiner la technologie.

**Mots clés :** Bouse ; digestion anaérobie.

## Abstract

According to International Energy Agency, CO<sub>2</sub> emissions related to fossil fuels in 2018 reached 33.1 billion tons, an increase of 1.7% compared to 2017. The research aims to develop suitable anaerobic digestion system for the semi-solid cow dung. The digestion can be carried out in simple and natural conditions without the control of neither temperature nor pH and without the effects of external nutrients. The experiments have been conducted with an anaerobic culture adapted to cow dung. The method used is continual digestion. The agitation was manual (once a day) and the concentration of substrate was established at 15.07 % TS P/P. Gas productivity rate at 0 °C, 760 mm Hg was 2.60 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.d at the end of the first hydraulic retention time ( $\theta = 20$  d). A suitable pH (6.93-6.98) existed during the experiment. The temperature of the culture has varied between 27.6 °C and 31.9 °C and the one of the room between 32 °C and 36 °C. The operation of a suitable anaerobic digestion system will help refining the technology.

**Key words:** Cow dung; anaerobic digestion.

## Introduction

De plus en plus, la technologie de la digestion anaérobie attire l'attention du monde entier à cause des nombreux avantages qu'elle offre : production d'énergie (biogaz, dihydrogène, électricité), production d'engrais organique et de substances chimiques (e.g., acides organiques), assainissement de l'environnement par la stabilisation des polluants organiques, contribution à la lutte contre la sécheresse et la désertification par la réduction de la consommation de bois et de charbon de bois, contribution à la lutte contre le réchauffement global par la séquestration du méthane (Adekunle *et al.*, 2015). L'effet néfaste des engrais chimiques sur les sols, l'ampleur de la pollution due aux matières organiques, la désertification et le prix très élevé du pétrole constituent d'autres raisons renforçant l'intérêt pour cette technologie (Lacour, 2012).

En milieu rural, avec le développement de l'élevage, l'effet des déchets animaux devient néfaste à la santé et à l'environnement. Il est donc important d'envisager des solutions pouvant atténuer ces effets. On pourrait y parvenir de façon harmonieuse et efficace en procédant à une digestion anaérobie de ces déchets (Degueurce, 2016). Elle est d'une grande adaptabilité, économique, fiable et assainit l'environnement. Le biogaz résultant du processus est une source d'énergie stockable, aisément convertible en énergie (Sinaruguliye *et al.*, 2013). L'effluent provenant du procédé, possédant une bonne valeur fertilisante (richesse en azote, phosphore et potassium : NPK), convient donc à l'amendement des sols (Warnars, 2014).

## Matériel et méthodes

### Matériel

#### Digesteur de fermentation semi-solide

Le digesteur utilisé est un fût en polyéthylène (HDPE) d'un volume total de 84 litres pratique en milieu rural. Il comporte un couvercle en aluminium circulaire remplaçant son couvercle originel en plastique et un agitateur en acier inoxydable. Il est placé sous une table munie de trois trous correspondant à trois trous réalisés sur le couvercle (alimentation, agitation, sortie du gaz). Il repose sur un support en bois et se trouve à 12 cm du sol. Un collecteur de gaz est constitué d'une cloche en polyéthylène blanchâtre et léger renversée dans une cuve d'eau métallique. La cloche porte des graduations en litre sur son corps extérieur. Un trou à sa base sert d'entrée du gaz (Fig. 1).

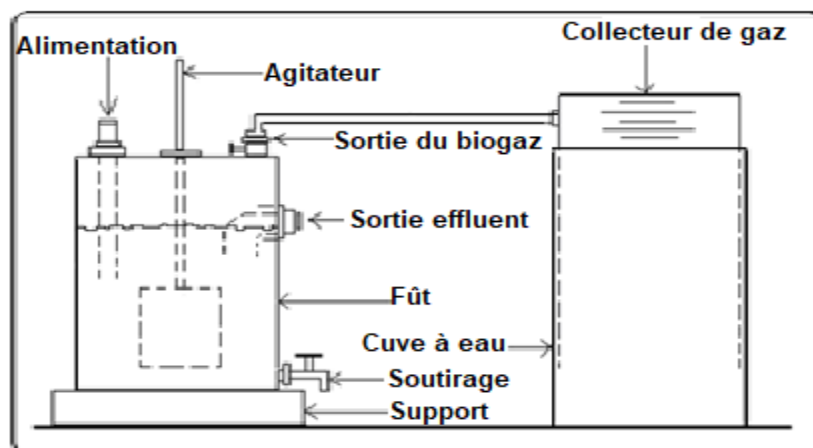


Figure 1. Digesteur semi-solide

#### Substrat

Le substrat est de la bouse de vache fraîche. Au laboratoire, elle fut homogénéisée, le pH déterminé, répartie en plusieurs portions dans des sachets en polyéthylène et gardée congelée dans le réfrigérateur du laboratoire. La quantité à alimenter fut au préalable décongelée pendant 24 heures à la température ambiante et additionnée du volume d'eau de robinet requis. Ce mélange a servi de substrat pour obtenir la concentration recherchée en solides totaux.

#### Inoculum

Une culture existante au laboratoire de biomasse adaptée à la bouse de vache fut utilisée.

#### Méthodes

## **2.1. Inoculation du digesteur de fermentation semi-solide**

54 litres de l'inoculum correspondant à 75% du volume de travail du digesteur de fermentation semi-solide qui est de 72 litres ont utilisés pour son inoculation.

## **2.2. Lancement du digesteur**

La première phase de lancement du digesteur s'est déroulée selon le plan d'alimentation progressif ci-après avec un substrat d'une concentration d'environ 8% masse/volume (80 g de mélange humide/litre). La durée totale fut de 74 jours :

0,5 litre de substrat (100% déchets urbains/0% bouse de vache) tous les 3 jours pendant 3 jours

1 litre de substrat (100% déchets urbains/0% bouse de vache) tous les 2 jours pendant 2 jours

1 litre de substrat (100% déchets urbains/0% bouse de vache) tous les 2 jours pendant 6 jours

1 litre de substrat (100% déchets urbains/0% bouse de vache) tous les 4 jours pendant 4 jours

1 litre de substrat (75% déchets urbains/25% bouse de vache) tous les 2 jours pendant 14 jours

2 litres de substrat (75% déchets urbains/25% bouse de vache) tous les 2 jours pendant 40 jours.

A la fin de cette première phase le volume de travail prévu (72 litres) fut obtenu en ouvrant la sortie de l'effluent et en attendant que l'écoulement l'effluent cesse de lui-même. La production de gaz a été faible. Nous avons poursuivi l'alimentation du digesteur en continu (deuxième phase) selon le plan d'alimentation suivant avec un substrat d'une concentration de 8,17% TS et 10,27% TS. La durée totale fut de 42 jours :

1 litre de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les 2 jours pendant 6 jours.

La concentration du substrat fut portée à 350 g bouse de vache / litre, soit plus de 4 fois.

1 litre de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les 7 jours pendant 1 jour.

1 litre de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les jours pendant 7 jours.

2 litres de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les jours pendant 7 jours. La concentration du substrat était toujours de 350 g bouse de vache / litre ( $S_o = 8,17\%$  TS).

3 litres de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les jours pendant 6 jours. La concentration du substrat est de 350 g bouse de vache / litre ( $S_o = 8,17\%$  TS).

3,6 litres de substrat (0% déchets urbains / 100% bouse de vache) tous les jours pendant 7 jours. La concentration du substrat était de 350 g bouse de vache / litre ( $S_o = 10,27\%$  TS) et  $\theta = 20$  jours.

Nous déterminions le volume de gaz produit tous les 2 jours à 11 heures.

Le lancement du digesteur, avant son opération dans les conditions semi-solides a duré au total 116 jours.

## **2.3. Opération du digesteur dans les conditions semi-solides**

L'opération du digesteur dans les conditions semi-solides s'est déroulée selon le plan d'alimentation progressif ci-après avec un substrat d'une concentration de 14,88% TS P / P (433,33 g de bouse de vache / litre) et de 15,07% TS P / P (438,88 g bouse de vache / litre). La durée totale fut de 20 jours :

3,6 litres de substrat (100% bouse de vache) tous les jours pendant 7 jours à  $\theta = 20$  jours. La concentration du substrat était de 14,88% TS P / P.

3,6 litres de substrat (100% bouse de vache) tous les jours pendant 13 jours à  $\theta = 20$  jours. La concentration du substrat était de 15,07% TS P / P.

## **2.4. Techniques d'analyse**

En plus du collecteur gradué qui a permis de lire le volume V de gaz produit, nous disposons d'un thermomètre gradué en degré Celcius pour la mesure de la température ambiante de la salle de digestion (Ts) et d'un baromètre digital pour la mesure de la pression ambiante (en mbar).

Une balance de cuisine d'une capacité de 4 kg a été utilisée pour la pesée des déchets urbains et de la bouse de vache. Une balance de précision Mettler PL 200 (balance analytique) a été utilisée pour la détermination des solides totaux et des solides volatils.

Un pH-mètre digital accumet Model 15 Fisher Scientific donnant une lecture à 0,01 unité de pH et une électrode pH combinée en verre ont été utilisés pour la mesure du pH de la culture et de la bouse de vache fraîche.

Une étuve Fisher, Modèle 650, réglée à 105°C a servi pour la détermination des solides totaux (Standard Methods, 1992). Les expériences ont été réalisées sur trois échantillons en même temps (triplicata).

Les creusets en porcelaine ont été lavés au détergent, rincés à l'eau distillée et séchés pendant 1 heure à l'étuve réglée à 105 °c. Ils furent numérotés puis portés à 500°C dans le four à moufle pendant 1 heure. Les creusets sortis du four ont été refroidis dans le dessiccateur et pesés vides rapidement sur la balance analytique.

Les creusets chargés de 50 g de bouse de vache fraîche, furent pesés sur la balance analytique et introduits dans l'étuve réglée à 105°C pendant 1 heure.

Les creusets sortis de l'étuve ont été refroidis dans le dessiccateur et pesés.

La même opération fut reprise dans l'étuve pendant 1 heure suivie de la pesée après refroidissement.

Ce cycle fut poursuivi jusqu'à ce que la variation de masse ait été inférieure à 0,5 mg.

La teneur en solides totaux fut obtenue à partir de la relation :

$$\% \text{ TS} = \frac{\text{masse bouse de vache sèche}}{\text{masse bouse de vache fraîche}} \times 100.$$

Un four à moufle Fisher, Modèle 550-58, porté à 500°C a servi pour la détermination des solides volatils selon la procédure ci-après (Standard Methods, 1992).

Porter le four à moufle à 500 ± 50°C. Une fois cette température atteinte, attendre 1 heure.

Introduire les déchets secs provenant de l'étuve dans le four à moufle pendant 30 minutes.

Sortir les échantillons et les laisser refroidir dans le dessiccateur jusqu'à la température de la salle et peser.

Répéter le séjour au four pendant 30 minutes. Laisser refroidir dans le dessiccateur et peser.

Continuer ainsi jusqu'à ce que la variation de masse soit inférieure à 0,5 mg.

La teneur en solides volatils fut obtenue à partir de la relation :

$$\% \text{ VS} = \frac{\text{masse solides volatils}}{\text{masse solides totaux}} \times 100.$$

## Résultats

### 1. Caractéristiques de la bouse de vache fraîche

Le tableau I donne les caractéristiques de la bouse de vache fraîche.

**Tableau I :** Caractéristiques de la bouse de vache fraîche

Caractéristiques	Premier arrivage	Deuxième arrivage
Solides totaux (%)	23,35	34,34
Solides volatils (% TS)	83,67	91,48
pH	5,35	5,55

## 2. Lancement de la digestion

Les résultats des deux phases de lancement du digesteur apparaissent au Tableau II. La première phase a duré les 74 premiers jours alors que la deuxième phase a pris 42 jours, soit un total de 116 jours (3,9 mois).  $T_s$  est la température de la salle où est installé le digesteur et  $T_c$ , celle de la culture à l'intérieur du fermenteur.

Partant de l'équation caractéristique des gaz parfaits :  $\frac{PV}{T_s} = \frac{P_o V_o}{T_o}$ , on tire  $V_o = V \times \frac{P}{P_o} \times \frac{T_o}{T}$  ;  $V_o$  correspond au volume du gaz dans les conditions normales de température et de pression ( $T_o = 273$  K ;  $P_o = 760$  mm Hg).

**Tableau II : Résultats du lancement de la digestion**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	$T_s$ (°c)	$T_c$ (°c)	P (mm Hg)	V gaz (L)	$V_o$ gaz (L)	pH
<b>Alimentation : 0,5 L / 3 d</b>							
1	1	24	-	746	-	-	-
2	4	23	-	746	-	-	-
<b>Alimentation : 1 L / 2 d</b>							
3	8	22	-	748	-	-	-
3	10	22	-	748	-	-	-
<b>Alimentation : 1 L / 4 d</b>							
4	12	23	-	747	-	-	-
5	16	24	23,5	746	-	-	6,83

**Tableau II (suite)**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	$T_s$ (°c)	$T_c$ (°c)	P (mm Hg)	V gaz (L)	$V_o$ gaz (L)	pH
<b>Alimentation : 1 L / 2 d</b>							
6	18	24	-	748	-	-	-
7	20	24	-	749	-	-	-
8	22	24	23,5	748	Faible	Faible	7,10
9	24	24	-	746	ibid	ibid	-
10	26	22	-	748	ibid	ibid	-
11	28	22	21,9	748	ibid	ibid	6,86
12	30	26	-	747	ibid	ibid	-
13	32	26	-	748	ibid	ibid	-

**Tableau II (suite)**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	P (mm Hg)	V gaz (L)	V <sub>o</sub> gaz (L)	pH
<b>Alimentation : 2 L / 2 d</b>							
14	34	26	24,5	748	ibid	ibid	7,07
15	36	26	-	748	ibid	ibid	-
16	38	26	-	748	ibid	ibid	-
17	40	28	24,3	748	ibid	ibid	7,10
18	42	26	-	748	ibid	ibid	-
19	44	24	-	748	ibid	ibid	-
20	46	24	-	747	25	22	-
21	48	24	-	748	18	16	-
22	50	24	-	747	22	20	-
23	52	26	24,4	748	15	13	6,88
24	54	28	25	748	13	12	7,02
25	56	29		748	15	13	-
26	58	30		747	15	13	-
27	60	30		747	18	16	-
28	62	30	28	749	16	14	7,10
29	64	30	-	745	15	13	-
30	66	30	-	745	15	13	-
31	68	30	-	745	16	14	-

**Tableau II (suite)**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	P (mm Hg)	V gaz (L)	V <sub>o</sub> gaz (L)	pH
32	70	30	-	746	13	12	-
33	72	30	-	746	17	15	-
34	74	31	-	749	14	12	-
<b>Alimentation : 1 L / 2 d</b>							
35	76	30	27,6	749	15	13	7,26
36	78	30	-	745	27	23	-
37	80	32	29,5	746	30	26	7,03
38	82	32	29,1	742	32	28	6,95
<b>N.B : Alimentation 1 L / 7d du 82<sup>ème</sup> au 89<sup>ème</sup> jour</b>							
39	83	32	-	742	20	17	-
40	84	32	-	743	-	-	-
41	85	32	-	743	-	-	-
42	86	32	-	743	-	-	-
43	87	32	-	743	-	-	-
44	88	32	-	745	-	-	-
45	89	32	-	745	-	-	-
<b>Alimentation 1 L / d</b>							
46	90	32	28,9	746	-	-	6,89
47	91	32	-	742	15	13	-
48	92	33	-	743	19	17	-
49	93	33	-	743	22	19	-

**Tableau II (suite)**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	P (mm Hg)	V gaz (L)	V <sub>o</sub> gaz (L)	pH
50	94	33	-	744	25	22	-
51	95	33	30,1	744	27	24	6,96
52	96	33	-	745	20	17	-
<b>Alimentation : 2 L / d</b>							
53	97	33	30,5	745	25	22	6,97
54	98	32	-	742	35	31	-
55	99	32	-	742	45	39	-
56	100	32	-	743	48	42	-
57	101	32	-	745	55	48	-
58	102	32	-	745	55	48	-
59	103	32	-	745	56	49	-
<b>Alimentation : 3 L / d</b>							
60	104	32	29,4	743	56	49	6,61
61	105	32	-	742	54	47	-
62	106	32	-	745	70	61	-
63	107	32	-	743	80	70	-
64	108	32	-	743	89	78	-
65	109	32	29,6	742	97	85	6,84

**Tableau II (fin)**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	T <sub>s</sub> (°c)	T <sub>c</sub> (°c)	P (mm Hg)	V gaz (L)	V <sub>o</sub> gaz (L)	pH
<b>Alimentation : 3,6 L / d</b>							
66	110	32	-	743	70	61	-
67	111	32	-	743	80	70	-
68	112	32	-	745	87	76	-
69	113	32	-	745	92	81	-
70	114	32	-	746	96	84	-
71	115	32	-	746	97	85	-
72	116	32	-	745	98	86	-

## 2. Comportement du digesteur de fermentation semi-solide

Les résultats de l'opération en continu du digesteur de fermentation semi-solide apparaissent au Tableau III.

**Tableau III : Comportement du digesteur de fermentation semi-solide**

Numéro d'alimentation	Temps (d)	T <sub>s</sub> (°c)	T <sub>c</sub> (°c)	P (mm Hg)	V gaz (L)	V <sub>o</sub> gaz (L)	pH
<b>Alimentation : 3,6 L / d, S<sub>0</sub> = 14,88% TS P / P, θ = 20 d</b>							
1	0	32	27,6	744	99	87	6,96

2	1	32	-	743	90	79	-
3	2	32	-	745	110	97	-
4	3	32	-	746	116	102	-
5	4	32	28,3	747	120	106	6,97
6	5	34	-	748	125	109	-
7	6	34	-	749	129	113	-
<b>Alimentation : 3,6 L / d, S<sub>0</sub> = 15,07% TS P / P, <math>\theta</math> = 20 d</b>							
8	7	34	-	748	135	118	-
9	8	34	-	749	142	124	-
10	9	33	31,1	749	150	132	6,93
11	10	33	-	748	155	136	-
12	11	33	-	748	159	140	-
13	12	34	-	749	163	143	-
14	13	34	-	748	167	147	-
15	14	32	31,5	747	172	150	6,96
16	15	34	-	748	180	157	-
17	16	36	-	749	189	165	-
18	17	34	-	748	195	171	-
19	18	34	-	748	200	175	-
20	19	34	31,9	748	208	181	6,98
21	20	36	-	749	219	187	-

## Discussion

Ces résultats nous montrent que la production de gaz lors du lancement du digesteur a varié entre 12 et 86 litres. La valeur du pH a varié entre 6,61 et 7,26. La bonne production de gaz atteste qu'une culture mixte acclimatée à la bouse de vache fut obtenue dans les 19 derniers jours. L'acclimatation a duré environ quatre mois.

La température de la salle est toujours supérieure à celle de la culture et la production de gaz n'a commencé qu'aux quarante sixième jours de lancement.

Ces résultats nous montrent que la production de gaz  $V_0$  pour l'opération en continu du digesteur de fermentation semi-solide a varié entre 79 et 187 litres durant le premier temps de rétention hydraulique. La valeur du pH a varié entre 6,93 et 6,98. Les valeurs de  $T_c$  et du pH dans le Tableau III sont les moyennes de trois mesures successives sur trois prélèvements différentes.

Le développement d'un inoculum déjà adapté à la bouse de vache avant d'entreprendre la digestion anaérobie semi-solide a fortement contribué au bon déroulement de l'expérience.

Les résultats montrent que la fermentation semi-solide de la bouse de vache peut se faire dans des conditions simples et naturelles. Ce travail exploratoire portant sur la mise au point d'un digesteur de fermentation semi-solide de la bouse de vache pour le milieu rural a permis d'établir la faisabilité technique d'une telle entreprise dans des conditions peu contraignantes comparativement aux digesteurs classiques.

## Conclusion

Sans prétendre avoir fait une étude exhaustive de la question de la fermentation anaérobie semi-solide de la bouse de vache, nous avons cherché à montrer dans ce travail de recherche la faisabilité technique de la fermentation anaérobie semi-solide de la bouse de vache.

Il ressort de cette étude que la productivité en gaz à 0°C, 760 mm Hg se situait à 2,60 m<sup>3</sup> de gaz / m<sup>3</sup> de culture / d à la fin du premier temps de rétention hydraulique pour une concentration de substrat s'établissant à 15,07% TS P / P. Le pH se situait dans un intervalle favorable entre 6,93 et 6,98. L'utilisation d'une culture anaérobie adaptée à la bouse de vache et bien active au moment de l'ensemencement a facilité le démarrage de la fermentation.



Ces résultats montrent que la fermentation anaérobie semi-solide de la bouse de vache en vue de son application pour le milieu rural est réalisable avec la configuration de digesteur et d'agitation utilisée et dans des conditions simples et naturelles.

### **Recommandations**

Les résultats de nos recherches suggèrent un certains nombres de recommandations :

Poursuivre l'expérience de la fermentation anaérobie semi-solide de la bouse de vache pour en tirer le maximum d'informations ;

la technologie du biogaz a un avenir certain. Certes, des problèmes existent mais ils ne sont pas insurmontables. Aussi les chercheurs doivent accentuer d'avantage leurs efforts sur la réduction des coûts de réalisation des installations pour que les utilisateurs ruraux de cette technologie puissent avoir droit à une forme d'énergie locale dont ils ont le plus grand besoin ;

les efforts déjà consentis au niveau de chaque pays doivent être poursuivis et soutenus non seulement dans la valorisation des déchets animaux, végétaux et urbains à des fins énergétiques mais également dans la conception et la mise au point de digesteurs et de matériels d'utilisation de biogaz en vue de minimiser le coût des installations ;

la coopération régionale et internationale sera un atout important pour le développement de la technologie du biogaz.

### **Références**

Adekunle Kayode Feyisetan.and Okolie Jude Awele A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion [Journal] // Scientific Research Publishing-Departement of Chemical Engineering, College of Engineering Technology, Michael Okpara University of Agriculture, Umudike, Nigeria : [s.n], 2015.-pp.206-210.-  
<http://dx.doi.org/10.4236/abb.2015.63020>.

Degueurce Axelle La méthanisation par voie sèche agricole appliquée aux fumiers de bovins : optimisation de la recirculation des lixivats. [Thèse de doctorat]. Université de Rennes I, 2016.

Lacour Joaneson Valorisation de résidus agricoles et autres déchets par digestion anaérobie en Haïti [Thèse de doctorat].-Lyon : ,2012.-L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France).

Sinaruguliye Jean de la Croix and Hategekimana Jean Baptiste BIOGAS DEVELOPMENT

SCENARIOS TOWARDS 2020 IN RWANDA : The contribution to the energy sector and socio-economic and environmental impacts. [Master's Thesis in Sustainable Power Generation].-November, 2013.-p. 82. - Energy technologie.

Warnars Lavinia and Oppenoorth Harrie L'effluent : engrais par excellence! [Document]. – 2014. – L'effluent par excellence! Une étude sur les résultats et les utilisations de l'effluent.

## Élaboration d'un nouveau capteur électrochimique argile –carbone pour la détection des ions cuivre (II)

GAULY Légré Paul <sup>1,2,\*</sup>, SANOU Ali <sup>2,3</sup>, SORO Bakary Segneninhinténin <sup>1,2</sup>, N'DRI Seiny Roger <sup>2</sup>,  
COULIBALY Mariame <sup>2</sup>, TROKOUREY Albert <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Félix Houphouët Boigny, Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), 22 BP 582  
Abidjan 22, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Ecole Normale Supérieure (ENS), Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées (LSPFA),  
08 BP 10 Abidjan, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire des Procédés Industriels de  
Synthèses, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

\*Auteur correspondant : [gauly2022@gmail.com](mailto:gauly2022@gmail.com)

GT5 : Chimie de l'Eau, environnement, énergie, mines – SOACHIM 2022

### Résumé :

La pollution des eaux due à la présence des éléments traces métalliques est une préoccupation majeure et une menace pour la santé humaine. C'est pourquoi il est impératif de disposer de techniques et de matériaux sensibles et sélectifs pour le contrôle des niveaux de pollution des eaux. La présente étude vise à développer un capteur simple et relativement peu coûteux pour l'analyse *in situ* des ions métalliques. Les résultats montrent que l'électrode à pâte de carbone modifiée (EPCM) par l'argile Kga-1b à 5 % obtenue en mélangeant une quantité de carbone, d'argile et de l'huile de paraffine est plus sensible que l'électrode à pâte de carbone (EPC) nue en voltamétrie cyclique. En voltamétrie à redissolution anodique, le courant de pic anodique d'EPCM (75  $\mu$ A) est supérieur à celui d'EPC (15  $\mu$ A). Les paramètres qui influencent la détection du cuivre sont optimisés. La courbe d'étalonnage est linéaire dans la plage de concentration 25,4  $\mu$ g/L à 952,5  $\mu$ g/L avec une limite de détection de 79,86  $\mu$ g/L. Cette valeur est inférieure aux concentrations limites en cuivre autorisées par l'OMS pour l'eau de consommation. Ce capteur peut servir pour la détection des cations cuivre *in situ* ou dans des échantillons réels.

**Mots clés :** électrodes modifiées, argile, voltamétrie, cuivre.

## Development of a new clay-carbon electrochemical sensor for the detection of copper (II) ions

### Abstract:

Water pollution due to the presence of metallic trace elements is a major concern and a threat to human health. This is why it is imperative to have sensitive and selective techniques and materials for the control of water pollution levels. The present study aims to develop a simple and relatively inexpensive sensor for *in situ* analysis of metal ions. The results show that the 5% Kga-1b clay modified carbon paste electrode (EPCM) obtained by mixing an amount of carbon, clay and paraffin oil is more sensitive than the bare carbon paste electrode (EPC) in cyclic voltammetry. In anodic redissolution voltammetry, the anodic peak current of EPCM (75  $\mu$ A) is higher than that of EPC (15  $\mu$ A). The parameters that influence copper detection are optimized. The calibration curve is linear in the concentration range 25.4  $\mu$ g/L to 952.5  $\mu$ g/L with a detection limit of 79.86  $\mu$ g/L. This value is lower than the WHO limit concentrations for copper for drinking water. This sensor can be used for the detection of copper cations *in situ* or in real samples.

**Keywords:** modified electrodes, clay, voltammetry, copper.

### 1. Introduction

La pollution de l'environnement due à la présence des éléments traces métalliques est une préoccupation majeure et une menace pour la vie humaine [1,2].

La toxicité de ces éléments entraîne des effets biologiques néfastes sur la vie, la croissance, le métabolisme ou la maturation des organismes vivants [3, 4]. Les métaux, contrairement aux composés organiques, ne sont pas chimiquement ou biologiquement dégradables [5], c'est pourquoi ils sont persistants dans l'environnement. En plus, ces composés métalliques peuvent être transportés sur de grandes distances par l'air et les eaux de ruissellement. Au cours de ce processus ils subissent des transformations qui parfois augmentent leur toxicité ou leur immobilisation [6]. Ils atteignent par le phénomène de bioaccumulation des valeurs très élevées dans les tissus de certaines espèces [7].

Le risque sur la santé humaine est associé aux propriétés de ces éléments traces métalliques à polluer l'écosystème et les aliments. En fonction de leur forme chimique, de leur concentration et des conditions environnementales, ces éléments passent dans la chaîne du vivant [8]. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë, ou une toxicité due à un effet cumulatif.

Certains éléments traces métalliques comme le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc sont des éléments essentiels pour une grande variété d'enzymes et de certains composants cellulaires vitales dans tous organismes vivants. Cependant, des apports élevés en ces éléments essentiels au-dessus du seuil tolérable sont source de problèmes de santé. D'autres métaux comme le cadmium, le mercure et le plomb n'ont aucun rôle biologique connu. Ils sont par conséquent nuisibles aux organismes vivants, même à de faibles concentrations. L'excès de cuivre dans l'organisme provoque la maladie de Wilson [9].

Les conséquences sanitaires occasionnées par l'intoxication au cuivre (II) sont importantes. Il est donc urgent de développer des méthodes d'analyse et de détection fiables et rapides, facile à conditionner [10, 11]. Les méthodes classiques [10, 12] qui sont souvent utilisées sont onéreuses et nécessitent du personnel hautement qualifié [10]. Une alternative nouvelle expérimentée ces dernières décennies pour la détection des polluants métalliques notamment le cuivre (II) est l'électrochimie à travers les capteurs [11]. Ces capteurs sont des dispositifs compacts très sensibles et sélectifs qui permettent des mesures *in situ* de haute qualité et de précision [13]. La plupart de ces capteurs sont réalisés à partir des électrodes de travail modifiées.

Dans ce travail, l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile Kga-1b d'origine américaine [14] est utilisée pour préconcentrer l'ion cuivre (II) en voltamétrie cyclique et à redissolution anodique. La voltamétrie à redissolution est l'une des méthodes électrochimiques les plus sensibles pour le dosage de traces de métaux [15].

## **2. Matériel et méthodes**

### **2-1. Appareillage**

L'appareillage expérimental utilisé pour déterminer les performances de l'électrode à pâte de carbone nue ou modifiée est un ensemble de potentiostat (palmsens) développé par palm Instrument BV couplée à un logiciel (pstrace 1.4.0) qui permet le tracé automatique des courbes de polarisation. L'appareil est piloté par ordinateur. Le potentiostat est relié à trois électrodes : une électrode de référence Ag/AgCl/KCl sat, une électrode auxiliaire de platine et une électrode de travail (pâte de carbone nue ou modifiée). Ces trois électrodes sont plongées dans la solution à analyser.

L'électrode de travail est faite d'un tube en verre de diamètre 2 mm ouvert sur les deux extrémités dans lequel est insérée une tige métallique qui sert de contact. Le tube est rempli chaque fois par la pâte et nettoyé chaque fois que c'est nécessaire par polissage manuel sur un papier propre et lisse. Les électrodes à pâte de carbone nue ou modifiées sont immergées dans les solutions à analyser. Les courbes de polarisation sont traitées avec le logiciel ORIGINE PRO 8 et par EXCEL (Microsoft, Excel 2016).

### **2-2. Préparation de l'électrode à pâte composite**

L'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile (EPCM) est obtenue en mélangeant le carbone et l'argile à la proportion de 5%, 10%, 15% et 20% de la masse de carbone. A ce mélange est ajoutée l'huile de paraffine (0,3 mL par gramme de carbone). Le mélange est pilé dans un mortier pour rendre la pâte homogène. La pâte mixée est mise dans le corps de l'électrode. La pâte est remplacée après chaque mesure. La pâte de carbone non modifiée (EPC) a été préparée de la même manière sans addition de l'argile. Les électrodes ainsi élaborées sont plongées dans les solutions et étudiées en voltamétrie cyclique et à redissolution anodique.

### 2-3. Réactifs et matériaux

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique pure. La poudre de graphite est de la firme Sigma-Aldrich, l'argile Kga-1b kaolin extraite en Géorgie, aux Etats Unies d'Amérique par la Société des argiles américaine. L'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$  à 70%), le sulfate de cuivre hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et Le ferri/ferrocyanure (potassium hexacyanoferrate (II) de trihydrate  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) est de SHARLAU. L'huile de paraffine est livrée par la société DP-PHARMA.

Le pH est mesuré par le pH-mètre Hanna Edge. Toutes les pesées sont réalisées avec une balance Sartorius CP 124S. Les solutions des espèces cibles ont été préparées quotidiennement par dilution successive de solutions mères 1 mmol/L dans l'eau distillée à température ambiante.

### 2-4. Procédure de détection en voltamétrie à redissolution anodique

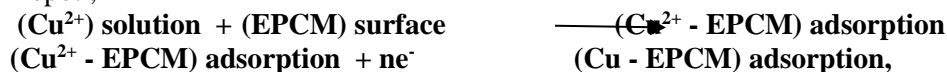
L'analyse par voltamétrie à redissolution est une technique qui se fait en de deux étapes hormis la préparation de l'électrode modifiée [10]. Il s'agit de :

-l'étape de préconcentration ou accumulation du métal à déterminer ; et de l'étape de redissolution.

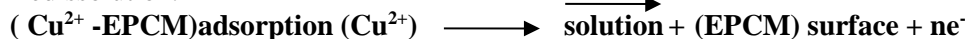
Dans l'étape de préconcentration, l'électrode de travail est placée à circuit ouvert dans un bécher contenant 12 mL de la solution contenant les ions métalliques cuivre (II) à analyser pendant un temps de 5 min sous agitation constante pour assurer une adsorption optimale du cation sur l'argile. L'électrode est retirée de la solution, rincée à l'eau distillée et rapidement transférée dans la cellule électrochimique contenant l'électrolyte support acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$  à 70%) pour la détection.

Dans l'étape de redissolution anodique, l'électrode de travail est placée dans une solution ne contenant pas de cation cible pendant un temps donné (afin d'assurer la réduction des cations accumulés lors de la première étape). Un balayage de potentiel positif permet ensuite de redissoudre les métaux accumulés lors du passage par le potentiel d'oxydoréduction. Le pic de redissolution correspond au métal analysé et l'intensité de ce pic est proportionnelle à la quantité d'ions métalliques redissous dans l'échantillon. L'analyse est réalisée sans suppression de l'oxygène et à température ambiante ( $25^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ ). Le principe général de la méthode [10] pour l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  donné est l'ensemble des équations E.1 :

Dépôt ;



Redissolution.



Les voltamogrammes ont été enregistrés à température ambiante et répétés trois fois.

Cette technique offre une excellente sensibilité qui permet la détection de métaux à l'état de trace ou d'ultra trace [10]. Une technique analytique est valide quand elle fournit une limite de détection et de quantification faibles [16,17], lesquels paramètres sont calculés à l'aide des relations E.2 et E.3

$$\text{LD} = 3 \text{ Sd} / \text{m} \quad (\text{E.2})$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ Sd} / \text{m} \quad (\text{E.3})$$

Avec **m** : la pente de la droite d'étalonnage et **Sd** : l'écart-type.

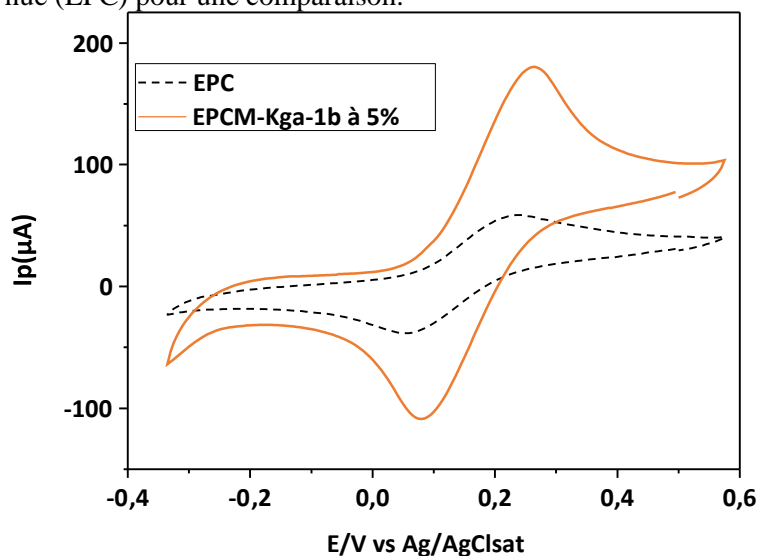
### 3. Résultats et discussion

L'électrode à pâte d'argile kga-1b utilisée seule en contact avec la solution de ferri/ferrocyanure de concentration  $10^{-3}$  mol/L ne présente pas d'activité électrochimique [15]. Donc, l'argile prise seule n'est pas active. Pour la rendre active elle a été insérée dans la matrice de graphite en petite quantité (5%, 10%, 15% et 20%).

#### 3-1 Activité des électrodes à pâte de carbone nue et modifiées

L'insertion de l'argile kga-1b dans la matrice graphite montre que les électrodes à pâte de carbone modifiées (EPCM) obtenues présentent une activité électrochimique en contact du ferri/ferrocyanure. Les matériaux composites élaborés sont donc actifs. Le résultat de cette observation pour l'électrode modifiée par l'argile kga-1b (EPCM-Kga-1b) est présenté sur la figure

1. Sur cette même figure, est introduite le voltamogramme obtenu avec l'électrode à pâte de carbone nue (EPC) pour une comparaison.



**Figure 1 :** Voltamétrie cyclique du couple ferri/ferrocyanure de concentration  $10^{-3}$  M, sur EPC nue en (noir) et sur EPCM par l'argile kga-1b à 5% en (rouge), la vitesse de balayage 10 mV/s à pH = 7.

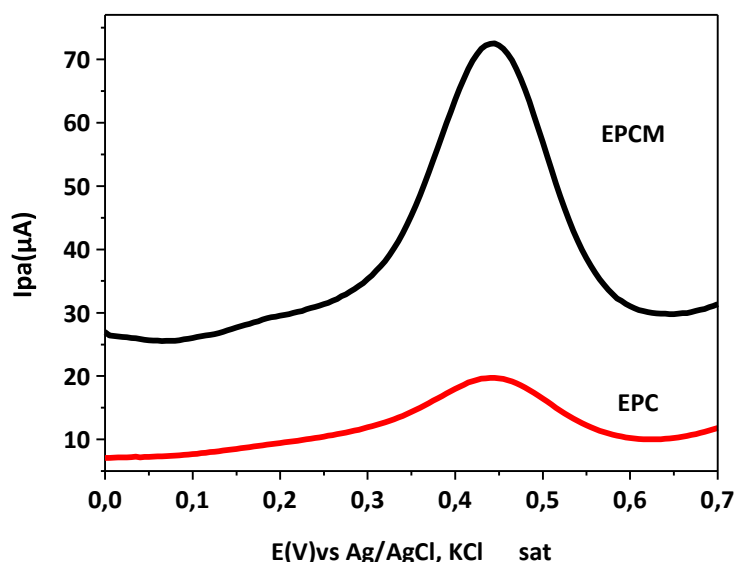
Les résultats montrent l'existence de pics anodique et cathodique. Les courants de pics de l'EPCM-Kga-1b sont plus importantes, environs trois fois supérieurs en valeurs absolue aux courants de pics de l'EPC nue. L'on observe donc une augmentation des courants de pic avec la modification de l'électrode par l'argile Kga-1b [18]. Elle a été donc utilisée pour la détection des ions cuivre II.

### 3.2 Détection des cations cuivre (II) sur les électrodes de travail.

Dans la présente étude, les électrodes à pâte de carbone nue et modifiée par l'argile Kga-1b sont utilisées comme électrode de travail. Elles sont utilisées en voltamétrie à redissolution anodique à impulsion différentielle (DPASV) pour préconcentrer le cuivre (II).

La figure 2 présente les résultats de l'analyse avec le cuivre sur les deux électrodes de travail.

Le résultat est présenté à la figure 2. Le pic anodique de courant du cuivre apparaît à environ 0,45 V vs Ag/AgCl. L'analyse des deux courbes (EPC et EPCM) montre des courants de détection d'environ 15  $\mu$ A sur l'électrode à pâte de carbone nue et 75  $\mu$ A sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile (figure 2). Ce résultat montre que l'ajout de l'argile Kga-1b à 5% incorporée à la pâte de carbone améliore la sensibilité de l'électrode de travail. Il offre plus de sites de complexation sur la zone active de l'électrode de travail. L'argile incorporée augmente donc la détection des cations métalliques par l'EPCM.



**Figure .2 :** Détection du cuivre ( $10^{-6}$  M) par voltamétrie à redissolution anodique sur une électrode à pâte de carbone . EPC (en rouge) ; EPCM (en noir) ; temps de préconcentration 5 min, vitesse 30 mV/s, amplitude  $E = 100$  mV et électrolyte support  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M.

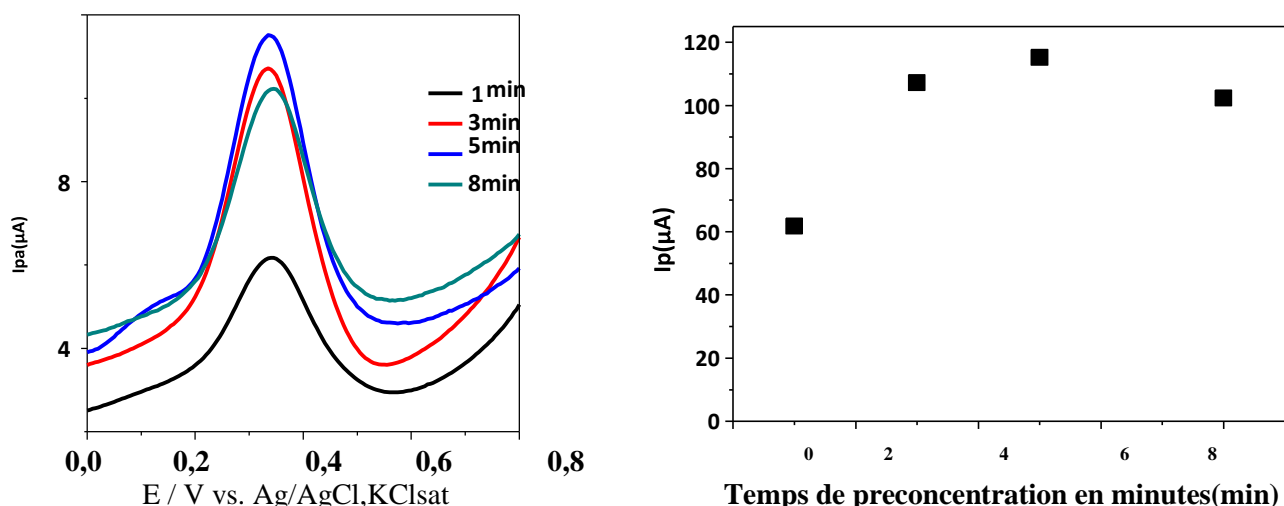
### 3.2 Optimisations des paramètres

L'évaluation des performances analytiques de l'électrode modifiée par l'argile Kga-1b (EPCM) pour l'analyse des polluants métalliques est étudiée en vue de connaître les différents paramètres qui pourraient influencer la performance du capteur élaborée. Cette étude est généralement menée pour optimiser les capteurs. Les paramètres étudiés dans ce travail sont le temps d'accumulation, la vitesse de balayage, l'amplitude des impulsions et le pH d'accumulation.

#### 3.2.1. Effet du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation est un facteur clé pour toute technique d'analyse. Dans la comparaison des techniques analytiques un temps d'accumulation de courte durée donne de la valeur ajoutée par rapport à la technique ayant un temps long d'accumulation. Pour obtenir le temps d'accumulation optimisé, l'étude du courant de pic en fonction du temps de préconcentration est réalisée entre 1 min et 8 min pour une concentration de  $10^{-6}$  mol/L de cation métallique. Les voltammogrammes obtenus avec le cuivre (II) sont présentés sur la figure 3.

L'intensité du courant de pic croît avec le temps d'accumulation et atteint sa valeur maximale autour de 5 min. Au-delà, le pic de courant en fonction du temps décroît. Cette diminution du pic suggère que les sites de complexation offerts à la surface active de l'électrode sont presque tous occupés [24]. La compétition pour les sites non occupés étant forte cela provoque une désorption de certains sites occupés. Cette désorption est responsable de la diminution du courant de pic observer après 5 min.



**Figure .3 :** Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic d'oxydation. Vitesse 30 mV /s, pH = 4,4, concentration en ion cuivre (II)  $10^{-6}$  M et électrolyte support  $HClO_4$  à 0,1M.

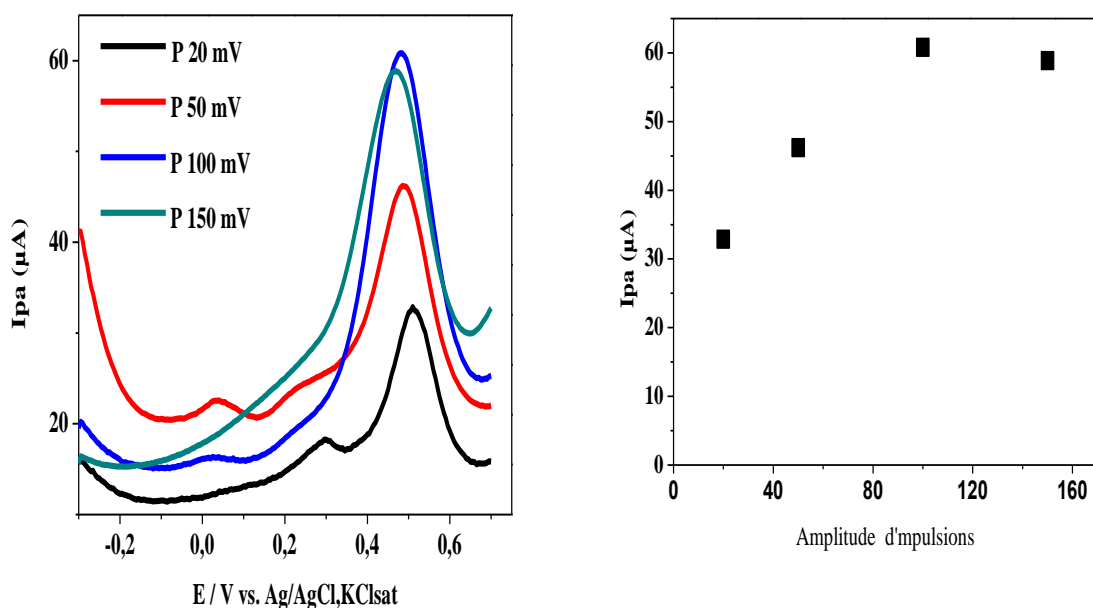
Le temps d'accumulation  $t_{acc} = 5$  min soit 300 s paraît judicieux pour préconcentrer le cuivre (II). Ainsi donc pour notre étude le temps d'accumulation optimal choisi pour préconcentrer les cations cuivre (II) est fixé à 5 min.

### 3.2.2. Effet de l'amplitude des impulsions

L'effet de l'amplitude des impulsions sur la réponse des capteurs élaborés est étudié entre 20 mV et 150 mV. Cette étude est menée en mettant en relation le courant de pic et l'amplitude d'impulsion. La figure.4 présente le résultat de l'expérimentation.

L'analyse de la courbe du courant de pic en fonction de l'amplitude d'impulsion présente une courbe linéaire croissante entre 20 mV et 100 mV. Cette courbe montre en outre que le pic de courant diminue après 100 mV.

L'amplitude d'impulsion de 100 mV est donc choisie pour toutes les expériences de cette étude.



**Figure .4 :** Effet de l'amplitude d'impulsion sur l'intensité du pic d'oxydation.

Vitesse 30 mV /s, temps de préconcentration 5 min, pH = 4,4, concentration en ion cuivre (II)  $10^{-6}$  M et électrolyte support  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M.

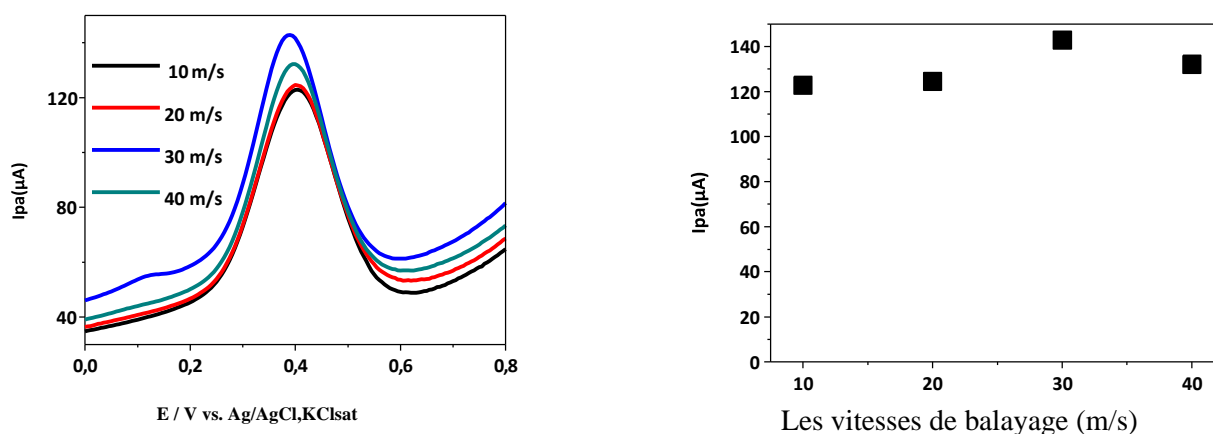
### 3.2.3. Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage est maintenant étudié en gardant les paramètres temps d'accumulation (5 min) et amplitude d'impulsion (100 mV) constants.

La fenêtre de la vitesse de balayage est prise entre 10 et 40 mV/s. La réponse obtenue est présentée sur la figure.5. Le courant de pic augmente avec la vitesse de balayage. Cette observation vérifie la théorie générale développée par Randles [25] et Sevcik [26]. Le courant de pic atteint sa valeur maximale à 30 mV/s. Au-delà il y'a une légère diminution.

La technique de la voltamétrie à redissolution à impulsion différentielle (DPASV) est sensible aux faibles vitesses de balayage. Lorsque la vitesse de balayage est grande les polluants arrivent trop vite à la surface de l'électrode et cela a pour effet de parasiter la surface de l'électrode à cause des phénomènes d'adsorption et de désorption.

La vitesse de balayage de 30 mV/s est par conséquent choisie comme valeur optimale de la vitesse de balayage.



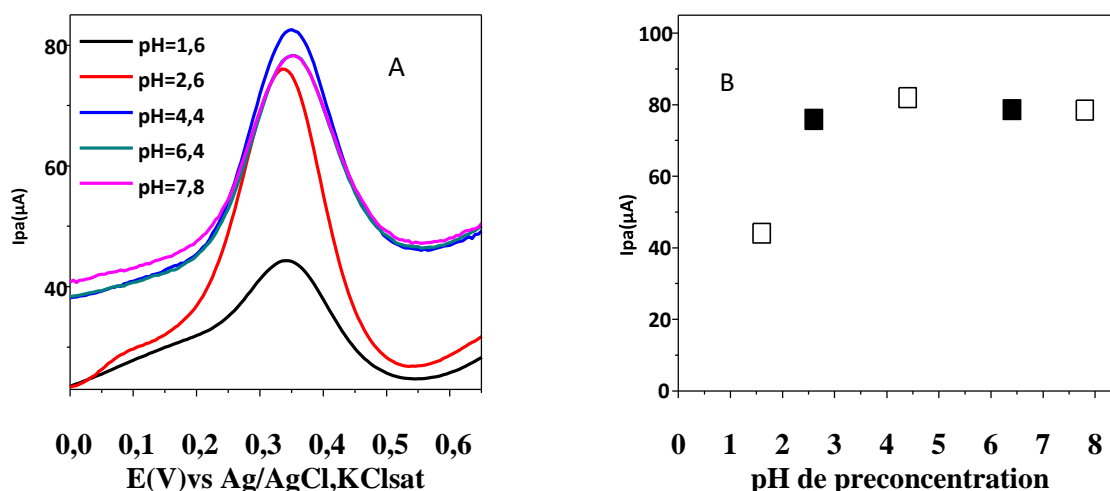
**Figure.5.** Effet de la vitesse de balayage sur le pic d'oxydation. Amplitude de l'impulsion  $E = 100$  mV, temps de préconcentration 5 min, pH = 4,4, concentration en ion cuivre (II)  $10^{-6}$  M et électrolyte support  $\text{HClO}_4$  à 0,1 M.

### 3.2.4. Effet du pH de préconcentration

En milieu naturel, le pH affecte la sélectivité des capteurs. Ainsi pour déterminer l'influence du pH sur la détection des cations métalliques, l'action du pH sur la performance du capteur élaborée EPCM-Kga-1b à 5% est étudiée. La figure 6 montre l'effet du pH sur la réponse du cation  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'électrode modifiée par l'argile kga-1b à 5% (EPCMkga-1b à 5%). Sur la figure 6, sont présentés les voltammogrammes à impulsion différentielle (6.A) et la courbe se rapportant au pic de courant en fonction du pH (6.B). Sur la courbe 6.B, le pic de courant de redissolution est influencé par les valeurs de pH d'accumulation. La plage de pH étudiée se situe entre pH = 1,6 et pH = 7,8. La courbe montre que plus le pH augmente, plus le pic de courant de détection augmente. Ce courant est à son maximal à pH = 4,4. Au-delà de la valeur de pH = 4,4 ; l'on observe une stabilisation du courant de pic.

Ce plateau obtenu au niveau du courant de pic montre que l'augmentation du pH entraîne une occupation de tous les sites de complexation à la surface de l'électrode. Les autres ions qui arrivent ne sont plus complexés. Cela entraîne une saturation du courant de pic.





**Figure.6 :** Effet du pH du préconcentration sur le pic d'oxydation.

Amplitude  $E = 100$  mV, temps de préconcentration  $t_{acc} = 5$  min, vitesse  $30$  mV/s concentration en ion cuivre à  $10^{-6}$  M et électrolyte support  $HClO_4$  à  $0,1M$ .

Pour les valeurs de pH inférieur à  $4,4$  ; le faible pic observé serait dû à la compétition entre les ions cuivre (II) et les protons  $H^+$  de l'acide à occuper les sites de complexation disponible sur l'électrode. Au pH inférieur à  $4,4$  les protons  $H^+$  se fixent préférentiellement sur les sites au dépend des cations métalliques [22,23]. L'augmentation du pH jusqu'à  $4,4$  entraîne la diminution des protons  $H^+$  envoyés par l'acide, cela a pour effet d'offrir plus de sites de complexation aux cations cuivre (II) disponible sur l'argile [22,23]. Il y a donc plus de cations qui se complexent, cela induit une augmentation du courant de pic de détection. Le pH qui a la meilleure réponse du capteur est donc choisi à  $4,4$  pour la suite de toute l'étude. De toute l'étude menée on obtient les paramètres d'optimisation du capteur contenus dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Conditions expérimentales optimales pour la détection des ions cuivre (II) par DPASV sur l'électrode à pâte de carbone modifiée à l'argile (Kga-1b à 5%).

Potentiel initial	-0,3 V
Potentiel final	0,8 V
Temps d'accumulation	5 min
pH de préconcentration	4,4
Vitesse d'agitation	1000 tr.min <sup>-1</sup>
Temps de pulsation	60 s
Amplitude des impulsions	100 mV
Vitesse de balayage	30 mV/s

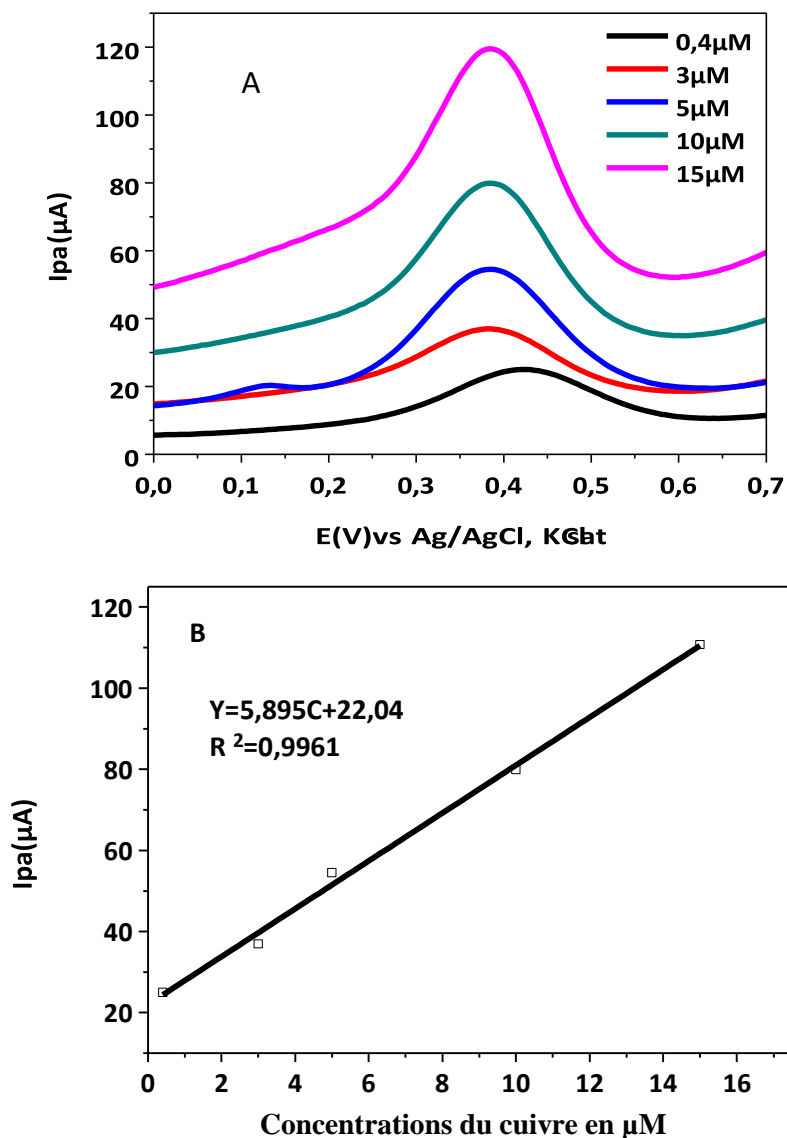
Les paramètres contenus dans le tableau 1 permettent de réaliser l'étude de la sensibilité de la méthode à travers la courbe de calibration. Cela permet de vérifier l'efficacité de la méthode élaborée.

### 3.3. Courbe de calibration

En voltamétrie à redissolution à impulsion différentielle l'intensité du courant du pic d'oxydation est fonction de la concentration en cations étudiés. Pour obtenir une méthode d'analyse quantitative, on relie l'intensité du courant à la concentration de l'élément cible. On réalise dans ce cas une courbe de calibration. Dans le présent travail, la courbe de calibration se situe dans la gamme de concentration comprise entre  $0,4 \cdot 10^{-6}$  mol. L<sup>-1</sup> et  $15 \cdot 10^{-6}$  mol. L<sup>-1</sup> pour l'ion cuivre (II). La figure 7 présente les voltamogrammes à impulsion différentielle ainsi que la zone linéaire de la courbe de calibration. La droite de régression a pour équation **E.4**

$$I_{pa} (\mu A) = 5,895 [Cu^{2+}] (\mu mol / L) + 22,04 (\mu A) \quad (E.4)$$

Le carré du coefficient  $R^2 = 0,9961$  est élevé et proche de 1. La corrélation est jugée forte, il y a une relation de proportionnalité entre la concentration et l'intensité de pic et la gamme de fenêtre obtenue



**Figure.7 :** A) Voltamétrie à redissolution anodique sur une électrode à pâte de carbone modifiée par Kga-1b à 5% ; temps de préconcentration 5 mn ,solutions de cuivre de 0,4 μM ; 3 μM ; 5 μM ; 10 μM et 15 μM ; vitesse 30 mV/s,amplitude de l'impulsion E = 100 mV et électrolyte support HClO<sub>4</sub> à 0,1 M.  
B) Droite de calibration du cuivre dans l'intervalle 0,4 μM à 15 μM.

La figure 7 montre la variation de l'intensité de courant de pic de redissolution anodique en fonction de la concentration des ions cuivre (II). Ces courbes montrent des relations linéaires dans la fenêtre de concentration indiquée. Pour des concentrations plus grandes que la borne supérieure des fenêtres les courants de pic forment un palier. Cette zone étant sans conséquence pour l'étude, seule la partie linéaire est inscrite sur les figures.

Les paramètres analytiques de l'électrode développée sont résumés dans le tableau 2 et 3 où les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont calculées à partir des formules E.2 et E.3.

**Tableau .2 : Paramètres : Pente, Ordonnée à l'origine, limite, R<sup>2</sup>, LD et LQ de l'électrode développée.**

Ions	Pente (µA/µmol. L <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine (µA)	R <sup>2</sup>	LD (µmol. L <sup>-1</sup> )	LQ (µmol. L <sup>-1</sup> )
Cu <sup>2+</sup>	5,89 ± 0,21	22,04 ± 1,79	0,996	1,256	4,19

Le tableau 2 montre que l'électrode modifiée par Kga-1b à 5% est sensible à la détection des cations cuivre (II) avec une limite de détection de 1,256 µmol. L<sup>-1</sup>.

Le capteur élaboré permet de détecter de faible concentration de cations cuivre (II). Les performances de ce capteur sont comparées aux autres capteurs disponibles dans la littérature. Les résultats de cette recherche sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau.3 : Comparaison de quelques résultats obtenus en utilisant la méthode décrite dans ce travail à ceux rapportés dans la littérature.**

Electrodes	Technique électrochimique	Ions	LD (µg.L <sup>-1</sup> )	Références
CPE- EDTA	SWASV	Cu <sup>2+</sup>	44.45	[28]
CPE (MMT)	DPV	Cu <sup>2+</sup>	2,54	[27]
EPC-pDAN	DPASV	Cu <sup>2+</sup>	500	[7]
EPC-Kga-1b à 5%	DPASV	Cu <sup>2+</sup>	79,46	Ce travail

L'analyse du tableau montre que le capteur développé au cours de ce travail a des limites de détection comparables à ceux des capteurs élaborés avec les électrodes modifiées présentées dans la littérature. L'électrode modifiée EPCM-Kga-1b à 5% a permis d'élaborer un nouveau capteur électrochimique. La limite de détection obtenue est en dessous du seuil admissible recommandé par l'OMS pour l'eau potable qui est de 2000 µg/L soit 31,47 µmol/L pour l'ion cuivre (II).

#### 4. Conclusion

Cette étude a permis d'élaborer un capteur électrochimique à partir de l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'argile Kga-1b. Ce capteur est plus sensible aux cations cuivre (II). La sensibilité de la méthode donne les limites de détection en voltamétrie à redissolution anodique respectifs de 1,27 µmol. L<sup>-1</sup> soit 79,86 µg. L<sup>-1</sup> pour l'ion cuivre (II). Ces valeurs sont inférieures aux concentrations limites en cuivre autorisées par l'OMS pour l'eau de consommation. Cette technique fiable et précise peut servir pour la détection *in situ* des cations cuivre (II) dans des matrices réelles.

#### Références bibliographiques

Bagheri, H., Afkhami, A., Khoshshafar, H., Rezaei, M., & Shirzadmehr, A. *Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode. Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 451–460(2013). doi:10.1016/j.snb.2013.06.051

Rassaei, L., Marken, F., Sillanpää, M., Amiri, M., Cirtiu, C. M., & Sillanpää, M. *Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11), 1704–1715(2011). doi:10.1016/j.trac.2011.05.009

Wright D. A. & Welbourn P. Environmental toxicology. Cambridge University Press. Vol. 11, (2002).

Darko, G., Azanu, D., & Logo, N. K. Accumulation of toxic metals in fish raised from sewage-fed aquaculture and estimated health risks associated with their consumption. *Cogent Environmental Science*, 2(1), 1190116(2016).

Adjim S. Etude comparative entre la composante en métaux lourds des eaux épurées et des eaux de puits pour l'irrigation des pommes de terre dans la plaine d'Hennaya. Mémoire de master, Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN, p.51, ( 2016) .

Hähni, M. *Caractérisation de la contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi par des hydrocarbures pétroliers et métaux lourds (Sud du Québec, Canada)* (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières) (2009).

Coulibaly, S. *Bioaccumulation des métaux lourds et effets biologiques induits chez Saratherodon melanotheron rüppell, 1852 pêché dans la Baie de Bietri en Lagune Ebrié (Côte d'Ivoire)* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Université Felix Houphouët Boigny d'Abidjan (Côte d'Ivoire)) (2013).

Ghezri F. Étude de la sorption du plomb (II) par la résine lewatit TP 214. Disponible sur <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/5848>,(2014.)(dernière consultation, août 2019).

F.Woiment, P.Chappuis, La maladie de Wilson, Revue Neurologique, vol.162 (6-7), page773-781, (juin 2006).

## **Optimiser la mobilisation et la valorisation des gisements de biomasse et déchets en Côte d'Ivoire pour répondre aux défis énergétiques de long terme**

BOUA Nicaise N'Guessan Daniel<sup>1 \*</sup>, SAKO Mohamed<sup>2</sup>, ASSOUMOU Edi<sup>3</sup>

*1 \*Institut National Polytechnique Felix Houphouët-Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (LAPISEN), [nicaise.boua@inphb.ci](mailto:nicaise.boua@inphb.ci)*

*2 \*Institut National Polytechnique Felix Houphouët-Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (LAPISEN), [mohamed.sako@inphb.ci](mailto:mohamed.sako@inphb.ci)*

*3 \*MINES ParisTech, PSL Research University, CMA, Rue Claude Daunesse, 06904, Sophia Antipolis, France [edi.assoumou@mines-paristech.fr](mailto:edi.assoumou@mines-paristech.fr)*

### **Résumé :**

Les conséquences observées du changement climatique entraînent une modification des stratégies énergétiques. Ce travail vise une quantification des gisements de biomasse et de déchets pour répondre aux défis énergétiques de long terme de la Côte d'Ivoire. Il a été question de consulter la littérature et faire une estimation des gisements. Il en ressort que la biomasse électrique de 2010 à 2019 était de 6423,054ktep composée essentiellement de bois et de charbon de bois. Par ailleurs, la biomasse agricole est estimée à 29 524 306 tonnes en 2020. La production de déchets solides municipaux est passée de 1 490 000 tonnes à 1 650 000 tonnes de 2015 à 2018. De plus, notre estimation chiffre à plus de 79 millions de tonnes de déchets ménagers de 2020 à 2029 et à 726 millions de tonnes de 2070 à 2080. Ce travail montre le potentiel énergétique exploitable pour atteindre un mix énergétique renouvelable. Cependant, une modélisation prospective devrait définir des scénarios de transition énergétique souhaitables, possibles et acceptables selon les principes du développement durable.

**Mots Clés :** Énergétique, Biomasse, Déchets, Modélisation

## **Optimizing the mobilisation and valorization of biomass and waste deposits in Côte d'Ivoire to meet long-term energy challenges**

### **Abstract**

The observed consequences of climate change are leading to a modification of energy strategies. This work aims to quantify the biomass and waste deposits to meet the long-term energy challenges of Côte d'Ivoire. The literature was consulted and an estimate of the deposits was made. It was found that biomass electricity from 2010 to 2019 was 6423.054 ktoe, consisting mainly of wood and charcoal. On the other hand, agricultural biomass is estimated to be 29,524,306 tonnes in 2020. Municipal solid waste production increased from 1,490,000 tonnes to 1,650,000 tonnes from 2015 to 2018. In addition, we estimate that there will be more than 79 million tonnes of household waste from 2020 to 2029 and 726 million tonnes from 2070 to 2080. This work shows the energy potential to achieve a renewable energy mix. However, prospective modelling should define desirable, possible, and acceptable energy transition scenarios according to the principles of sustainable development.

**Keywords:** Energy, Biomass, Waste, Modelling

## 1. Introduction

Les accords de Paris sur le changement climatique, ratifiés par plusieurs États africains dont la Côte d'Ivoire en 2015 ont exigé de ces derniers des objectifs énergétiques à l'horizon 2030 [1]. En effet, le pays s'est engagé à réduire de 28 % ses émissions de gaz à effet de serre et aussi d'augmenter substantiellement la part d'énergie renouvelable dans son mix énergétique de 42 % [2]. Ces objectifs seraient atteints notamment grâce à : L'intensification et la mécanisation de l'agriculture et de la production animale ; la réduction des émissions des gaz à effet de serre dues à la déforestation et à la dégradation des forêts et la gestion durable et la valorisation des déchets[2]. Dans le contexte ivoirien l'atteinte de ces objectifs pourraient présenter des retards en raison du manque d'informations sur les déchets produits en Côte d'Ivoire [3]. En effet, le pays connaît une croissance démographique toujours élevée occasionnant une production importante de déchets urbains, industriels et hospitaliers. Cependant, seuls les déchets de la ville d'Abidjan sont quantifiés en raison de la présence de l'unique décharge officiel du pays : la décharge d'Akouédo ou les déchets sont continuellement pesés [4]. De plus, dans la littérature relative à la production des déchets en Côte d'Ivoire, les données de production des autres villes en dehors du district d'Abidjan sont hélas méconnues et il existe très peu d'articles relatifs aux activités sur la collecte et la gestion des déchets. Aussi faut-il ajouté qu'aucune publication n'a été faite pour la quantification exacte des déchets produits en Côte d'Ivoire à l'acceptation de [5] dans laquelle pour parler des sources potentielles de pollution des eaux souterraines du district donne la quantité les déchets des différentes communes d'Abidjan de 1998 à 2005 à 5 928 601,32 tonnes ; et l'étude de l'ONG GEVALOR dans laquelle les déchets dudit district sont quantifiés pour l'année 2015 soit à 1,033 million [6]. Il apparaît aussi dans la thèse de Yassi [7] une quantification des déchets de la ville d'Adzopé. Également, les déchets agricoles ou les résidus agro-alimentaires bien qu'abondant sont délaissés dans les champs avec des essais volontaristes de valorisation par des entreprises privées [2]. Aujourd'hui, avec plus de 28 millions d'habitants selon les estimations de l'ONU sur la population et le changement perpétuel des modes de vie de la société ivoirienne, une étude de la mobilisation des gisements de biomasse et déchets en Côte d'Ivoire pour répondre aux défis énergétiques de long terme serait un avantage considérable pour la Côte d'Ivoire. En effet, devant l'accroissement rapide de la population (2.5 % par an) avec son corolaire de défis énergétiques en termes d'approvisionnement en gaz pour les ménages et d'électrification [8], les gisements de déchets pourraient devenir une source énergétique inépuisable [9] car dans le rapport d'expertise de Lucie et al, les quantités de déchets solides produits dans le seul district d'Abidjan était 1490 000 en 2015 contre 1650 000 tonnes en 2018 soit une augmentation de 9.4% en l'espace de trois ans et devrait atteindre plus de 2 500 000 tonnes en 2030 [10]. Ces déchets sont à plus de 58% composés de matières putrescibles [7] pouvant être fermentées en biogaz [11]. L'objectif est de donner une idée de l'évolution globale des quantités des déchets valorisables énergétiquement en Côte d'Ivoire dans le but de répondre aux besoins énergétiques de long terme. En effet, pour une vision de long terme, la quantification constitue une base de données importante pour la construction d'un modèle énergétique intégrant les déchets dans les prochaines décennies.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1-Biomasse électrique

La Côte d'Ivoire regorge une importante quantité de biomasse généralement de bois, de charbon de bois, et de résidus végétaux valorisables énergétiquement dont la principale utilisation est la production électrique et de chauffage pour les ménages [17]. Le tableau 1 donne la production d'énergie primaire biomasse. Selon ce rapport, sur la période 2010 à 2019, la Côte d'Ivoire a produit une biomasse électrique égale à 64230. ktep pour la production d'électricité. Ce chiffre, comparé à la quantité de biomasse électrique produite en Afrique, est quasiment le double soit 62,29 % de biomasse dans le mix de production d'énergie primaire en Côte d'Ivoire contre 36,53% dans toute l'Afrique. Cette différence peut s'expliquer par la production plus prononcée des autres formes d'énergie primaire dans les autres pays d'Afrique par exemple l'hydroélectricité au Zimbabwe, le gaz butane au Nigéria et le solaire au Sahel pour lesquelles le taux ivoirien est faible [18]. Par ailleurs, le ministère du pétrole et de l'énergie [8] a estimé en 2016 à plus de 12 000 000 t/an la quantité de biomasse électrique que pourrait produire la Côte d'Ivoire pour atteindre les objectifs du développement durable.

#### 3.2-La biomasse agricole

En Côte d'Ivoire, la valorisation des résidus végétaux et agro-industriels est principalement due aux scieries et industries agro-alimentaires qui utilisent pour leurs propres besoins en chaleur et en électricité [12]. Cependant, plusieurs sous-produits restent sans une véritable application énergétique et sont abandonnés dans les champs [2]. Le tableau 2 montre les quantités déchets agricoles produits.

**Tableau 1** Quantité de biomasse électrique produite en Côte d'Ivoire

Années	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	Total
Production d'énergie primaire (ktep)	9277	10077	10159	10139	9321	9886	10717	9312	9181	10742	<b>98811</b>
(%) Biomasse	62,9	68,9	70,1	69,1	69,0	66,0	60,2	60,2	61,2	62,3	
Quantité de biomasse (ktep)	5835.2	6943.1	7121.5	7006.0	6431.5	6524.8	6451.6	5605.8	5618.8	6692.3	64230.5

Source : Direction Générale de l'Energie, 2019 [17]

**Tableau 2** Quantité de déchet agricole produit en Côte d’Ivoire en 2015 ; 2020 et en 2021

Filières	Type de déchet	Quantités estimées de déchets (en tonnes)			Potentiel énergétique[19]
		2015[12]	2020[2]	2021[20]	
CACAO	Cabosse sèches	74 000	4 360 000	-	-
	Cabosse humide	-	15 000 000	15 014 800	205 744 TJ
	Coques	25 000	43 760	-	-
CAJOU	Coques	-	49 000	444 250	1 900 GWhs
	Pommes	-	5 000 000	5 077 144	7400GWh
	Éthanol potentiel	-	-	1 877 274	-
PALMIER À HUILE	Grappes vides	100 000	1 542 000	452 609	4 300 kJ/kg
	Coquilles de palmiste	-	-	107 764	15 500 kJ/kg
	Fibre	-	-	258 634	10 300 kJ/kg
	Biodiesel potentiel	-	-	-	-
Hévéa	Graines	-	65000	714 288	24 MJ/kg
	biodiesel	-	-	1 346	-
CONTON	Tiges, Graines, Coques	10 475	900 000	-	-
CAFE	Coques ou Parches	-	128 000	-	-
	Marc de café	-	18 353	-	-
RIZ	Paille	-	2 118 610	-	-
	Balle de riz	-	423 722	-	-
	Farine Basse - Son de Riz	-	211 861	-	-
MAIS	Rafles	-	80 000	-	-
	Tiges & feuilles	-	400 000	-	-
MANGUE	Pertes Post-récoltes	-	70 000	-	-
	Pertes Post trans et conso	-	63 000	-	-
SUCRE	Bagasse	120 000	600 000	-	-
	Mélasses	30 000	80 000	-	-
	Écume	-	60 000	-	-
Manioc	Pelure de manioc	-	-	587723	10,6 MJ/kg
	Biogaz (m3)	-	-	292104	-
<b>TOTAL</b>		359 475	29 524 306	24 827 936	

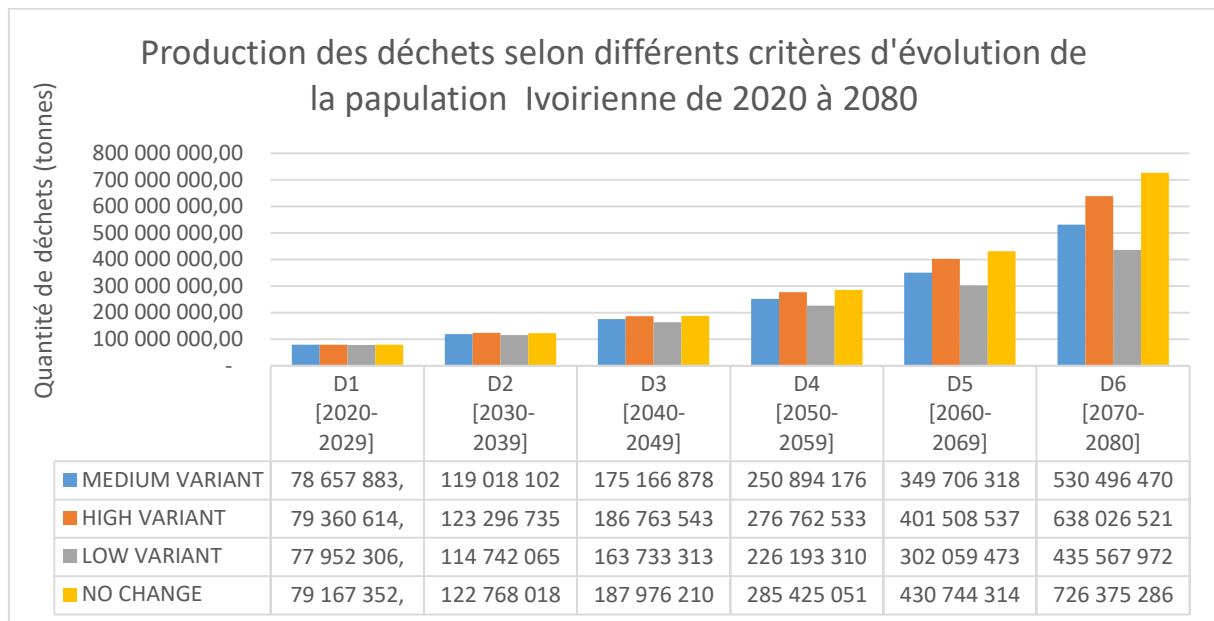
Ce tableau 2 nous indique la richesse de la Côte d’Ivoire en termes de biomasse agricole. En 2015, selon Koua [12] la biomasse ivoirienne était estimée à 359,475 tonnes dont l’usage était fait par les industrielles pour les besoins internes. L’étude Global Business Network paraît plus large sur une plus grande gamme de sous-produits agricoles et estime à plus de 29 524 306 tonnes de déchets agricoles en 2020 contre 24 827 936 tonnes dans l’étude de Guero [20]. Ces différents chiffres s’expliquent d’un côté par un manque d’étude sur la quantification des sous-produits d’un côté et d’un autre côté parce



que l'intérêt pour la valorisation des sous-produits reste limitée à quelques initiatives locales occasionnant des sous-produits non répertoriés.

### **3. Estimation des déchets urbains de 2020 à 2080**

La figure 1 donne les différentes évolutions des gisements de déchets urbains par décennie. Dans la première décennie (D1 de 2020 à 2029), la production de déchet sera quasi identique pour les différentes variations de population. Ainsi, avec un taux d'urbanisation moyen de 53,5 % et un taux de pauvreté de 37% la Côte d'Ivoire produira plus de 78 360 614 de tonnes de déchets. Cette évolution nous donne de voir qu'à l'horizon 2030 l'évolution du taux d'urbanisation et la réduction du taux de pauvreté n'auront pas d'influence significative sur la tendance production de déchets. Cette quantité de déchets représentera néanmoins un peu plus de la moitié des déchets produits dans toute l'Afrique du nord soit 177 millions en 2030 et moins du tiers de la production de l'Afrique subsaharienne soit 269 millions de tonnes [14]. L'importance de la variation des paramètres devient significative à partir de la 4eme décennie donc à partir de 2050. En effet, la quantité des déchets passera de 78 360 614 tonnes à plus 270 millions de tonne à la fin des années 2059. Cette production pourrait s'expliquer avec une augmentation des niveaux de vie à travers une réduction de la pauvreté à 27,9 % de 2029 à 2059 et une augmentation du taux d'urbanisation de 68,7 % se traduisant par une augmentation de la production moyenne de déchets par habitant de 1,02kg/habitant/jour soit la moitié à la quantité que produira l'Afrique subsaharienne en 2050 (516 millions de tonnes) [14]. Ce résultat peut se justifier par le rang économique de la Côte d'Ivoire vis-à-vis de ses voisins ouest africains. En effet, le PIB par habitant en Côte d'Ivoire reste l'un des plus élevé en Afrique de l'ouest après le Ghana [21]. Cette tendance (production accélérer de la gestion des déchets) triplera dans la dernière décennie de notre étude pour atteindre 726 millions selon une évolution inchangée de la population d'ici 2080. Cette étude révèle que les luttes contre la pauvreté et la cherté de la vie d'un côté et d'un autre la modernisation des habitats à travers les projets de développement augmentera le taux d'urbanisation et baissera le taux de pauvreté et indirectement augmentera la production des déchets. La composition hétérogène de cette quantité constituera une ressource importante pour la production de compost pour l'agriculture et de réserve énergétique pour les besoins énergétiques. Cette production importante de déchets composés à 52 % [6] de matière fermentescible pourrait être une source importante d'énergie pour réduire considérablement le nombre de personne n'ayant pas d'accès à l'électricité [22].



**Figure 1 : Évolution des gisements des déchets et de la population de 2020 à 2080**

#### 4. Conclusion

Devant les enjeux du changement climatique et les défis de développement dans le secteur de l'énergie, la quantification des gisements de déchets apparaît comme un préalable pour des études de modélisation prospective. La Côte d'Ivoire regorge plusieurs ressources en termes de biomasse agricole soit plus de 29 524 306 tonnes en 2020 [2] de déchets agricoles pouvant servir à la production d'électricité. Également, cette étude montre que bien que les niveaux de production de déchets par habitant soient plus faibles (0,64kg/hbt/j) que dans les autres régions du monde (2,21 kg/hbt/j en Europe)[14] la forte croissance démographique, alliée à une urbanisation continue, va faire tripler la production de déchets dans les années à venir. Cette quantité de déchets estimée pourrait augmenter avec un taux de production moyenne variable augmentant avec le niveau de vie des populations par année. Ainsi, une approche de long terme par la modélisation prospective devrait permettre de définir des stratégies énergétiques durables. En effet, la modélisation prospective permet de définir des scénarios acceptables (selon les critères environnementaux) ; possibles (selon l'évolution de la technique et de la technologie) et souhaitables (selon des bases économiques). De plus, les déchets possèdent des rendements de production d'électricité et de chauffage compris entre 20 et 30 % . À long terme ce gisement constituera une source d'énergie importante comme dans les pays développés qui utilisent des technologies de gazéification et de pyrolyse fonctionnant avec les déchets urbains [23]

## 5. Bibliographie :

- [1] ONU, « Accord de Paris sur le changement climatique ». 2015.
- [2] Global Business Network Programme, « Partnership Ready Côte d'Ivoire: Gestion et recyclage des déchets organiques ». GIZ, 2020.
- [3] L. R. C. Pregon et L. Tia, « Pré-collecteurs des ordures ménagères : Mode opératoire, défaillances et insalubrité à Cocody (Abidjan, Côte d'Ivoire) », vol. 1, p. 13, 2020.
- [4] GEVALOR, « Etude sur la décharge d'AKOUEDO, Abidjan, en vue de la réduction des polluants climatiques à courte durée de vie dans son plan de fermeture. » 2015.
- [5] N. Soro *et al.*, « Déchets municipaux dans le District d'Abidjan en Côte d'Ivoire: sources potentielles de pollution des eaux souterraines », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 4, n° 6, mars 2011, doi: 10.4314/ijbcs.v4i6.64952.
- [6] L. Gaïa, « Plan de travail pour une meilleure prise en compte des polluants climatiques à courte durée de vie dans la gestion des déchets solides ménagers à Abidjan ». GEVALOR, 2015.
- [7] G. A. YASSI, « Production et gestion des déchets ménager dans l'espace urbain : cas de la Commune d'Adzopé », *Université de Cocody*, p. 292, 2005.
- [8] MPE, « Plan Actions National pour les Energies Renouvelables de la Côte d'Ivoire (PANER) ». Ministère du Pétrole et de l'Énergie (MPE), Centre pour les Energies Renouvelables et l'Efficacité Energetique de la CEDEAO (CEREEC), 2016.
- [9] GIZ, « Waste to Energy Options in Municipal Solid Waste Management. A Guide for Decision Makers in Developing and Emerging Countries ». GIZ, 2017. Consulté le: 3 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: [www.giz.de](http://www.giz.de)
- [10] L. Brisoux et El. Pierre, « LES ENJEUX DE LA GESTION DES DECHETS A ABIDAJN la vitrine de la Côte d'Ivoire face aux défis de l'insalubrité ». 2017. Consulté le: 3 mars 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://documents.plateforme-re-sources.org/wp-content/uploads/2018/07/A283-Gestion-des-dechets-a-Abidjan-comp.pdf>
- [11] H. Ntalani, A. M. E. Ndinga, I. G. Ntsatouabaka, et B. Mpolo, « Essais de valorisation des déchets solides ménagers biodégradables par compostage en milieu urbain au Congo », p. 11, 2020.
- [12] B. K. Koua, P. M. E. Koffi, P. Gbaha, et S. Touré, « Present status and overview of potential of renewable energy in Cote d'Ivoire », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, p. 907-914, janv. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.09.010.
- [13] S. Kaza, L. C. Yao, P. Bhada-Tata, et F. Van Woerden, *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington, DC: World Bank, 2018. doi: 10.1596/978-1-4648-1329-0.
- [14] S. Kaza, L. C. Yao, P. Bhada-Tata, et F. Van Woerden, *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington, DC: World Bank, 2018. doi: 10.1596/978-1-4648-1329-0.
- [15] K. Kawai et T. Tasaki, « Revisiting estimates of municipal solid waste generation per capita and their reliability », *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 18, n° 1, p. 1-13, janv. 2016, doi: 10.1007/s10163-015-0355-1.
- [16] « Ratio de la population pauvre en fonction du seuil de pauvreté national (% de la population) - Cote d'Ivoire | Data ». <https://donnees.banquemondiale.org/indicateur/SI.POV.NAHC?locations=CI> (consulté le 6 juillet 2022).
- [17] CIE, « Livret du Bilan énergétique CIV2020 ». Direction Générale de l'Énergie, 2020. Consulté le: 10 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.dgenergie.ci/>
- [18] X. S. Musonye, B. Davíðsdóttir, R. Kristjánsson, E. I. Ásgeirsson, et H. Stefánsson, « Integrated energy systems' modeling studies for sub-Saharan Africa: A scoping review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 128, p. 109915, août 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109915.
- [19] M. Guero, B. Drion, et P. Karsch, « Study of the biomass potential in Côte d'Ivoire », Netherlands Enterprise Agency, Côte d'Ivoire, RVO project ref. 202009047 / PST20CI02, 2021.
- [20] M. Guero, B. Drion, et P. Karsch, « Study of the biomass potential in Côte d'Ivoire », p. 73, 2021.
- [21] « Classement des pays par produit intérieur brut (PIB) en Afrique », *Le planificateur de voyages*. [https://planificateur.a-contresens.net/afrique/classement\\_par\\_pays/PIB-AF.html](https://planificateur.a-contresens.net/afrique/classement_par_pays/PIB-AF.html) (consulté le 2 février 2022).
- [22] H. L. Picard, « Gestion des déchets et production d'électricité en Afrique : l'incinération au service de la ville durable ? », *IFRI Centre Energie*, p. 52, 2019.
- [23] D.-J. Lee, « Gasification of municipal solid waste (MSW) as a cleaner final disposal route: A mini-review », *Bioresour Technol*, vol. 344, n° Pt A, p. 126217, janv. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126217.

## Characterization and thermogravimetric analysis of processing residues of shea kernels produced in Burkina Faso

Tano Acka<sup>a</sup>, Igor Ouedraogo<sup>a</sup>, Abdelaziz Baçaoui<sup>b</sup>, Marie Sawadogo<sup>a</sup>  
E-mail : [tano.acka@2ie-edu.org](mailto:tano.acka@2ie-edu.org) Contact : (00226) 06 39 08 60

<sup>a</sup>Renewable Energies and Energy Efficiency Laboratory, International Institute of Water and Environmental Engineering (2iE), Science Street, 01 BP 594 Ouagadougou 01, Burkina Faso

<sup>b</sup>Laboratory of Applied Chemistry and Biomass, Cadi Ayyad University, Av Abdelkrim Khattabi, BP 511-40000 Marrakech, Maroc

### Abstract:

Wood energy, used directly as firewood or transformed into coal, is the main source of energy for cooking for more than 80 % of households in Burkina Faso [1]. These traditional fuels are a crucial element in the manufacture of local shea butter. About 4.5 kg are burned per kilogram of butter produced [2]. The process generates more around two kilograms of shea churning cake as waste per kilogram of butter produced. This waste, which is very little recovered, represents an environmental nuisance. This study focuses on the characterization of these residues and the evaluation of their thermal behavior with a view to recovery as biofuels. The method consisted of a physico-chemical and thermogravimetric analysis in inert atmosphere (N<sub>2</sub>) under a temperature program of 25-1000 ° C. Two samples consisting of shea churning cakes and shea press cakes were considered. The results indicate that this waste has a higher energy content than firewood. The calorific value of shea churning cake and shea press cake considered in this investigation are respectively 26.14 MJ/kg and 21.94 MJ/kg. The residual oil content of shea churning cakes is higher than that of shea press cakes. TG and dTG curves indicate four phases of decomposition including moisture devolatilization, all occur before 450°C.

**Key words:** shea churning cakes, shea press cakes, calorific value, thermogravimetric analysis

### Résumé :

Le bois-énergie, utilisé directement comme bois de chauffe ou transformé en charbon constitue la principale source d'énergie pour la cuisson de plus de 80 % des ménages au Burkina Faso [1]. Ces combustibles traditionnels constituent un élément crucial dans la fabrication du beurre de karité local. Environ 4,5 kg sont brûlés par kilogramme de beurre produit [2]. Le procédé génère environ deux kilogrammes de boues de barattage sous forme de déchets par kilogramme de beurre produit. Ces déchets, très peu valorisés représentent une nuisance environnementale. La présente étude porte sur la caractérisation de ces résidus et l'évaluation de leur comportement thermique en vue d'une valorisation en biocombustibles. La méthode a consisté en une analyse physico-chimique et thermogravimétrique en milieu inerte (N<sub>2</sub>) sous un programme de température 25-1000°C. Deux échantillons constitués de boues de barattage et de tourteaux de presse ont été considérés. Les résultats indiquent que ces déchets ont un contenu énergétique supérieur à celui du bois de chauffe. Le pouvoir calorifique des boues de barattage et des tourteaux de presse considérés dans cette étude sont respectivement 26,14 MJ/kg et 21,94 MJ/kg. Le taux d'huile résiduelle des boues de barattage est supérieur à celui des tourteaux de presse. Les courbes TG et dTG indiquent quatre phases de décompositions y compris la dévolatilisation de l'humidité, elles ont toutes lieu avant 450°C.

**Mots clés :** boues de barattage, tourteaux de presse, pouvoir calorifique, analyse thermogravimétrique

## Introduction

Access to "affordable and clean energy" as suggested by SDG 7 remains a major concern. In 2020, about 31% of the world's population did not have access to clean cooking fuels and technologies [1]. This segment of the population, made up mainly of women and children is prone to numerous respiratory, cardiovascular and cancer diseases [2].

Despite clear progress observed between 2010 and 2019 in some regions of the world, particularly in Asia, sub-Saharan Africa is struggling to keep up with the trend. Since 2019, it has even become the region of the world that is full of the largest number of people who do not have access to clean fuels and cooking technologies [3].

Like most countries in sub-Saharan Africa, in Burkina Faso, more than 75% of the population depends on traditional fuels such as firewood and charcoal for cooking [1]. About 243,450 hectares of forest are cleared each year in the country and the exploitation of wood energy contributes 41% to this deforestation [4]. In addition, the manufacture of shea butter in cooperatives following the churning process consumes a large amount of wood. Shea churning cakes, processing residues of shea kernels are produced in large quantities. The vast majority of this waste is poorly exploited and constitutes an environmental nuisance. Faced with this situation, it is necessary to propose voices and methods of energy recovery of these residues to reduce or even replace the use of firewood in these cooperatives. In the present study, characterization and thermal study of shea cake are investigated.

## Materials and Methods

### Materials

Two types of shea cake samples were collected from the both shea butter production technics. The shea press cake came from a company from Bobo-Dioulasso and the shea churning cake is from women's cooperative of shea butter production from Ouagadougou. Samples were ground and sieve to reduce the particle size smaller than 1 mm and 0,315 mm for respectively proximate and thermal analysis. Then, SM 100 Retsch knife grinder and a sieve of the corresponding size were used.

### Biomass characterization

#### Proximate analysis

It consists on determination of moisture, volatile matters, ash and fixed carbon content of the samples.

Moisture content was determined according to standard UNE-EN ISO 18134-2:2016. The shea cake samples were dry in an oven at the temperature of  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  and maintain the temperature until obtaining a constant mass. The moisture content percentage was calculated using the equation:

$$\text{Moisture} = \frac{\text{Weight loss}}{\text{Initial mass}} \times 100 \quad (1)$$

Volatile matter content was estimated according to standard UNE-EN ISO 18123:2016. Anhydrous shea cake samples were placed in a pre-weighing covered crucible to avoid contact with air during devolatilization. The whole was introduced into a furnace maintained at temperature of 900°C during exactly 7 minutes. The crucible containing the sample was then cooled in a desiccator and weighed to determine the weight loss due to devolatilization. Volatile matter amount on dry basis was determined using the equation:

$$\text{Volatile matter} = \frac{\text{Weight loss of dry sample}}{\text{Weight of dry sample}} \times 100 \quad (2)$$

Ash content was determined by heating 1,5 g of anhydrous shea cake sample in a furnace from 25°C to 815 °C during 4 hours. The crucible containing the sample was then cooled in a desiccator and weighed. Ash content on dry basis was calculated using the equation:

$$\text{Ash} = \frac{\text{Weight of ash}}{\text{Weight of dry sample}} \times 100 \quad (3)$$

Fixed carbon is the carbon that remains after removal of volatile matter and ash from the anhydrous sample. It was estimated by difference using the equation:

$$\text{Fixed carbon} = 100 - (\text{volatile matter} - \text{ash}) \quad (4)$$

#### Calorific value

Higher heating value (HHV) which determine the energy density of a certain fuel was carried out using an adiabatic calorimeter (Parr Instruments 1241, oxygen bomb 1108).

#### Chemical analysis

Fat content of samples was determined using Soxhlet extraction method with n-hexane as solvent. An amount of sample was placed in an extraction cartridge and plugs with hydrophilic cotton. The whole was introduced in a Soxhlet extractor and mounted on a balloon containing 300 ml of n-hexane.

#### Thermogravimetric analysis

Dynamic thermogravimetric analysis was performed using a Setsys Evolution TGA analyser. The shea cake samples were grounded and sieved to obtain a particle size smaller than 315µm. Approximately 20-25 mg of samples were heated from 25°C to 800°C at four heating rate 5-10-20 and 40°C.min<sup>-1</sup>. A nitrogen with a flow rate of 20 ml.min<sup>-1</sup> was used as carrier gas to assure inert atmosphere.

## Results and discussion

### Characterization of shea cake

The proximate analysis (moisture, volatile matter, ash and fixed carbon), the calorific value and the extractive components of shea press cake and shea churning cake are summarized in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

*Table 1: Characterization of shea press cake and shea churning cake*

		Shea press cake	Shea churning cake
Proximate analysis	% Moisture	2.99 ± 0.05	5.76 ± 0.09
	% Volatile matter	71.33 ± 1.64	72.30 ± 1.51
	% Ash	4.69 ± 0.69	3.64 ± 0.18
	% Fixed carbon	23.98 ± 0.99	24.04 ± 1.45
Calorific value	Higher heating value (MJ/kg)	21.94 ± 0.31	26.14 ± 0.51
Chemical analysis	% Fat	19.79 ± 0.77	25.20 ± 1.17

It was observed that moisture content of the two studied samples are less than 10 % which was recognized that the optimum value for biomass combustion [3]. Volatile matter content of shea churning cake (72.30 %) is higher than those of shea press cake (71.33 %). These values are nearer to the value reported by (Melzer et al., 2013) [4] for crude jatropha (72.9 %). The low ash content of both shea churning press and shea press cake (respectively 3.64 % and 4.69 %) could avoid problem of slag formation during combustion. Values obtained in this investigation are smaller than those obtained by (Musah et al., 2021) [5] for shea cake from Niger state of Nigeria. Regarding the calorific value, it should be mentioned that shea churning cake has an energetic density superior than shea press cake. The higher heating values are respectively 26,14 MJ/kg and 21,94 % MJ/kg. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** shows also fat percentage of shea cake samples analysed. It was observed that these samples had large amount of residual fat. Shea churning cake contains the biggest quantity (25,20 %). This result is related to the yield of the shea better process used in this case.

## Thermogravimetric analysis

In order to investigate the thermochemical behaviours of shea cake, thermogravimetric analysis was carried out. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** shows the TG and dTG curves obtained at heating

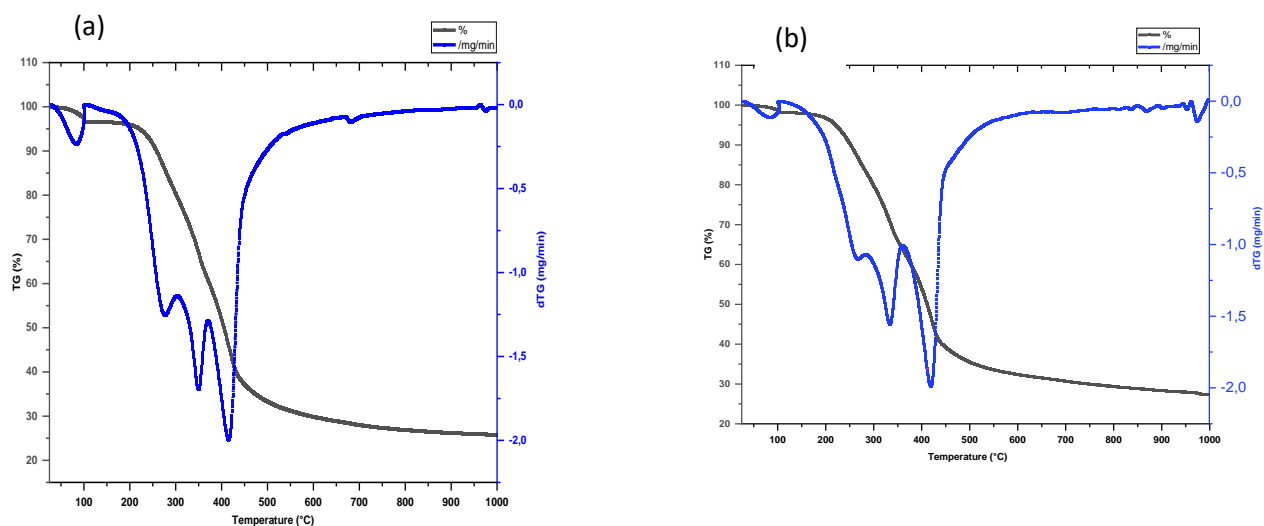


Fig 1: TG and dTG curves of (a) shea churning cake and shea press cake

According to **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, thermal decomposition in an inert atmosphere of shea cake studied is done in three steps. Initial devolatilization step that occurred at around 100°C is related to moisture evaporation.

**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** summarize the different steps of pyrolysis of samples studied. It was observed that mass loss rates of shea churning cake along the whole decomposition temperature range are higher than those of shea press cake. This behaviour can be related to the fat component. In fact, according to characterization results, shea churning cake had great fat content and volatile matters (respectively 25,20% and 72,30 %) than shea press cake (respectively 19,79 % and 71,33 %). First and second steps maximal decomposition temperatures of shea press cake (respectively 267,23°C and 333,54°C) are smaller than those of shea churning cake (respectively 275,96°C and 348,77°C). The trend is reversed for the last stage of the thermal decomposition. It has been found from TG thermogram analysis that total mass losses during pyrolysis of shea churning cake and shea press cake are respectively 73,81 % and 71,65 %.



The influence of heating rate on thermal decomposition of shea processing residues has been investigated. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** shows the superposition of TG and dTG thermograms obtained at four different heating rates (5-10-20 and 40°C.min<sup>-1</sup>) following temperature program of 25-800°C. It was observed that increasing the heating rate during the pyrolysis process of sample studied don't affect the number of steps. However, there appears a shift of the different peaks towards the increasing temperatures.

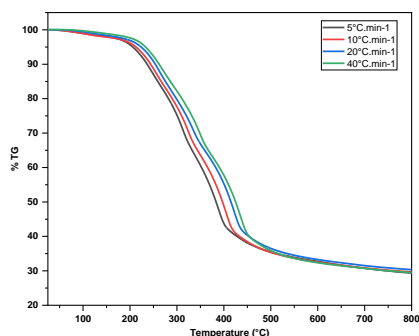
Table 2: Stage of thermal decomposition with respect to observation from dTG thermogram

	Step 1		Step 2		Step 3	
	Maximal decomposition temperature (°C)	Mass loss rate (mg.min <sup>-1</sup> )	Maximal decomposition temperature (°C)	Mass loss rate (mg.min <sup>-1</sup> )	Maximal decomposition temperature (°C)	Mass loss rate (mg.min <sup>-1</sup> )
Shea churning cake	275,96	-1,252	348,77	-1,693	414,11	-1,992
Shea press cake	267,23	-1,10	333,54	-1,56	419,81	-1,99

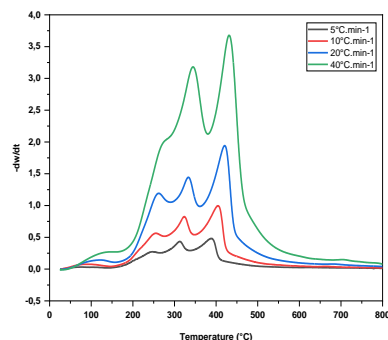
(a)

(b)

(c)



(d)



**Co** Fig 2: TG and dTG at different heating rate of (a), (b) shea churning cake and (c), (d) shea press cake

Characterization of two different samples of shea cake showed that this biomass has an important calorific value. Shea churning cake contains higher amount of fat and volatile matters than shea press cake. In addition, thermal decomposition in an inert atmosphere reveals three steps without moisture devolatilization phase. Increasing of heating rate causes a shift of maximum decomposition peaks to higher temperature. Shea processing residues represent an important and available biomass with not negligible energy content that can be valued into bio-energy to replace wood for cooking in an Africa household.

## References

- [1] « Burkina Faso | Tracking SDG 7 ». <https://trackingsdg7.esmap.org/country/burkina-faso> (consulted on april 18, 2022).
- [2] T. Patrice, L. Niéyidouba, C. Pascaline, et D. Alassane, « Demande en bois-énergie et rentabilité économique de la préparation de la bière locale et du beurre de karité au Burkina Faso », *J.Anim.Plant Sci.*, vol. 42.3, p. 7303-7313, déc. 2019, doi: 10.35759/JAnmPISci.v42-3.3.
- [3] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, et J. L. Bueno, « Characterization of Spanish biomass wastes for energy use », *Bioresource Technology*, vol. 103, n° 1, Art. n° 1, janv. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.004.
- [4] M. Melzer, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, et F. Broust, « Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, p. 448-460, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.05.027.
- [5] M. Musah, M. Umar, et M. Alkali, « Preliminary Studies on Biofuel Potentials of Shea Nut Cakes in Niger State, Nigeria », *Caliphate J. of Sc. and Tech.*, vol. 1, p. 76-82, juill. 2021.

## Détermination de la teneur des métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux industrielles au Burkina Faso

Jacques SAWADOGO<sup>1\*</sup>, Pane Jeanne d'Arc COULIBALY<sup>1</sup>, Moussa BOUGOUMA<sup>3</sup>, Jean Boukari LEGMA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique/Institut de l'Environnement et de Recherches Agricoles (CNRST/INERA), Laboratoire Sol-Eau-Plante, 01 BP 476 Ouagadougou 01, Burkina Faso

<sup>2</sup>Université Saint-Thomas-d'Aquin (USTA), Faculté des Sciences et Technologies, 06 BP 10212 Ouagadougou 06

<sup>3</sup>Université Norbert ZONGO (UNZ) de Koudougou, Faculté de Sciences et Techniques, BP 376 Koudougou, Burkina Faso.

\*Auteur correspondance : [jacquischimie@yahoo.fr](mailto:jacquischimie@yahoo.fr), GSM : (+226) 76 51 84 11

### Résumé

La présente étude porte sur détermination de la teneur des métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux industrielles au Burkina Faso. Pour cela, des échantillons de sols ont été prélevés sur 12 parcelles du site dont 2 parcelles témoins isolées de toute source de pollution. Leurs teneurs en éléments chimiques de traces métalliques suivants : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, cobalt, plomb et zinc ont été déterminés par la technique de l'ICP-AES précédé de l'extraction des sols dans de l'acide nitrique. L'analyse de la variance montre des différences significatives ( $p < 0,05$ ) sur certains paramètres. Les résultats obtenus révèlent que seuls l'arsenic, le cuivre, le nickel, le plomb, le chrome et le zinc présentent des concentrations élevées dans les parcelles irriguées par les eaux usées d'origine industrielles comparativement aux parcelles témoins. En effet, les concentrations en plomb (193 ppm) dépassent la valeur admise par l'OMS (100 ppm). Par contre les teneurs en cuivre, en nickel, en chrome, en arsenic et en zinc sont respectivement de l'ordre de 3,89 ppm, 7,23 ppm, 5,45 ppm, 2,1 ppm et 27,64 ppm. Celles-ci sont en adéquation avec les normes de concentrations pour un sol normal. La pollution métallique (PLI) de l'ensemble des terrains irrigués par les eaux usées échantillonnées diminue dans le profil du sol.

**Mots clés :** eaux usées, sol, concentrations, métaux lourds, pollution

### Determination of heavy metal content in soils irrigated by industrial water in Burkina Faso

#### Abstract

The present study deals with the determination of heavy metal content in soils irrigated by industrial water in Burkina Faso. For this, soil samples were collected from 12 plots of the research site and including 2 plots witnesses isolated from any sources of pollution. The chemical components of arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, cobalt, lead and zinc were determined by inductive plasma mass spectrometry. Analysis variance showed significant differences ( $p < 0.05$ ) on some the parameters studied. The results showed that arsenic, copper, nickel, lead, chromium and zinc have high concentrations in industrial wastewater irrigated plots compared with those irrigated with well water. Lead concentrations (193 ppm) exceed the WHO allowable concentration (100 ppm). However, copper, nickel, chromium, arsenic and zinc levels are 3.89 ppm, 7.23 ppm, 5.45 ppm, 2.1 ppm and 27.64 ppm, respectively. They are consistent with normal soil concentration standards. Metal pollution (PLI) of all irrigated sites from sampled wastewater decreases in the soil profile.

**Keywords:** wastewater, soil, concentrations, heavy metals, pollution

#### Introduction

Au Burkina Faso, dans la province du Kadiogo, la faiblesse, la fluctuation des précipitations et l'intensification agricole amènent les producteurs maraichers à utiliser des eaux usées d'origines industrielles pour les cultures maraichères. Ces eaux usées d'origines industrielles, riches en matière organique et en éléments fertilisants, contiennent cependant des éléments chimiques indésirables, en particulier les polluants qui peuvent s'accumuler dans le sol et, selon les conditions biogéochimiques, passer dans la solution du sol [1]. En plus, la surexploitation de cette ressource en eaux, couplée au phénomène de la sécheresse, conduit inévitablement à la dégradation des sols en milieu maraicher, qui se traduit par des problèmes de salinisation, de sodification, de détérioration de la structure des sols, de l'engorgement et de la pollution nitrique. Cette solution étant très riche en éléments nutritifs est absorbée

par les plantes et peut également percoler vers l'eau de la nappe phréatique et y déposer ces contaminants souvent toxiques [2]. La consommation par les animaux de cette eau polluée ou des produits agricoles contaminés permet le passage immédiat de ces éléments toxiques dans la chaîne alimentaire. En effet, il est impératif devant une susceptibilité de pollution d'évaluer les teneurs des éléments chimiques dans le sol, afin d'apprécier véritablement l'ampleur du risque. En outre, certaines études [3] ont révélé une teneur très importante de métaux lourds dans les puits des zones irriguées et la contamination de certaines cultures comestibles par les eaux usées d'origines industrielles. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente recherche dont l'objectif est d'évaluer les concentrations totales des métaux lourds dans le sol afin de mieux comprendre le processus de contamination métallique et son ampleur dans un site maraîcher de la ville de Ouagadougou.

## Matériels et méthodes

### Site de l'étude

Le site d'étude est un site maraîcher situé à proximité d'une zone industrielle dans le quartier de Kossodo à la périphérie nord-est de Ouagadougou (Latitude : 12°25'0.1 Nord et longitude : 1°27'42.74 Ouest). Il est localisé près d'une station d'épuration (STEP) par lagunage à microphytes couvrant un vaste site maraîcher de 35 hectares, prévu pour valoriser les eaux usées traitées [4].

### Échantillonnages et collecte de données

L'échantillonnage des sols a été fait de manière à couvrir la variabilité spatiale de chaque parcelle de production. Pour la caractérisation physico-chimique du sol du site expérimental, douze parcelles agricoles (numérotée de III à XIV) irriguées par les eaux usées d'origines industrielles ont été sélectionnées. Ces parcelles ont été choisies sur la base de la vivacité de leurs pratiques maraîchères, et de manière à couvrir la variabilité spatiale du site maraîcher. Deux autres parcelles (numérotée de I à II) situées près du barrage et habituellement irriguées par les eaux de puits ont été intégrées à l'étude comme témoins. En effet, les ressources en eaux utilisées dans le cadre de cette étude proviennent des canaux d'eaux usées industrielles qui longent le bord de la forêt classée et qui collectent les eaux usées de la tannerie TAN-ALIZ, de la Société de brasserie du Burkina (SOBBRA), de la Société National d'Électricité Burkinabé (SONABEL), des industriels de peinture (HAGE Industrie), du marché central Rood-Woko et aussi de l'abattoir [5].

### Caractérisation du sol du site expérimental

Pour la caractérisation physico-chimique des sols du site expérimental, des échantillons composites de sol à deux niveaux de profondeur (0 – 20 et 20 – 40 cm) ont été prélevés à l'aide d'une tarière hélicoïdale. Ces échantillons de sols ont été séchés à 40°C pendant quatre jours dans une étuve de marque SHIMADZU et de type STAC S-50M, puis broyés à l'aide d'un appareil mécanique de type TM-25S et tamisés à 0,1 mm et ensachés pour analyse.

### Technique de Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP- AES)

L'analyse de métaux par ICP-AES repose sur la spectrométrie d'émission atomique. Les échantillons sont placés sous le passeur dans des tubes polypropylènes et chaque valeur est une moyenne de trois lectures. La solution de rinçage est un mélange d'une solution d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique à 5 %. Le logiciel utilisé pour le traitement des données est ICP Expert. Les résultats des échantillons sont vérifiés dans le domaine d'analyse à l'aide de la courbe d'étalonnage. Le RSD (Relative Standard Deviation en anglais) est également vérifié et la valeur considérée est inférieure ou égale à 10 %. Le RSD correspond au pourcentage d'erreur entre les trois lectures. Le RSD est défini selon l'expression (I) suivante :

$$\text{RSD (\%)} = \frac{\sigma \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}}{M \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}} \cdot 100 \quad (1)$$

$\sigma$  Étant l'écart type sur le signal et M la valeur moyenne des 3 trois mesures.

Les différentes concentrations sont calculées de deux manières selon *les équations (2&3)* ci-dessous. On a l'expression en produit brut (PB) définie comme :

$$C(\text{échantillon})(\text{mg.kg}^{-1} \text{ PB}) = \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg.L}^{-1}).V(\text{minéralisation})(\text{L})}{\text{masse de la prise d'essai (kg)}} \quad (2)$$

Et l'expression en matière sèche (MS) :

$$C(\text{échantillon})(\text{mg.kg}^{-1} \text{ MS}) = \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg.kg}^{-1} \text{ PB}).100}{\text{MS} (\%)} \quad (3)$$

### Paramètre suivi : degré de pollution (PLI)

Le degré de pollution des sols par les métaux lourds dans les sols pollués a été évalué et comparé à travers l'indice de la charge de pollution de Tomlinson et al., [6] (équation 4). Cet indice est basé sur les valeurs des facteurs de concentration de chaque métal (CF<sub>i</sub>) contenu dans le sol.

$$\text{PLI} = \sqrt[n]{\text{CF}_i \times \text{CF}_j \times \dots \times \text{CF}_n} \quad (4)$$

Le facteur de contamination (équation 5) est le rapport de la concentration de chaque métal dans le sol sur la valeur de la concentration naturelle du métal dans le sol du même métal [7-9].

$$\text{CF}_i = \frac{\text{Concentration du metal } i}{\text{Concentration naturelle du metal } i \text{ dans le sol}} \quad (5)$$

Cette dernière a été assimilée dans notre étude à la concentration moyenne du métal lourd dans les sols irrigués par les eaux de puits. Pour chaque site échantillonné, l'indice de la charge de pollution peut être calculé comme la racine n<sup>ième</sup> du produit de n facteurs de concentration. En effet, l'Indice de charge de pollution supérieur à 1 symbolise une pollution.

### Paramètres analysés

Les métaux lourds analysés dans les échantillons de sol prélevés dans le cadre de cette étude sont : Cu, Ni, As, Zn, Pb, Cd, Co, Cr. Une mesure du pH<sub>(eau)</sub> et de la texture par un test simple a été effectuée au laboratoire.

### Analyses statistiques

Les données collectées ont été saisies à l'aide du logiciel Microsoft Office Excel 2016. L'approche statistique utilisée, est une analyse de la variance (ANOVA) à un facteur du logiciel R version 3.4.3 avec le package Rcommander. La comparaison des concentrations par rapport au témoin, a été rendue possible grâce au test de comparaison des concentrations par la méthode de Newman-Keuls au seuil de probabilité de 5 %.

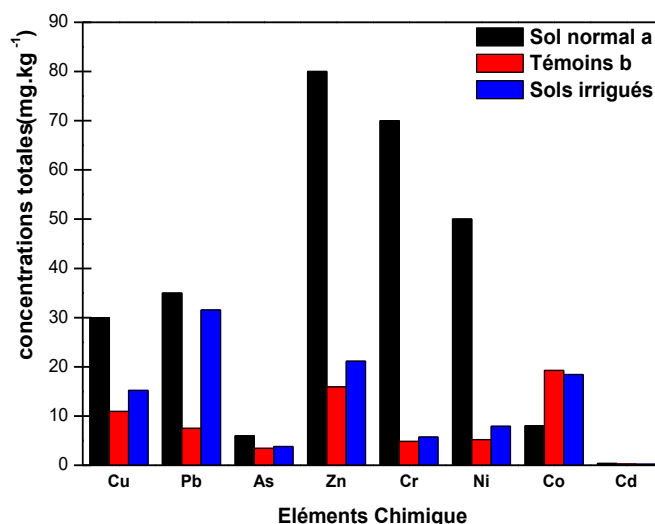
### Résultats et discussion

#### Caractéristiques physiques du sol de l'étude

Le pH est considéré comme le principal paramètre chimique contrôlant la biodisponibilité des métaux lourds dans le sol [10]. Il ressort de l'analyse de la variance une différence significative ( $P < 0,001$ ) entre le pH des sols du site maraicher de Kossodo. En effet, la moyenne du pH (à 25°C) des sols irrigués par les eaux de puits varie de 8,43 à 8,62 contrairement à celles des terrains irrigués avec les eaux usées d'origine industrielle qui est de 7,98 à 8,97. Les sols de ce site maraicher sont donc alcalins. Ceci indique que les eaux usées d'origine industrielle apportées aux sols ont significativement augmenté le pH. Le pH alcalin limite le passage des métaux lourds de la phase solide à la solution du sol puis à la plante. Elle reflète, au même titre que les argiles et les limons, la nature calcaire de la roche mère. La texture des sols étudiés varie des sols témoins aux sols affectés. Les sols témoins (I et II) concentrent en effet plus d'argile et de sable grossier que les sols affectés. Ces derniers comptent généralement plus de limon et de sable fin que les sols témoins.

## Teneurs de métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux usées

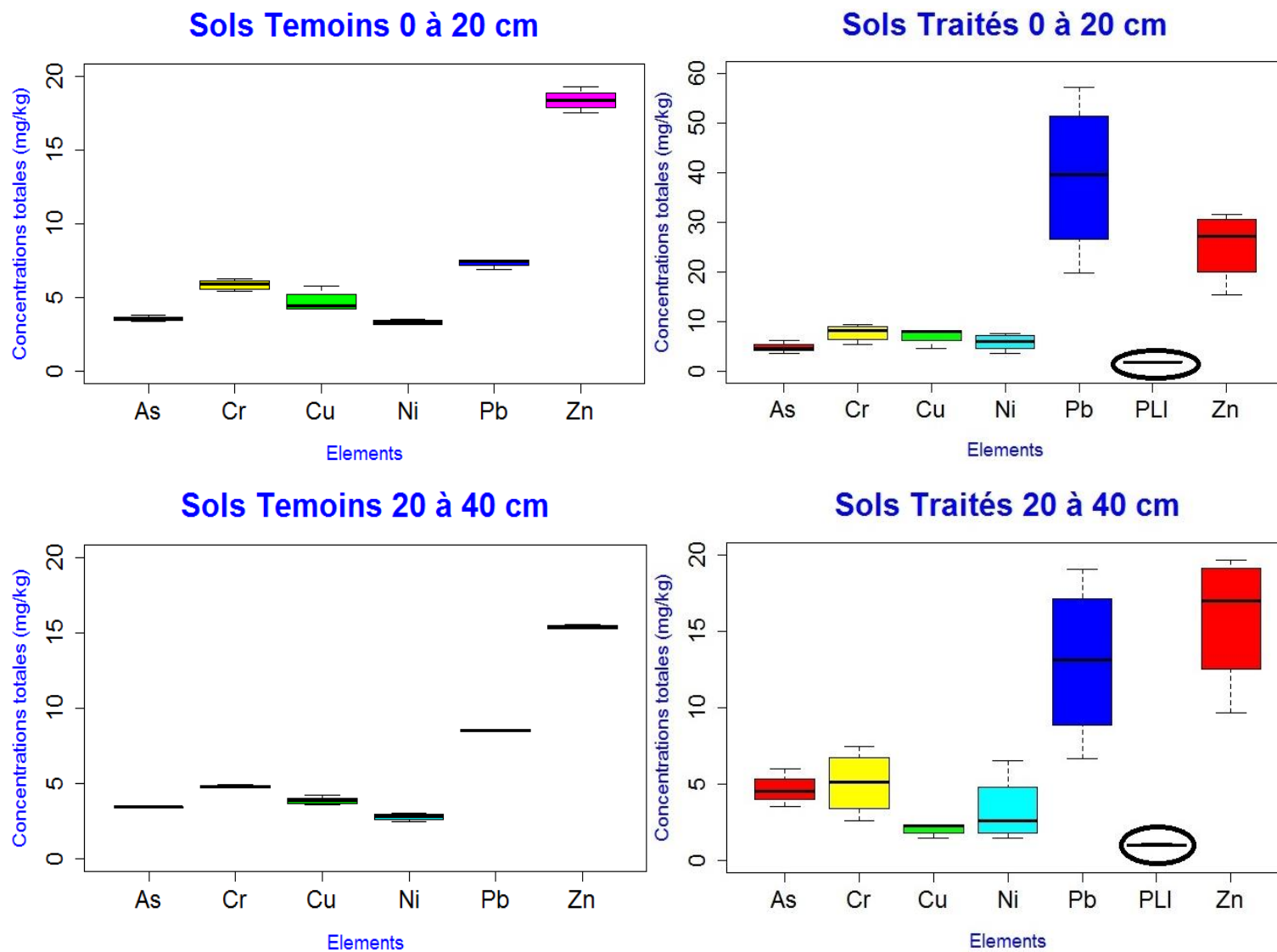
L'analyse de la variance à un facteur des résultats de métaux lourds montre que les concentrations de Pb, As, Cu, Cr, Ni et Zn dans les sols irrigués par les eaux usées d'origine industrielle excèdent significativement celles des sols non affectés (**Figure 1**). L'arsenic est un élément cancérigène [2, 11-13] et est le seul élément dont la pollution est significative à  $\alpha = 10\%$ , c'est pourquoi la pollution par cet élément a été exceptionnellement validée au seuil de significativité de 10%.



**Figure 1** : comparaison des concentrations totales ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) des éléments dans les sols du site maraîcher de Kossodo (0 - 40 cm) selon Bowen [14]  
a : valeurs moyennes, b : concentrations moyennes

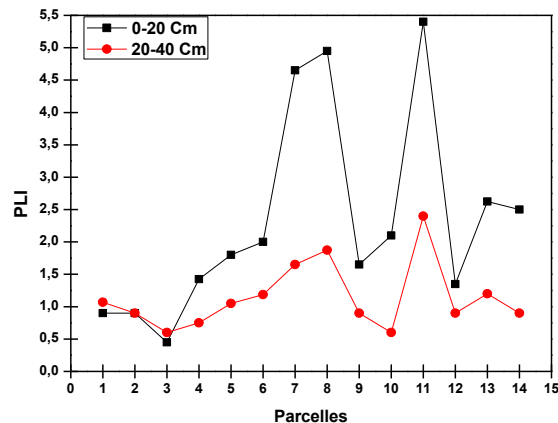
Les résultats sont les moyennes de 3 répétitions avec une erreur comprise de 2,3%

L'analyse des résultats (**Figure 5**) obtenus montre que les métaux lourds issus des eaux usées d'origines industrielles du site maraîcher de Kossodo selon leur teneur peuvent être considérés comme polluants métalliques. En effet, les concentrations moyennes de ces polluants n'excèdent pas les valeurs maximales fixées par l'OMS [15] ; mais toutefois, le plomb est le principal polluant métallique ( $193 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) avec une valeur critique supérieure à celle de l'OMS (100 ppm) [16]. Ce métal est utilisé dans la verrerie et proviendrait donc d'une unité industrielle d'aluminium (JESSI-Alu) installée dans la zone industrielle de Kossodo. Suivi du zinc avec une teneur peu élevée qui peut former un amalgame avec le plomb. Cette valeur élevée peut provoquer une baisse de fertilité des sols voir menacer exponentiellement la santé humaine [17]. Les sols du site maraîcher irrigués par les eaux usées sont par contre moyennement pourvus en Cu, Cr, As, Ni et Zn.



**Figure 2 :** Diagrammes en boîtes de moustaches des concentrations moyennes ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des métaux lourds et oligo-éléments et les valeurs de PLI à différentes profondeurs des sols affectés ou témoins, teneurs moyennes de trois répétitions

Les concentrations moyennes des métaux lourds (**Figure 2**) dans les deux types de couches de sols affectés sont supérieures à celles obtenues des couches équivalentes des sols témoins. La lecture de cette même figure montre que les sols analysés (irrigués par les eaux usées) sont affectés par les métaux As, Cu, Ni, Cr et Zn, provenant probablement des produits chimiques industriels, d'où la relative accumulation de ces métaux dans la couche (0 – 20 cm). Par contre, dans les sols témoins, le plomb se rencontre plus dans la couche profonde (20 – 40 cm) et suggère son origine naturelle. L'arsenic, malgré son apport modéré par les eaux usées industrielles, se répartit équitablement dans les couches (0 – 20 cm) et (20 – 40 cm) ; sa progression dans le profil du sol serait due à sa taille d'émission par les fonderies. La concentration en Pb, à la différence du Zn, reste constante de la couche (0 – 20 cm) à la couche (20 – 40 cm) des sols affectés. Les valeurs de l'indice de pollution montrent que les terrains affectés sont en moyenne trois fois plus pollués que les terrains témoins. Cette pollution (1,77) baisse significativement de moitié de la couche (0 – 20 cm) à la couche (20 – 40 cm). La baisse de la pollution dans le profil du sol s'expliquerait par le rôle tampon joué par les caractéristiques physiques du sol, notamment l'argile. Cette dernière est en effet imperméable et se concentre davantage en profondeur.



**Figure 3 :** Indices de pollution des parcelles étudiées. 1 et 2, parcelles témoins

Les résultats (**Figure 3**) du degré de pollution (PLI) des parcelles témoins (1 et 2) obtenus présentent des valeurs similaires, mais une variation de cet indice de pollution apparaît d'une parcelle affectée à une autre. En effet, cette variation s'explique par la différence de fréquence d'irrigation, du volume d'eau usée industrielle apporté à chaque irrigation, du nombre d'années pendant lesquelles le terrain a été irrigué, de la topographie du terrain et des inondations. La parcelle 3 est le moins pollué de tous les terrains affectés du fait qu'il s'agit du sujet au lessivage lors des pluies. L'analyse des résultats de la **Figure 8** montre que les parcelles irriguées par les eaux usées d'origine industrielle ne conservent pas toujours leur niveau de pollution d'un métal à un autre. Ceci pourrait aussi s'expliquer par l'irrigation des terrains à des moments différents. En effet, la composition quotidienne des eaux industrielles dépend de la mise en activité ou non des industries de la zone d'étude.



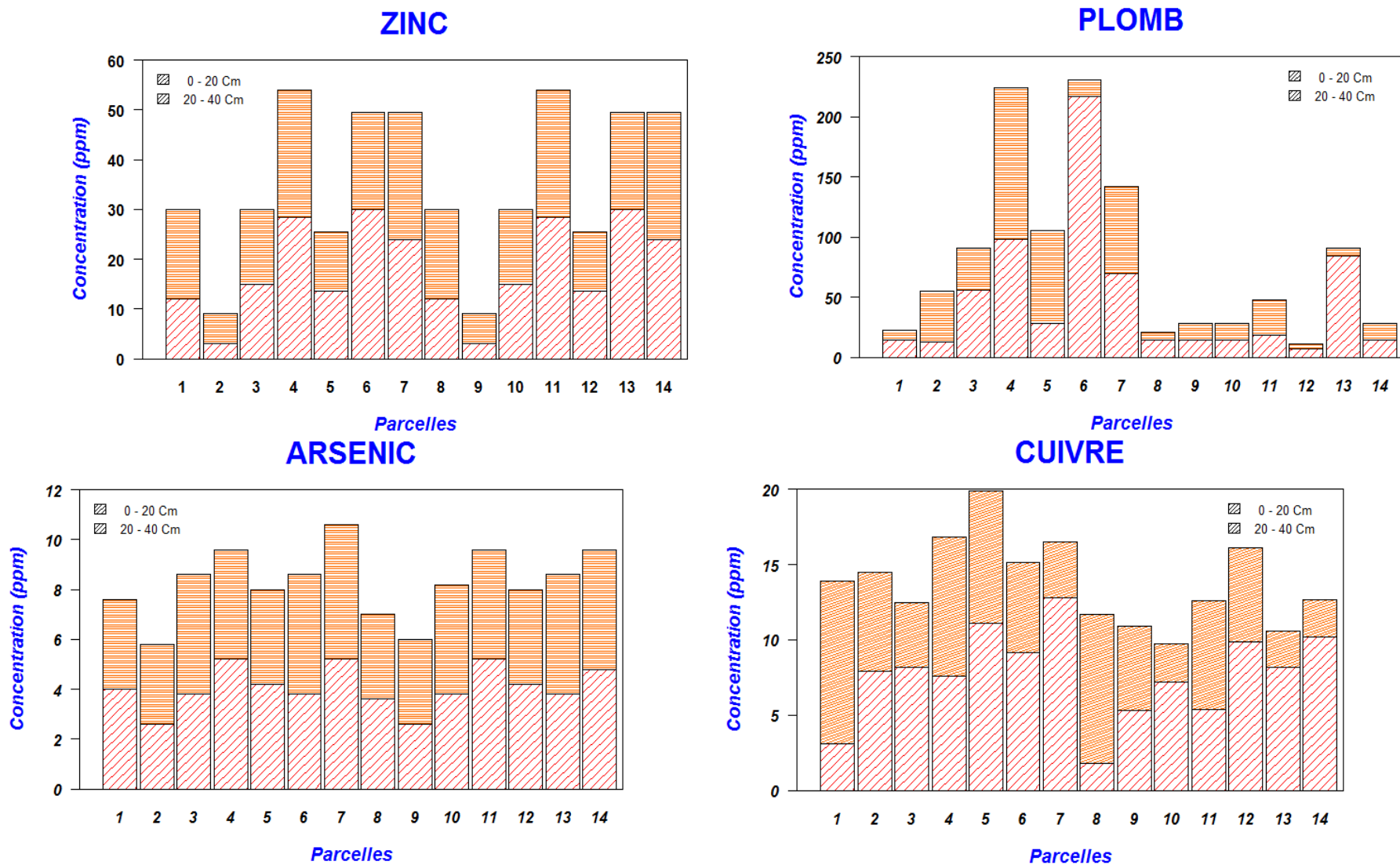


Figure 8 : Digrammes à barres cumulées de l'évolution de la concentration des polluants sur les parcelles étudiées. 1 et 2, parcelles témoins.

## Conclusion

Ce travail sur l'évaluation de l'effet des eaux usées brutes d'origines industrielles sur les paramètres physico-chimiques des sols a particulièrement révélé une pollution au plomb des sols irrigués par les eaux usées du site maraîcher de Kossodo. Il revient de dire d'après cette étude que certaines valeurs de cet élément excèdent en effet le seuil critique de 100 ppm fixé par l'OMS. Les eaux usées enrichissent également les sols de zinc, de cuivre, de chrome, d'arsenic et de Nickel. Ces métaux, de par leur origine externe, s'accumulent majoritairement dans la couche superficielle du sol (0 – 20 cm). Le sol grâce à ses propriétés physico-chimiques diminue en moyenne de moitié environ la migration de la pollution de la couche (0 – 20 cm) à la couche (20 – 40 cm). La couche (0 – 20 cm) des sols affectés est par ailleurs deux fois plus polluée que celle des sols témoins. Une grande disponibilité de ces polluants en général et du plomb en particulier dans la solution du sol présenterait un réel risque sanitaire. Le plomb est en effet responsable de nombreuses atteintes néfastes chez l'homme. Cette pollution varie selon les parcelles et selon les polluants. D'une manière générale, le système de maraîchage par l'utilisation des eaux usées d'origines industrielles a eu des impacts plus ou moins différents sur les paramètres physico-chimiques des sols et a fortement contribué à la détérioration de la qualité physico-chimique des sols.

## Références

- [1] - PALLO F.J., ASIMI S., ASSA A., SEDOGO P.M., S. N., *Etude et Gestion des Sols*, 13 ( 4, ) (2006) 289-304
- [2] - A.B. EL MOSTAFA HASSOUNE, Y. KOULALI, D. HADARBACH, *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat*, (28) (2006) 61-71
- [3] - J. SAWADOGO, D. BAMBARA, A. KABORE, K.M. SOULEY, P.J.D.A. COULIBALY, M. BOUGOUMA, J.B. LEGMA, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 24 (2) (2018) 534 - 545 <http://www.ijias.issr-journals.org/>
- [4] - D.F. BEZDICEK, R.I. PAPENDICK, R. LAL (1996). Introduction: Importance of soil quality to health and sustainable land management. Methods for assessing soil quality. J.W. Doran, A.J. Jones. Madison, WI, Soil Science Society of America: 1-8.
- [5] - M.A. MAMAN, J. SAWADOGO, D. BAMBARA, M. BOUGOUMA, J.B. LEGMA, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 11 (5) (2017) 2521-2536 <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v11i5.45>
- [6] - D. TOMLINSON, J. WILSON, C. HARRIS, D. JEFFREY, *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33 (1) (1980) 566
- [7] - B. BENDRA, S. FETOUANI, X. LAFFRAY, M. VANCLOOSTER, M. SBAA, L. ALEYA, *Irrigation and Drainage*, 61 (4) (2012) 507-519 <https://doi.org/10.1002/ird.688>
- [8] - M. IRANDOOST, A.S. TABRIZ, *Solid Earth Discuss.*, (2017) 1-13 10.5194/se-2017-6, 2017
- [9] - R. FUGE, K. JAMES, *Marine Pollution Bulletin*, 5 (1) (1974) 9-12 [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(74\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(74)90026-5)
- [10] - S. BRALLIER, R.B. HARRISON, C.L. HENRY, X. DONGSEN, *Water, Air, and Soil Pollution*, 86 (1-4) (1996) 195-206
- [11] - C.J. CHEN, C. CHEN, M. WU, T. KUO, *British journal of cancer*, 66 (5) (1992) 888 <https://doi.org/10.1038/bjc.1992.380>
- [12] - S.H. CHIEN, F.J. SIKORA, R.J. GILKES, M.J. MCLAUGHLIN, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 92 (1) (2012) 1-8 10.1007/s10705-011-9467-8
- [13] - Organisation Mondiale de la Santé, Bibliothèque de l'OMS, (2012), 128.
- [14] - H.J.M. Bowen, New York : Academic Press., (1979), 333.
- [15] - Organisation Mondiale de la Santé, Bibliothèque de l'OMS, (2012), 254.
- [16] - Organisation Mondiale de la Santé, Bibliothèque de l'OMS, (2012), 182.
- [17] - E. TEMGOUA, H.N. TSAFACK, H. PFEIFER, T. NJINE, *African crop science journal*, 23 (1) (2015) 35-44

## **Evaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits analysées au Laboratoire National de la Santé entre 2016 et 2019.**

CISSE Mody<sup>1,3,4</sup>, NIAKATE Mamou Rachel<sup>2</sup>, DIALLLO Tidiane<sup>1,3</sup>, BERTHE Lotancho Delphine<sup>2</sup>, BADIAGA Mamadou<sup>2</sup>, TRAORE Bocar<sup>2</sup>, COULIBALY Seydou Moussa<sup>1</sup>, CISSE Bakary Moussa<sup>1,3</sup>, CISSE Salimata<sup>4</sup>, SOMOBO A. Aimé<sup>4</sup>, SANGARE Modibo<sup>5</sup>, KOUMARE Y. Benoît<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire National de la santé de Bamako

<sup>2</sup>Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

<sup>3</sup>Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.

<sup>4</sup>Laboratoire de chimie organique et de substances naturelles, Faculté de Sciences et Techniques de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

<sup>5</sup>faculté de Médecine et d'Odonto –Stomatologie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

Adresse/téléphone : [monoci89@gmail.com](mailto:monoci89@gmail.com) /+22376103476

### **Résumé**

L'eau souterraine jugée la plus potable est la ressource la plus couramment utilisée dans les pays en développement. Elle peut être polluée par les activités humaines ou naturelles. Pour se rassurer de sa qualité, il est nécessaire de faire un contrôle régulier. Nous avons fait une analyse rétrospective des eaux de puits de Bamako et de certaines régions du Mali dont le thème porte sur « Evaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits analysées au LNS de 2016 à 2019 ». Notre étude a porté sur 38 échantillons. Les analyses physico-chimiques obtenus ont montré que sur 38 échantillons analysés, 17 ont des pH inférieurs aux normes recommandées par le Mali et 11 ont des teneurs en Nitrites et Nitrates supérieures aux normes. Par contre un seul échantillon a des teneurs en conductivité et en phosphates supérieures aux normes. D'autres des paramètres analysés étaient conformes aux normes de la consommation. Quant aux analyses bactériologiques, sur 15 échantillons qui ont fait l'objet de recherche de Coliformes Totaux, 5 sont non conformes aux normes. Pour les Germes Aérobie Mésophile 6 échantillons ne répondent pas aux normes. Proposer d'autres méthodes chimiques et microbiologiques pour analyser.

**Mots clés : eaux de puits, physico-chimie, microbiologie**

### **Abstract**

Groundwater deemed the most potable is the most commonly used resource of drinking water in developing countries. It can be polluted by human or natural activities. To be sure of its quality, it is necessary to carry out regular checks. We carried out a retrospective analysis of water samples from 38 wells in Bamako and in certain regions of Mali. We analyzed physico-chemical and microbiological parameters of these samples. On one hand, the physico-chemical analyzes obtained showed that out of 38 samples analysed, 17 had pH values below the standards recommended by the Malian health authorities and 11 had nitrite and nitrate contents above the standards. On the other hand, a single sample had conductivity and phosphate contents higher than the standards. Other parameters analyzed were within required standards for consumable water. As for the bacteriological analyses, out of 15 samples, which were the subject of research for Total Coliforms, five (5) did not comply with the standards. For Mesophilic Aerobic Germs six (6) samples did not meet the standards. We suggest other chemical and microbiological methods to analyze these samples.

**Keywords:** well water, physico-chemistry, microbiology

### **Introduction**

L'eau est une ressource naturelle grâce à laquelle se développe et se maintient la vie. Malgré son abondance (couvrant 70% de la surface de la terre), l'accès à l'eau potable constitue un problème majeur de santé publique[1].

L'ONG Solidarité Internationale indique qu'en 2018, un tiers de la population mondiale buvait de l'eau insalubre et 2,6 millions de personnes mouraient chaque année de maladies hydriques. Elle estime que d'ici 2050, 40% de la population mondiale sera confrontée à des pénuries d'eau [2].

Au Mali, comme dans la plupart des pays en développement, la gestion des ressources en eau devient de plus en plus problématique. En 2011, près de la moitié de la population malienne n'avait pas accès à l'eau potable [3].

Parmi les sources en eaux exploitées, les eaux souterraines sont traditionnellement les ressources en eau privilégiées pour l'eau potable[4]. Certains pensent même qu'elles sont de très bonne qualité car elles sont naturelles, claires et sans goût.

La faible couverture en eau potable fait qu'au Mali presque chaque concession dispose d'un puits. Cependant l'insuffisance des ouvrages d'assainissement et la méconnaissance des règles élémentaires d'hygiène favorisent la propagation des maladies (la fièvre typhoïde, la dysenterie amibienne, etc...) suite à l'usage de ces puits. Le milieu rural est plus exposé avec 56% de ménage utilisant des puits traditionnels[5]. Selon COULIBALY, 38% des puits sont publics à ciel ouvert et 14% individuels non protégés.

La consommation d'une eau potable, facteur essentiel dans la prévention des maladies hydriques, doit bénéficier d'une attention particulière. En effet, l'eau destinée à la consommation humaine ne doit contenir ni substances chimiques dangereuses, ni germes nocifs pour la santé. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits venant de plusieurs localités du territoire national. Elle nous permettra de nous faire une idée générale sur la qualité de ces eaux très vulnérables à la pollution. Le seul moyen d'être sûr de la qualité de l'eau est de faire une analyse régulière[6]. Cette analyse régulière est l'une des missions du Laboratoire National de la Santé. C'est pourquoi lors de mon stage notre étude a porté sur « Evaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits analysées au LNS de 2016 à 2019 ». **L'objectif général était d'évaluer** la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de puits analysées au service des eaux du Laboratoire National de la Santé de 2016 à 2019.

## MATERIEL ET METHODES

### Cadre et période d'étude

Notre étude s'est déroulée au Service de Contrôle de Qualité des Eaux et Boissons du Laboratoire National de la Santé. Pendant notre stage de fin de cycle allant du 29 août au 29 novembre 2020, soit une durée de 3 mois. C'est une étude analytique rétrospective réalisée sur des échantillons d'eaux de puits reçus et analysés entre 2016-2019.

### Echantillonnage – réception – enregistrement

#### Echantillonnage

Les échantillons ont été prélevés par les clients et transportés au laboratoire. Ils proviennent des différents quartiers des communes du District de Bamako et de certaines Régions du Mali. La répartition de ces échantillons est consignée dans le tableau ci-dessous

**Tableau I:** Répartition des échantillons selon leurs provenances

Régions	Nombres	Pourcentage(%)
Bamako	20	52,63
Kayes	03	7,89
Koulikoro	08	221,05
Sikasso	07	18,42
Total	38	100

Le District de Bamako a le plus grand nombre d'échantillons avec un pourcentage de 52,63%, suivi de Koulikoro (21,05%). Cela s'explique par le fait que le LNS se situe à Bamako donc la population peut facilement y accéder.

#### Réception et enregistrement :

Les échantillons une fois au laboratoire sont réceptionnés dans la salle d'enregistrement. C'est dans cette salle que toutes les informations sont fournies sur l'échantillon à savoir : les dates (de prélèvement et de réception), le lieu de prélèvement (commune, cercle et région), le demandeur d'analyse (particulier ou société), le type d'analyse (physico-chimique simple, analyse complète et analyse bactériologique), le type de point d'eau (de surface, souterraine, usée, brute, traitée et filtrée, puits à grand diamètre, ou ordinaire, forage équipé ou non équipé). Enfin, un numéro de laboratoire est attribué à chaque échantillon. Après l'enregistrement les échantillons sont transportés dans la salle d'analyse et déposés sur la paillasse du laboratoire. Ils sont conservés au frais après l'analyse.

### **Matériel utilisé :**

Un multimètre (INOLAB 740) a été utilisé pour la détermination du pH et de la conductivité, un titrimètre de marque 645 MULTI-DOSIMAT, un Spectrophotomètre UV visible type DR 5000 (Hach), Bain de surfusion (45 à 47 °C), des boîtes de pétri, des étuves (MEMMERT : EL – 09. 204 ), une hotte à flux laminaire de marque IEL-04-008.

### **Méthodes :**

#### **Techniques d'analyses des paramètres physico-chimiques des eaux :**

##### **Mesure du pH et de la conductivité :**

Pour la détermination du pH, nous avons prélevé une quantité suffisante de chaque échantillon dans un bécher dans lequel on plonge l'électrode après rinçage avec de l'eau distillée. Enfin nous avons appuyé sur la touche (M) pour choisir le mode de la mesure puis sur (AR) pour valider. Les valeurs du pH et de la température s'affichent sur l'écran du multimètre Inolab après un signal sonore.

La méthode de détermination est analogue à celle du pH, la différence se trouve au niveau de l'électrode utilisée.

##### **Mesure de La dureté :**

Nous avons prélevé 50 mL d'échantillon d'eau à analyser dans un bécher auquel nous avons ajouté environ 2,5 mL de la solution tampon ammoniacal et quelques gouttes de solution alcoolique de Noir Eriochrome. Nous avons procédé ensuite au titrage avec l'EDTA 0,01 mol/L jusqu'au virage au bleu qui indique la fin du titrage.

##### **Détermination des sulfates :**

L'échantillon (25 mL) est prélevé et introduit dans un bécher de 50 mL, puis nous y avons ajouté le contenu d'un sachet de réactif SulfaVer 4. Le mélange est agité et laissé pendant une période de 5 minutes. En présence de sulfate, une coloration blanche se développe. Le mélange réactionnel est introduit dans la cuve pour lecture ; le zéro étant préalablement fait. Le sulfate en mg/L de sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) s'affiche sur l'écran. Le programme mémorisé pour les sulfates est 680; la longueur d'onde est de 450 nm [7 ; 8].

##### **V.4.4 Détermination des nitrites :**

Nous avons prélevé 25 mL de l'échantillon dans un bécher, puis on y ajoute un sachet de réactif NitriVer 3, nous avons agité pour le dissoudre. La solution est laissée au repos pendant 20 minutes. En présence des nitrites une coloration rose se développe. Après le zéro, la lecture est faite et le résultat s'exprime en mg/L  $NO_2^-$ . Le programme mémorisé pour les nitrites est 371; la longueur d'onde est de 507 nm.

##### **Détermination des nitrates :**

L'échantillon (25 mL) est prélevé et introduit dans un bécher de 50 mL, puis nous y avons ajouté le contenu d'un sachet de réactif NitraVer 5. Le mélange est agité et laissé pendant une période de 5 minutes. En présence de nitrate, une coloration ambre se développe. Après le zéro, la lecture est faite et le résultat s'exprime en mg/L  $NO_3^-$ . Le programme mémorisé pour les nitrates est 355; la longueur d'onde est de 500 nm [7 ; 8]

##### **Détermination des phosphates :**

Un mélange de 25 mL de l'échantillon et le contenu d'un sachet de réactif PhosVer 3 est réparé dans un bécher de 50 mL. Après agitation, le mélange est ensuite laissé au repos pendant 5 minutes. En présence de phosphate, une coloration bleue se forme. Après le blanc, la solution bleue est lue et le résultat en mg/L de phosphate s'affiche sur l'écran. Le programme mémorisé pour les phosphates est 490; la longueur d'onde est de 890 nm.

### **Techniques d'analyses des paramètres bactériologiques des eaux :**

Pour les analyses bactériologiques nous avons réalisé sous la hotte à flux laminaire un ensemencement en profondeur des échantillons d'eau. Le poste de travail a été bien nettoyé et les boîtes ont été numérotées.

#### **Ensemencement des échantillons pour les Germes Aérobie Mésophiles (GAM) :**

Cette analyse a été réalisée selon la méthode NF EN ISO 4833-1

A l'aide d'une pipette stérile, nous avons prélevé 1 mL de l'échantillon qu'on a transféré au centre des boîtes de Pétri pour essai. Le milieu PCA en surfusion a été versé, environ

15 mL dans chaque boîte de Pétri puis bien homogénéisé par des mouvements de rotation et laissé solidifier pendant 10 à 15 min. Après la solidification complète du milieu, nous avons coulé 5 mL de la gélose blanche en surfusion à la surface du milieu ensemencé constituant une deuxième couche et laissé refroidir pendant 10 minutes. Les cultures ont été incubées à 37 °C pendant 24 heures [7 ; 8].

#### **Ensemencement des échantillons pour les Coliformes Totaux**

Cette analyse a été réalisée selon la méthode 08-050

A l'aide d'une pipette stérile, nous avons prélevé 1 mL de l'échantillon qu'on a transféré au centre des boîtes de Pétri pour essai. Le milieu VRBL en surfusion a été versé, environ 15 mL dans chaque boîte de Pétri puis bien homogénéisé par des mouvements de rotation et laissé solidifier pendant 10 à 15 min.

Après la solidification complète du milieu, nous avons coulé [7 ;8]

5 mL de la gélose VRBL en surfusion à la surface du milieu ensemencé constituant une deuxième couche et laissé refroidir pendant 10 minutes. Les cultures ont été incubées à 30 °C pendant 24 heures.

#### **Ensemencement des échantillons pour les Coliformes Thermo-Tolérants ou fécaux**

Cette analyse a été réalisée selon la méthode 08-051. A l'aide d'une pipette stérile, nous avons prélevé 1 mL de l'échantillon qu'on a transféré au centre des boîtes de Pétri pour essai. Le milieu VRBL en surfusion a été versé, environ 15 mL dans chaque boîte de Pétri puis bien homogénéisé par des mouvements de rotation et laissé solidifier pendant 10 à 15 min. Après la solidification complète du milieu, nous avons coulé 5 mL de la gélose VRBL en surfusion à la surface du milieu ensemencé constituant une deuxième couche et laissé refroidir pendant 10 minutes. Les cultures ont été incubées à 44 °C pendant 24 heures [7 ; 9].

#### **Ensemencement des échantillons pour les *Streptocoques fécaux* :**

Nous avons prélevé 1 mL de l'échantillon à analyser que nous avons mis dans un tube contenant 10 mL de bouillon de Rothe. Le mélange a été bien homogénéisé à l'aide d'un vortex. Les cultures ont été incubées à 37°C pendant 24 heures. L'échantillon positif présentait un trouble au fond du tube. L'échantillon positif a été soumis au test confirmatif sur le bouillon de Litsky. Pour cela 1 mL prélevée de culture positive de bouillon de Rothe (milieu de présomption) a été transféré dans un tube contenant 10 mL du bouillon de Litsky (milieu de confirmation) et incubé à 37 °C pendant 24 à 48 heures. Un témoin négatif de bouillon de Litsky a été utilisé dans les conditions d'incubation [7].

#### **Ensemencement des *E. coli* :**

A l'aide d'une pipette stérile, nous avons prélevé 1 mL de l'échantillon qu'on a transféré au centre des boîtes de Pétri pour essai. Le milieu TBX (Tryptone-Bile-X glucuronide agar) en surfusion a été versé, environ 15 mL dans chaque boîte de Pétri puis bien homogénéisé par des mouvements de rotation et laissé solidifier pendant 10 à 15 min. Après la solidification complète du milieu, nous avons coulé 5 mL du milieu et laissé refroidir pendant 10 minutes. Les cultures ont été incubées à 44 °C pendant 24 heures[7 ;9]

#### **Dénombrement des colonies et expression des résultats (GAM, CT, CTT et *E. coli*) :**

Après l'incubation, nous avons procédé à la lecture des colonies. Nous avons dénombré les colonies de GAM (blanchâtres en fuseau ou rondes) sur les milieux PCA à l'aide d'un compteur de colonies muni d'une loupe. Les colonies des Coliformes Totaux (CT) ou Thermo-Tolérants (CTT) (roses ou

rougeâtres) sur les milieux VRBL et les *E.coli* ont été aussi dénombrées ainsi que par la même technique. Le résultat du dénombrement a été exprimé en Unité Formant Colonie (UFC/mL) [7 ; 9].

### Recherche des *Streptocoques fécaux* :

La recherche consiste à observer la turbidité des cultures par rapport au témoin négatif qui devrait rester clair. L'absence de turbidité du bouillon de Rothe désigne l'absence de *streptocoques fécaux* dans l'échantillon. La présence de la turbidité désigne une présomption de *Streptocoques fécaux* dans l'échantillon et nécessite une confirmation avec le bouillon de Litsky [7 ;9].

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des analyses physico-chimiques et bactériologiques des eaux de puits reçues par le LNS de 2016 à 2019 sont portés et interprétés.

### VI.1 Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons

Les analyses physico-chimiques des échantillons ont été effectuées selon la demande des clients. Les différents résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau III** : Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons de 2016

Ech/paramètres	pH	TH	Cond µs/cm	STD mg/L	$NO_3^-$ mg/L	$NO_2^-$ mg/L	$SO_4^{2-}$ mg/L	$PO_4^{3-}$ mg/L
E <sub>1</sub>	5,04	11	350,0	7,05	5,8	0,01	0	0,46
E <sub>2</sub>	4,94	4	14,1	9,25	3,8	0,02	0	0,57
E <sub>3</sub>	5,29	5	18,5	59,8	52,1	0,02	0	0,55
E <sub>4</sub>	4,91	42	119,6	21,65	18,5	0,07	1	3,96
E <sub>5</sub>	5,20	3	43,3	45,15	3,6	0,01	0	0,44
E <sub>6</sub>	6,03	19	90,30	26,55	5	0,03	2	6,9
E <sub>7</sub>	5,38	7	53,1	238	74,1	2	13	0,40
E <sub>8</sub>	5,5	26	476	8,05	2,2	0,006	0	0,77
E <sub>9</sub>	5,19	51	16,1	16,1	5,1	0,01	0	0,57
E <sub>10</sub>	6,98	7	32,2	29,55	3,7	0,01	1	0,27
E <sub>11</sub>	6,24	8	59,1	38,40	18,8	0,03	0	0,59
E <sub>12</sub>	5,73	11	76,8	17,85	4,3	0,01	0	0,49
E <sub>13</sub>	5,52	7	35,7	38,05	19	0,008	0	0,62
E <sub>14</sub>	6,01	11	76,1		6,4	0,007	11	
E <sub>15</sub>	6,46	10	83,8	355,5	59,4	0	26	0,22
E <sub>16</sub>	6,30	110	711	112,5	1,23	0	0	0,59
E <sub>17</sub>	6,75	48	225	24,9	3,7	0,01	0	0,05
E <sub>18</sub>	6,16	10	49,8		6	0,02	0	0,96
E <sub>19</sub>	4,8	18	33		0	0,003	0	0,22
E <sub>20</sub>	4,63	6	23		6,7	0,01	0	0,08
E <sub>21</sub>	4,98	13	51,5		3,9	0,008	0	0,11
E <sub>22</sub>	6,71	81	541		23,5	1,65	18	
E <sub>23</sub>	6,29	21	1522		307,9	1,73	30	
E <sub>24</sub>	4,56	22	402		133,8	0,08	0	
E <sub>25</sub>	6,67	25	1485		156,4	1,72	61	
E <sub>26</sub>	5,09	270	2980		951,1	0,34	54	
E <sub>27</sub>	4,29	24	413		123,2	0,03	0	
E <sub>28</sub>	4,55	35	571		132,9	0,12	0	
Normes maliennes	5,5-9	≤500	≤ 1500	≤ 1200	≤ 50	≤ 0,2	≤ 500	≤ 5

Au regard du tableau II, nous remarquons que les besoins des clients ne sont pas les mêmes en ce qui concerne les paramètres à analyser. Une conformité de la teneur de tous les échantillons est observée au niveau de 2 paramètres (TH,  $SO_4^{2-}$ ). Quant au STD, il a été effectué sur 16 échantillons qui sont tous conformes aux normes. Le pH varie entre 4,29 et 6,98. Parmi les échantillons analysés, nous constatons que près de la moitié n'est pas conforme aux normes. Cette non-conformité observée au niveau des échantillons (E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>7</sub>, E<sub>9</sub>, E<sub>19</sub>, E<sub>20</sub>, E<sub>21</sub>, E<sub>24</sub>, E<sub>26</sub>, E<sub>27</sub>, E<sub>28</sub>), nous montre leur caractère acide. Cependant l'autre moitié est légèrement acide car leur pH est inférieur à 7. Les résultats de cette étude réalisée au Togo en 2015, ont montré que 23,07% des puits analysés ont un pH acide [10]. Les valeurs de la conductivité varient entre 14,1 et 2980  $\mu$ S/cm, elles sont conformes aux normes maliennes excepté E<sub>26</sub> qui possède le plus fort taux de minéralisation.

Les teneurs du nitrate varient entre 2,2 et 951,1 mg/L. Parmi ces teneurs, 9 échantillons sont nettement supérieurs aux normes maliennes. Nous constatons également que, 11 échantillons (E<sub>4</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub>, E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub>, E<sub>23</sub>, E<sub>24</sub>, E<sub>25</sub>, E<sub>26</sub>, E<sub>27</sub>, E<sub>28</sub>) contiennent des ions nitrites supérieures aux normes. Dans l'ensemble les teneurs en nitrite varient entre 0 et 2 mg/L. Selon une étude réalisée par YAPO O. B. , *et al* en 2010 [11] en Côte d'ivoire, avait trouvé que les concentrations des nitrates sont supérieures à 50 mg/L dans plus de 80% des puits. En effet, ce résultat concernait 21 puits sur 24 échantillonnés analysés. Selon le même auteur Les valeurs du Titre Hydrotimétrique (TH ou dureté exprimée en mg/L de  $CaCO_3$ ) n'excédant pas 500 mg/L sont jugées acceptables pour l'eau de boisson [11].

La présence de ces ions dans les eaux de consommation n'est pas souhaitée car ils peuvent provoquer une méthémoglobinémie, c'est-à-dire une diminution du pouvoir d'absorption de l'oxygène dans le sang entraînant une asphyxie interne. Chez les animaux, la consommation de concentrations importantes d'azote peut poser des problèmes au niveau de la glande thyroïde, entraînant des carences en vitamine A. Les ions phosphates ont été effectués sur 19 échantillons répondant tous aux normes, excepté E<sub>6</sub>.

**Tableau IV** : Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons de 2017

Ech/paramètres	pH	TH mg/L	Cond $\mu$ S/cm	STD mg/L	$NO_3^-$ mg/L	$NO_2^-$ mg/L	$SO_4^{2-}$ mg/L	$PO_4^{3-}$ mg/L
E <sub>1</sub>	<b>6,65</b>	93	509	254,5	21,4	0,15	0	0,32
E <sub>2</sub>	5,82	13	121,7	60,85	5,9	0,006		
E <sub>3</sub>	<b>4,6</b>	1	9,5	4,75	<b>1,6</b>	0,006		
E <sub>4</sub>	<b>4,81</b>	9	214,0	107	2,7	0,093		
E <sub>5</sub>	<b>4,90</b>	4	52,0	175	<b>92,1</b>	0,02		
Normes maliennes	5,5-9	$\leq 500$	$\leq 1500$	$<1200$	$\leq 50$	$\leq 0,2$	$\leq 500$	$\leq 5$

Il ressort du tableau III, les résultats des six échantillons de puits analysés au cours de l'année 2017. Une conformité aux normes est observée au niveau de tous les paramètres sauf ceux du pH et du  $NO_3^-$ . Nous remarquons que les échantillons sont acides, leur pH varie entre 4,6 et 6,65. Quant aux nitrates, seule la teneur en ion nitrate de E<sub>5</sub> est supérieure aux normes. Nous constatons également qu'en 2017, un seul client a demandé des analyses sur le sulfate et le phosphate. Cet échantillon est conforme aux normes.

**Tableau V**: Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons de 2018

Ech/paramètres	Ph	TH mg/L	Cond $\mu$ S/cm	STD mg/L	$NO_3^-$ mg/L	$NO_2^-$ mg/L	$SO_4^{2-}$ mg/L	$PO_4^{3-}$ mg/L
E <sub>1</sub>	<b>7,78</b>	<b>60</b>	<b>724</b>		<b>60</b>	0,003	12	0,15
E <sub>2</sub>	6,26	11	73,4	36,7	4,3	0,007	0	
E <sub>3</sub>	5,90	45	385		14	0,20	6	0,02
Normes. Maliennes	5,5-9	$\leq 500$	$\leq 1500$	$<1200$	$\leq 50$	$\leq 0,2$	$\leq 500$	$\leq 5$

Ce tableau nous montre une conformité des paramètres aux normes maliennes des deux échantillons analysés en 2019. Sur les trois échantillons analysés en 2018, nous remarquons que presque tous les



paramètres sont conformes aux normes maliennes sauf le nitrate au niveau de E<sub>1</sub> qui contient une forte quantité en ion nitrate. En comparant le pH des échantillons analysés des années précédentes, seul celui de E<sub>1</sub> de 2018 est légèrement basique. En quantité élevée, le nitrate peut provoquer chez l'homme, d'après une étude épidémiologique l'existence d'une relation entre l'ingestion de nitrates et l'apparition de cancers gastriques selon NIAKATE au mali en 2007 [12].

**Tableau XVIII:** Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons de 2019

Ech/paramètres	pH	TH (mg/L)	Cond (µs/cm)	STD mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> mg/L	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/L
E <sub>1</sub>	6,61	88	454		13,1	0,012	13	0,49
E <sub>2</sub>	7,94	400	699	349,5	5,5	0,016	1	0,17
Normes maliennes	5,5-9	≤ 500	≤ 1500	<1200	≤ 50	≤ 0,2	≤ 500	≤ 5

Nous constatons une conformité des paramètres aux normes maliennes des deux échantillons analysés en 2019.

### Résultats des analyses microbiologiques des échantillons

Pour se rassurer de la qualité des eaux de puits, certains clients ont demandé des analyses microbiologiques. Cela permet de se rassurer de l'innocuité des échantillons

Tableau VI : Résultats des analyses microbiologiques des échantillons de 2016

Ech/paramètres	Coliformes Totaux en UFC	Coliformes Thermo-Tolerant en UFC	Streptocoques fécaux	Escherichia Coli en UFC
E <sub>14</sub>	<b>0</b>	<b>0</b>	Négatif	
E <sub>15</sub>	40	<b>39</b>	Négatif	
E <sub>16</sub>	<b>150</b>	<b>130</b>	<b>Positif</b>	<b>3</b>
E <sub>17</sub>	12	<b>4</b>	<b>Positif</b>	
E <sub>18</sub>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>Positif</b>	
E <sub>19</sub>	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>Positif</b>	
Normes. Maliennes	≤ 100	0	Absence	0

Nous constatons que pour les échantillons de 2016, sur 28 échantillons seuls 6 ont fait l'objet d'une analyse microbiologique. Tous ces échantillons contiennent des Coliformes Totaux (CT) qui ne répondent pas aux normes exceptés E<sub>14</sub> et E<sub>18</sub>. Le nombre de CT varie entre 0 et 150 UFC. La valeur maximale (150) est observée aux niveaux de E<sub>16</sub> et E<sub>19</sub>. Le même phénomène est observé au niveau des Coliformes Fécaux, seuls E<sub>14</sub> et E<sub>18</sub> ne présentent pas de contamination fécale. La valeur maximale est observée au niveau de l'échantillon 19. Quant aux streptocoques fécaux, leur présence a été déterminée sur 4 échantillons.

Le dénombrement des *E. coli*, a fait l'objet d'un seul échantillon (E<sub>16</sub>), le résultat nous atteste sa présence. Nous pouvons ainsi dire que l'échantillon 16 ne répond pas aux normes.

**Tableau VII :** Résultats des analyses microbiologiques des échantillons de 2017

Ech/paramètres	Germes Aérobie Mésophiles en UFC	Coliformes Totaux en UFC	ColiformesThermo- Tolerant en UFC	Streptocoques fécaux
E <sub>2</sub>	300	300	10	Négatif
E <sub>3</sub>	300	150		Négatif
E <sub>4</sub>	300	0	0	Négatif
E <sub>5</sub>	84	0	0	Négatif
E <sub>6</sub>	600	0	0	Négatif
Normes maliennes	≤100	≤100	0	Absence

Nous constatons que pour les échantillons de 2017, sur les six échantillons analysés cinq ont fait l'objet d'une analyse bactériologique sur des paramètres consignés dans ce tableau. Une absence de Streptocoques fécaux est observée dans tous les échantillons.

Pour les Germes Aérobie Mésophiles (GAM), seul E<sub>5</sub> répond aux normes. Le nombre de GAM varie entre 84 et 600 UFC. La valeur maximale est observée au niveau de E<sub>6</sub>. Le dénombrement des CT nous révèle que 2 échantillons ont un nombre de colonie supérieur aux normes. Quant aux résultats des Coliformes Thermo-Tolérants (CTT), un seul E<sub>2</sub> ne respecte pas les normes. Selon l'étude au Maroc en 2012, l'auteur rapportait dans ses résultats que le taux des germes totaux est généralement élevé au niveau des eaux de puits étudiés sauf un seul puits, qui a enregistré une valeur assez faible [13].

**Tableau VIII** : Résultats des analyses microbiologiques des échantillons de 2018

Ech/paramètres	Germes Aérobie Mésophiles en UFC	Coliformes Totaux en UFC	ColiformesThermo- Tolerant en UFC	Streptocoques fécaux
E <sub>1</sub>		0	0	
E <sub>2</sub>	5	0	0	Négatif
E <sub>3</sub>	300	150	150	Négatif
Normes maliennes	≤100	≤100	0	Absence

Une non-conformité de tous les paramètres analysés est observée dans un seul échantillon (E<sub>3</sub>) excepté les streptocoques fécaux.

**Tableau IX** : Résultats des analyses microbiologiques des échantillons de 2019

Ech/paramètres	Germes Aérobie mésophiles	Coliformes Totaux	Coliformes Thermo-Tolerant	Streptocoques fécaux
E <sub>2</sub>	300	10	08	Positif
Normes maliennes	≤100	≤100	0	Absence

Dans le tableau IX, le seul échantillon analysé présente une non-conformité au niveau de tous les paramètres (GAM, CTT, Streptocoques) excepté le CT.

Une étude réalisée en RDC en 2019 avait rapporté que les résultats de l'analyse bactériologique réalisée sur les eaux de puits la présence importante de coliformes fécaux et de coliformes totaux dénotant une forte charge bactérienne laquelle indique que ces eaux sont impropres à la consommation et aux besoins ménagers [11]. On note que parmi ces trois espèces microbiologiques, par ordre croissant d'importance, on a les *Clostridium*, les coliformes et les streptocoques dans les eaux des quatre communes étudiées. La qualité microbiologique des eaux montre qu'elles sont impropres à toute consommation avant traitement [10 ;14]

### Conclusion

Une eau de consommation ne doit pas contenir de germes des maladies à transport hydrique, de substances toxiques ni de quantité excessive de matières minérales et organiques.

D'un point de vue physico-chimique et bactériologique, nous avons, à travers les résultats obtenus, contrôlé la qualité de 38 échantillons d'eau de puits analysés par rapport à certains paramètres. Cela nous a permis de conclure que :

- La moitié des échantillons est acide de 2016 à 2017 et le reste est conforme aux normes;

- Moins de la moitié des eaux analysées en 2016 et un seul en 2017 et 2018 contiennent des composés organiques azotés indicateurs de pollution à des teneurs souvent élevées en ions nitrites ; en ions nitrates ;

-La présence des ions nitrites dans certains de nos échantillons présente une non-conformité. Cette présence n'est pas souhaitée car elle peut provoquer une méthémoglobinémie, c'est-à-dire une diminution du pouvoir d'absorption de l'oxygène dans le sang entraînant ainsi une asphyxie interne.

Aussi la présence des ions nitrates dans les échantillons indique une non-conformité.

Les eaux analysées contiennent des coliformes fécaux, des streptocoques fécaux, et les coliformes totaux témoins d'une pollution fécale.

### References

- [1] **NIAMBELE Djénéba**, Etude de la qualité bactériologique des eaux des eaux de forage analysées au Laboratoire National de la Santé durant le premier semestre 2019.
- [2] **SOLIDATES**, ONG Solidarité Internationale, journée mondiale de l'eau, 2018. 30% de la population mondiale n'a pas accès à l'eau potable, le 21 mars 2018, disponible sur [www.Environment.Magazine.Fr](http://www.Environment.Magazine.Fr)
- [3] **OMS, 2011**. Water Quality and Water borne disease in the Niger River Inland Delta, Mali: A study of local knowledge and response, dans *Health and Place*, vol.2, 2011, PP.449-457.
- [4] **NAMA O Moussa Ibrahim**, Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux des forages à usage particulier et semi-particulier à Ouagadougou ; Mémoire de Master en Eau et Assainissement, de documentation 2ie-edu-org, page 5-52
- [5] **COULIBALY Kassim**, Etude comparative de la qualité physicochimique et bactériologique des eaux de forages à Bamako ; Thèse de Doctorat en Pharmacie, page 1-19.
- [6] **SOUARE, 2017**, Contrôle de la qualité des eaux ; rapport de stage, page3/9.
- [7] **SAMAKE Hawa**, Analyse physico-chimique et Bactériologique au L.N.S des Eaux de consommation de la ville de Bamako durant la période 2000 et 2001 : Thèse de Doctorat d'état en pharmacie, FMPOS
- [8] **MAGASSOUBA Aminata**, contrôle qualité physico-chimique des échantillons d'eau de consommation analysés au Laboratoire National de la Santé durant le troisième trimestre 2019.
- [9] **N'DAIYE Anna**, Etude bactériologique des eaux de boisson vendus en sachet dans quatre communes d'Abidjan ; Thèse de Doctorat en Pharmacie, page 25/39.
- [10] **AHOUDI, H., et al.**, Caractérisation physico-chimique et état de pollution par les éléments traces métalliques des eaux souterraines de Lomé (sud Togo) : cas du quartier agoe zongo
- [11] **YAPO O. B et al.**, Evaluation de la qualité des eaux de puits à usage domestique dans les quartiers défavorisés de quatre communes d'Abidjan (Côte d'Ivoire) : Koumassi, Marcory, Port-Bouet et Treichville, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 4(2): 289-307, April 2010ISSN 1991-8631
- [12] **NIKATE Mamou Rachel**, Etudes de la pollution engendrée par les déchets liquides hospitaliers : cas des hôpitaux Gabriel TOURE et point G. Mémoire pour l'obtention du Diplôme d'Etude Approfondie (DEA) de chimie des eaux et environnements, Faculté des Sciences Techniques de Bamako
- [13] **BEN HIDA Asmaa et al.**, Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de certains puits de la ville de Meknès, Maroc, *Revue Agrobiologia* 2012; 2; 57-66
- [14] **Balloy P. Mwanza**, Evaluation de la qualité physico chimique et bactériologique des eaux de puits dans le quartier spontané de Luwuwoshi (RDCongo), *Tropicultura* 2295-8010 Volume 37 (2019) Numéro 2, 627

# Épuration d'eau résiduaire de savonnerie par système combiné planté de macrophytes émergés

MELEDJE Djedjess Essoh Jules-César<sup>1,\*</sup>, KOFFI Kouakou Urbain<sup>1</sup>, ELLO Aimé Serge<sup>2</sup>, TROKOUREY Albert<sup>2</sup> et ZIAO Nahossé<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Sciences Physiques, Fondamentales et appliquées, École Normale Supérieure (Abidjan), 08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire.*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët-Boigny, Abidjan, BP V34, Côte d'Ivoire.*

<sup>3</sup> *Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie du Milieu (LTPCM), Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*

\* Auteur correspondant, email : [esso\\_jules@yahoo.fr](mailto:esso_jules@yahoo.fr)

**Résumé :** Les activités industrielles des savonneries génèrent des eaux usées qui polluent fréquemment la lagune Ebrié. Ces eaux résiduaires apportent des substances organiques des nutriments et des micropolluants toxiques dans la baie lagunaire. La présence de ces polluants souvent biorécalcitrants et toxiques provoque un accroissement de plantes aquatiques envahissantes et une mortalité importante d'invertébrés et de poissons. Cette étude vise à améliorer la qualité de l'eau résiduaire industrielle de type savonnerie. Pour atteindre cet objectif, un système planté consistant en la combinaison en série de deux filtres plantés de macrophytes, l'un à écoulement vertical et l'autre à écoulement horizontal, est testé. L'exploitation de ce système combiné planté de macrophytes émergés révèle des résultats substantiels après vingt semaines d'épuration des eaux résiduaires. L'eau filtrée est rafraîchie et présente un caractère neutre. La quasi-totalité des matières en suspension est éliminée des eaux filtrées ; avec une réduction significative des teneurs en ammonium, en nitrite, en orthophosphates et en tensioactifs anioniques. Le système combiné planté s'est révélé efficace pour l'épuration d'eau résiduaire industrielle de type savonnerie. Nous envisageons associer à ce système un procédé chimique en vue d'améliorer son fonctionnement permettant ainsi d'éliminer la quasi-totalité des polluants.

*Mots clés : Système Combiné Planté, Épuration, Eau résiduaire, Macrophytes.*

## Purification of Wastewaters by a Combined System Planted of Emerged Macrophytes

**Abstract :** Industrial activities of the soap factories generate wastewater that frequently pollutes the Ebrié lagoon. This wastewater brings organic substances, nutrients and toxic micropollutants into lagoon bay. The presence of these often biorecalcitrant and toxic pollutants causes an increase in invasive aquatic plants and significant mortality of invertebrates and fish. This study aims to improve the quality of industrial waste water of the soap type. To achieve this objective, a planted system consisting of the series combination of two filters planted with macrophytes, one with vertical flow and the other with horizontal flow, is tested. The exploitation of this combined system planted with emerged macrophytes reveals substantial results after twenty weeks of wastewater treatment. Filtered water is refreshed and has a neutral character. Almost all suspended solids are removed from the filtered water ; with a significant reduction in the contents of ammonium, nitrite, orthophosphates and anionic surfactants. The planted combined system has proven to be effective for the purification of industrial waste water of the soap type. We plan to combine this system with a chemical process to improve its operation, thus eliminating almost all pollutants.

*Keywords : Combined System Planted, Purification, Wastewaters, Macrophytes.*

### 1- Introduction

Depuis de nombreuses années, les activités industrielles à Abidjan (Côte d'Ivoire) génèrent des eaux usées polluées, qui sont fréquemment rejetées dans les baies lagunaires. Ces effluents liquides apportent de la matière organique, des nutriments et des micropolluants à la lagune Ebrié. Actuellement, les eaux des baies enregistrent des niveaux élevés de pollution, notamment en polluants organiques biorécalcitrants et toxiques. Cela conduit généralement à une multiplication de microalgues et de plantes aquatiques envahissantes entraînant une mortalité importante d'invertébrés et de poissons. Si les effets des matières organiques globales sont relativement bien connus, des interrogations subsistent quant à ceux des micropolluants tels que les tensioactifs, dont les procédés de traitement classiques ne parviennent pas à les éliminer efficacement. En effet, le traitement conventionnel des eaux usées a souvent échoué dans les pays en développement en raison de procédures d'exploitation complexes, d'actions de maintenance coûteuses, d'une production de boues et d'une forte consommation d'énergie<sup>[1]</sup>. Pour répondre aux besoins des collectivités et des industries ayant des contraintes techniques et/ou

souvent financières, de nouvelles technologies ont été développées. Les filtres plantés de macrophytes font partie de ces procédés alternatifs aux procédés conventionnels [2,3]. Leur exploitation et leur maintenance sont faciles et moins chères [4]. Dans le processus de traitement des eaux usées, ces systèmes impliquent des réactions physico-chimiques et biologiques. Cependant, le principe de base des filtres plantés reste l'infiltration de l'eau brute à travers des lits composés d'un mélange de matériaux (sable et gravier) et l'assimilation par les végétaux [5].

La présente étude vise à améliorer la qualité de l'eau résiduaire industrielle de type savonnerie. Pour atteindre cet objectif, un système planté consistant en l'association en série de deux filtres plantés de macrophytes, l'un à écoulement vertical et l'autre à écoulement horizontal, est testé. L'association de ces deux modèles de filtres plantés permettra d'éliminer fortement la charge organique soluble en termes de DBO5, DCO, orthophosphates, composés azotés, tensioactifs anioniques, et autres substances telles que les matières en suspension et les matières grasses contenues dans les eaux usées résiduaires.

## 2. Matériel et Méthodes

### 2.1 Description du dispositif d'épuration d'eau

Le dispositif d'épuration d'eau résiduaire est composé d'un fût de stockage des eaux usées de 500 L (1), d'un bassin de décantation-digestion de 3 m<sup>3</sup> (2) et de deux bassins de filtration d'un volume de 2 m<sup>3</sup> et d'une capacité utile de stockage de 500 L chacun (Fig. 1). Ces bassins de filtration sont disposés en série et constituent le système combiné planté : le filtre à écoulement vertical (3) et le filtre à écoulement horizontal (4). Les matériaux filtrants utilisés sont constitués de deux couches de gravier de granulométrie 30-60 mm et 10-20 mm, une couche de sable siliceux et de jeunes tiges de roseaux communs (5). L'épaisseur de chaque couche de gravier et celle du sable sont respectivement de 10 cm et 30 cm. Un fût de 60 L (6) est installé en aval du dispositif pour récupérer l'eau traitée.

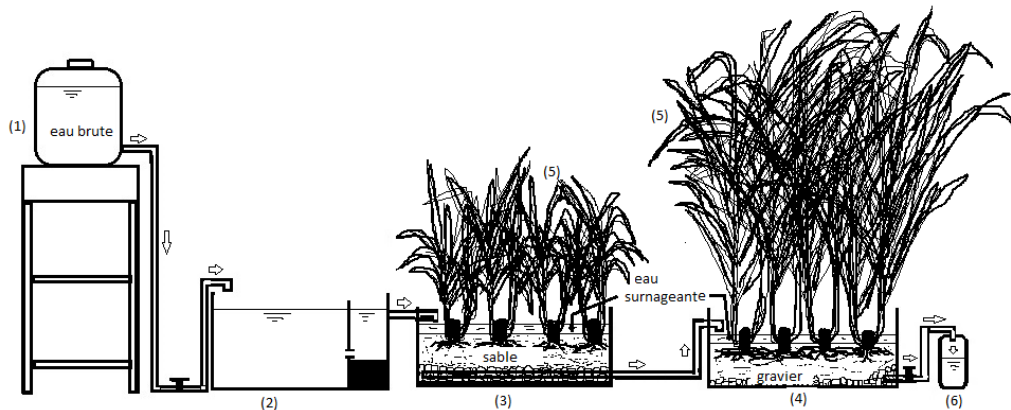


Figure 1 : Schéma du dispositif d'épuration des eaux usées

### 2.2 Déroulement de l'expérimentation

L'expérimentation du dispositif d'épuration se déroule en trois phases. La première phase, qui dure deux semaines, a permis la mise en place du système combiné planté de macrophytes. Cela consiste à d'abord à disposer le gravier au fond du bac et à placer le sable juste au-dessus du gravier. Un filtre géotextile sépare ces deux matériaux. Ensuite de jeunes tiges de roseaux d'une densité de 15 tiges/m<sup>2</sup> sont plantées sur le lit de sable. Il faut faire passer l'eau potable à travers le lit de sable jusqu'à l'obtention d'une couche permanente d'eau surnageante de 5 centimètres. La deuxième phase correspond à la mise en service du système combiné planté, et elle dure six semaines. Pendant cette période, les bassins de filtration sont d'abord irrigués avec de l'eau potable pendant quatre semaines, puis avec de l'eau usée à traiter en quantité croissante. La troisième phase de l'expérimentation concerne l'exploitation et le fonctionnement proprement dits du dispositif d'épuration. Elle dure vingt-quatre semaines. Pendant cette période, le système combiné planté est alimenté par « bâchées » ; l'alimentation consiste à fournir régulièrement une quantité d'eau usée de 25 L par jour.

La durée totale de l'expérimentation est de 30 semaines pendant lesquelles le fonctionnement du système combiné planté est suivi par la mesure de paramètres chimiques et physiques.

### 2.3. Analyse des échantillons

L'étude a initialement concerné trois savonneries situées à proximité de la baie de Biétry, dans la ville d'Abidjan, en raison de l'intensification de leurs rejets liquides dans la baie. Mais une seule savonnerie a été retenue. Le choix de la savonnerie cible est basé sur l'intensification de rejet d'eau résiduaire dans la baie de Biétry, sur la facilité d'accès à l'eau résiduaire et sur la qualité physico-chimique à fluctuation modérée d'eau résiduaire. L'eau résiduaire est collectée dans des fûts de 60 L et transportée jusqu'au site d'expérimentation. A son arrivée, l'eau collectée est immédiatement transférée dans le fût de stockage où elle servira à alimenter le dispositif d'épuration. Les échantillons d'eau brute et d'eau filtrée sont analysés par la mesure de paramètres chimiques et physiques suivants : température, pH, potentiel redox, huiles et graisses, SST, tensioactifs anioniques, ammonium, phosphore total, DBO5 et DCO.

## 3. Résultats

### 3.1. Caractéristiques Physico-Chimiques des eaux brutes

Sur le site de prélèvement, il a été constaté la présence de boues, de coloration blanchâtre et de matières flottantes, ainsi que la formation de mousses dans l'eau résiduaire. L'analyse de cette eau donne une idée de la qualité physico-chimique de l'eau brute avant son épuration (Tableau 1).

Tableau 1 : Quelques paramètres de l'eau résiduaire industrielle à la sortie de la savonnerie ciblée (Intervalle ; Moyenne  $\pm$  écart-type).

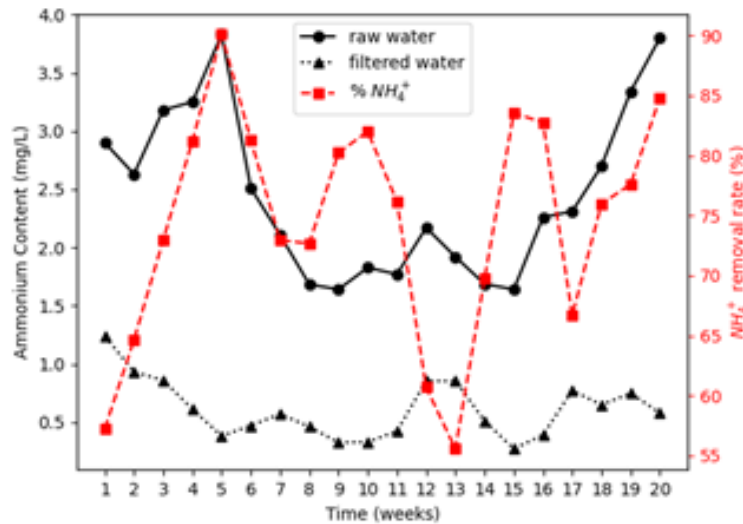
Paramètres	Intervalle de valeurs	Moy. $\pm$ écart-type
pH	7,4 à 11,5	9,4 $\pm$ 1,7
Eh (mV)	- 176 à - 44	- 116 $\pm$ 43
Température (°C)	33 à 42	36 $\pm$ 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	1,64 à 3,83	2,47 $\pm$ 0,41
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	2,42 à 4,56	3,45 $\pm$ 1,12
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,01 à 0,21	0,01 $\pm$ 0,00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	23,43 à 42,26	33,87 $\pm$ 9,63
MBAS (mg.L <sup>-1</sup> )	7,21 à 15,26	8,45 $\pm$ 2,27
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	679 à 1195	820 $\pm$ 228
DCO (mg.L <sup>-1</sup> )	1298 à 1789	1563 $\pm$ 392
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	1340 à 1810	1533 $\pm$ 246
Huiles et graisses (mg.L <sup>-1</sup> )	737 à 1325	958 $\pm$ 320

Il ressort de ce tableau que les eaux usées de la savonnerie ont une température de 36 $\pm$ 3 °C, un potentiel redox très faible de -116 $\pm$ 43 mV et un pH de 9,4 $\pm$ 1,7. Elles ont un caractère alcalin et réducteur. La teneur en nitrite de l'eau résiduaire est de 3,45 $\pm$ 1,12 mg.L<sup>-1</sup>. Celles du nitrate et de l'ammonium sont égales à 0,01 $\pm$ 0,00 mg.L<sup>-1</sup> et 2,47 $\pm$ 0,41 mg.L<sup>-1</sup> respectivement. La teneur en orthophosphates des eaux usées est très élevée avec 33,87 $\pm$ 9,63 mg.L<sup>-1</sup>. Les teneurs en composés organiques en termes de DBO5 et DCO sont respectivement de 820 $\pm$ 228 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> et 1563 $\pm$ 392 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Une partie de la matière organique est constituée de substances tensioactives anioniques dont la valeur mesurée varie entre 7,2 et 15,3 mg.L<sup>-1</sup> MBAS. En ce qui concerne les solides et les graisses, les teneurs enregistrées 1533 $\pm$ 246 mg.L<sup>-1</sup> SST et 958 $\pm$ 320 mg.L<sup>-1</sup> graisses et huiles sont importantes.

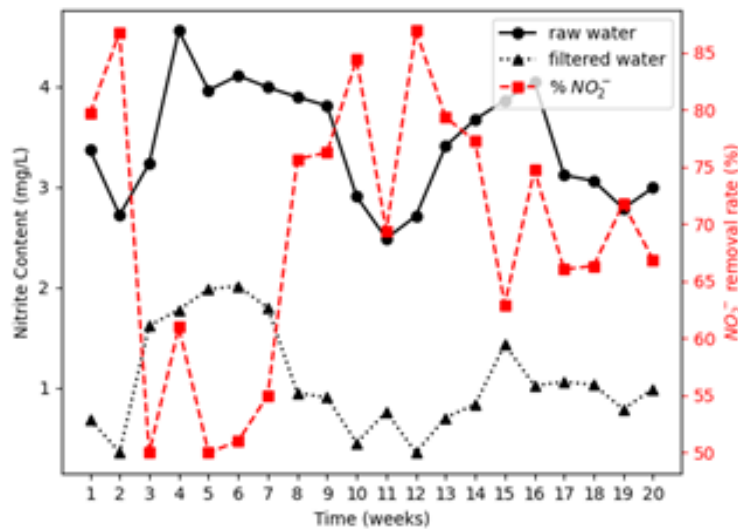
### 3.2. Performances Epuratoires du Dispositif de Traitement

#### 3.2.1. Elimination des Composés Azotés

Principalement trois formes d'azote (azote ammoniacal, nitrite et azote nitrique) ont été analysées durant la période expérimentale du système combiné planté. On a observé qu'à la sortie du système combiné, l'eau filtrée a un caractère acide. Cela implique que dans ce milieu aqueux, la grande partie de l'azote ammoniacal est sous sa forme ionisée  $\text{NH}_4^+$  [6]. La Figure 2 présente une oscillation de la teneur en ammonium et son taux d'élimination pendant la période d'expérimentation. Cependant, on a constaté que le système combiné à écoulement souterrain vertical et horizontal a assuré une diminution de teneur en  $\text{NH}_4^+$  de l'eau brute. Celle-ci est passée de 2,46 mg/L à 0,61 mg/L, ce qui correspond à un taux d'élimination moyen de  $\text{NH}_4^+$  égal à 75 %. Une étude antérieure a montré le traitement des eaux usées domestiques avec le système combiné à écoulement souterrain vertical et horizontal permet une élimination moyenne de 72,2 % pour  $\text{N-NH}_4^+$  [7].



**Figure 2 :** Evolution de teneur et taux d'élimination d'ammonium au cours du temps



**Figure 3 :** Evolution de teneur et taux d'élimination des nitrites au cours du temps

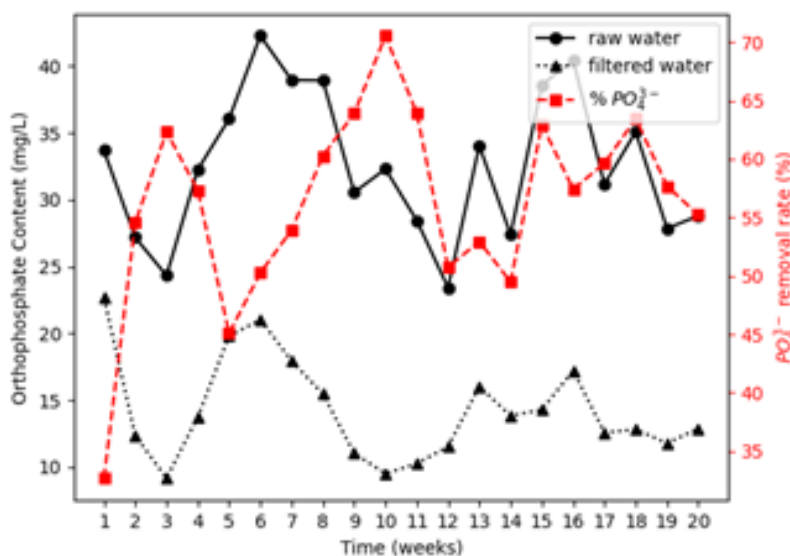
L'évolution de la teneur en ammonium dans de système combiné montre que l'azote ammoniacal est retenu par des processus physiques de filtration et de sédimentation [8]. Ceci limiterait le risque d'entraînement en profondeur, mais aussi la disponibilité instantanée pour les plantes. Au sein des filtres plantés, il y a donc une activité biologique croissante du sol qui consomme aussi de l'ammonium et le transforme en nitrites. C'est le processus de nitrification. Cette activité microbienne est appuyée par la présence des végétaux. Plus le temps de fonctionnement du système planté augmente mieux l'azote ammoniacal est éliminé, aussi bien par dégradation biologique que par assimilation végétale.

La concentration de nitrites est passée de 3,44 mg/L à 1,08 mg/L, ce qui donne un taux d'élimination moyen de 69% (Figure 3). On observe un enrichissement en nitrites des eaux filtrées dans les six premières semaines, suivie d'un appauvrissement jusqu'à la douzième, puis d'un autre enrichissement jusqu'à la fin de l'expérimentation. Le taux d'élimination de nitrites varie entre 50 et 87 %. Ce rendement est principalement le résultat des mécanismes physiques de filtration-sédimentation et de la dégradation biologiques au niveau du massif filtrant <sup>[9]</sup>.

Une bonne réduction de concentration des composés azotés a été trouvée dans le système combiné planté de macrophytes, avec des rendements moyens de 75 % pour  $\text{NH}_4^+$  et 69 % pour  $\text{NO}_2^-$ . Le système combiné s'est donc avéré efficace contre composés azotés. En observant l'évolution des taux d'élimination d'ammonium et des nitrites, on remarque trois phases dans le processus d'élimination de l'azote minéral par le système combiné planté ; la nitrification de l'azote a lieu premièrement, ensuite la dénitrification, puis la nitrification dans la dernière phase. Dans ce processus, le phénomène de nitrification biologique observé dès la mise en service du dispositif de traitement est par la suite renforcé par le phénomène d'assimilation végétale <sup>[9]</sup>. Ceci montre que les conditions d'élimination des composés azotés sont plus favorables lorsque les tiges de roseaux commencent à pousser.

### 3.2.3. Elimination des Orthophosphates

La teneur en orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) de l'eau filtrée varie dans le temps et en fonction de la qualité de l'eau brute (Figure 4). La teneur moyenne de l'eau brute était de 32,58 mg/L et, grâce au dispositif de traitement, elle est descendue à 14,30 mg/L dans l'eau filtrée. Ceci correspond à une élimination moyenne de 56 % de  $\text{PO}_4^{3-}$  présents dans l'eau résiduaire de savonnerie.



**Figure 4 :** Evolution de teneur et taux d'élimination des orthophosphates au cours du temps

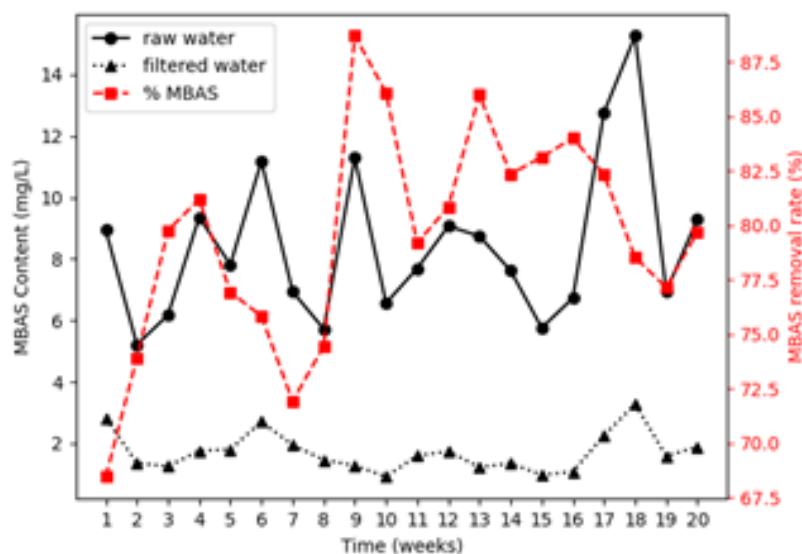
Sur la figure 4, on a observé des concentrations et taux d'élimination d'orthophosphates qui oscillent aussi bien dans l'eau filtrée que dans l'eau brute. Les orthophosphates sont éliminés directement, au début de fonctionnement du système planté, par adsorption ou sédimentation à la surface des matériaux inertes <sup>[10]</sup>. L'élimination du phosphore est fortement influencée par les caractéristiques physico-chimiques du substrat utilisé. Avec la croissance des plantes, le rendement du système va augmenter du fait de l'assimilation du phosphore sous la forme d'ions phosphates en solution. Ce phénomène est renforcé par la transformation biologique sous l'effet de micro-organismes jusqu'à la fin de l'expérimentation. Les micro-organismes minéralisent les composés phosphorés, et les rendent ainsi assimilables par les plantes <sup>[3,10]</sup>. Ceci suppose que plus la biomasse végétale augmente, mieux les composés phosphorés sont éliminés.



### 3.2.4. Elimination des Tensioactifs Anioniques

Pendant la période de fonctionnement du système combiné planté, la teneur en tensioactifs anioniques (MBAS) de l'eau filtrée varie entre 0,9 mg/L et 3,3 mg/L, avec une valeur moyenne de 1,7 mg/L (Figure 5). Ceci correspond à un taux d'élimination d'environ 81 %. Cette variation de concentration de 2 unités est infime, malgré la forte fluctuation de la qualité de l'eau brute.

Après neuf semaines de fonctionnement, le taux d'élimination de MBAS a atteint son maximum de 89 %. Dans cette période, les tensioactifs anioniques sont éliminés essentiellement par adsorption sur la matrice et par dégradation biologique <sup>[11]</sup>. On a observé pendant de temps la croissance des végétaux. Après cela, le taux est resté pratiquement statique jusqu'à la fin de l'expérimentation. Nos résultats confirment que la présence de végétation améliore l'élimination du LAS, avec des systèmes de biomasse plus élevés associés à des taux d'élimination du LAS plus élevés <sup>[12]</sup>. L'accroissement du réseau racinaire et des rhizomes des jeunes plantes crée les meilleures conditions de dégradation biologique et d'assimilation végétale de la matière active anionique <sup>[13,14]</sup>.



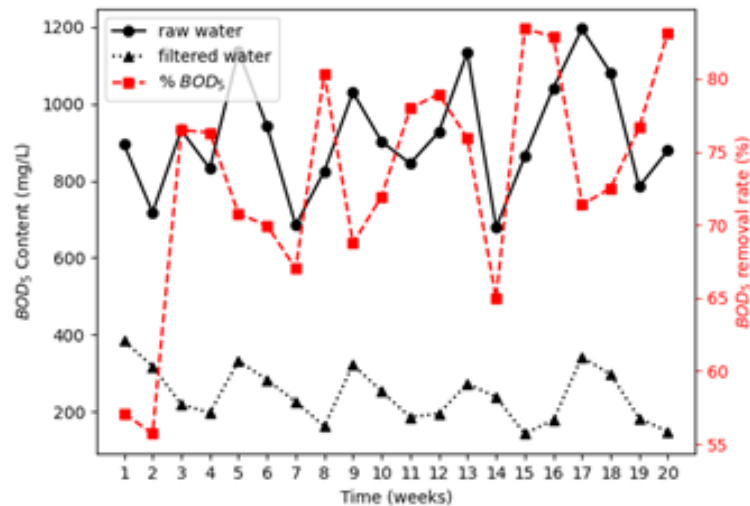
**Figure 5 :** Evolution de teneur et taux d'élimination des tensioactifs anioniques pendant le fonctionnement du système planté.

### 3.2.5. Elimination de la Matière Organique

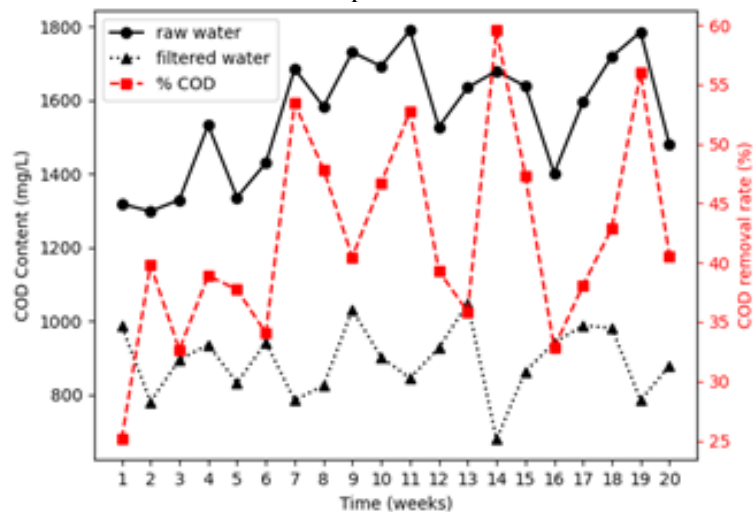
A cours de la période de fonctionnement du système combiné planté, les teneurs en DBO<sub>5</sub> et de DCO de l'eau brute connaissent de nombreuses fluctuations. C'est aussi le cas de l'eau filtrée qui subit une alternance de baisses et de hausses de teneur en matière organique. Les concentrations de ces composés à la sortie du système varient entre 143 et 384 mg/L pour la DBO<sub>5</sub> et, entre 679 et 1048 mg/L pour la DCO. On a observé que le taux d'élimination de la DBO<sub>5</sub> augmente au cours des 4 premières semaines d'exploitation du système planté, puis diminue brusquement à la cinquième avant de remonter à nouveau. Il y a une alternance de hausse et de baisse de performances du système de traitement qui est liée à la variation de teneur en DBO<sub>5</sub> dans l'effluent-affluent. Le taux d'élimination moyen de DBO<sub>5</sub> est d'environ 56 %. L'élimination de la DBO<sub>5</sub> par le système planté est due aux processus de dégradation microbienne aérobie et de sédimentation <sup>[15]</sup>. Les composés organiques solubles sont éliminés par la croissance microbienne sur les surfaces des matériaux filtrants et attachée aux racines et rhizomes des plantes. La matière organique des eaux usées contient suffisamment de carbone qui est consommé par un large gamme de micro-organismes comme source d'énergie.

Les teneurs en DCO de l'eau brute et de l'eau traitée sont représentées par la Figure 8. Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> des eaux résiduaires affluentes vers le système combiné planté variait de 1,5 à 2 ; ce qui

indique que les eaux brutes sont facilement biodégradables. On a observé sur la figure que la teneur en DCO des eaux résiduaires diminue après le passage à travers le système planté de macrophytes. La différence entre la DCO brute et la DCO après filtration est essentiellement constituée de matières en suspension (SST). A la sortie du système, la DCO varie entre 679 et 1048 mg/L, soit une valeur moyenne de 893 mg/L. Ceci correspond à un taux d'élimination qui oscille entre 25 et 60 %, soit en moyenne 42 %, malgré la forte concentration de DCO brute. Ce résultat montre que le système de filtres plantés expérimenté est bien oxygéné. Les milieux oxygénés permettent aux bactéries aérobies de proliférer et d'assurer en conséquence une meilleure minéralisation ou oxydation de la matière organique <sup>[16]</sup>. Il est démontré que les systèmes plantés à écoulement horizontal et vertical peuvent éliminer plus de 90% de la charge organique, en plus de l'azote et du phosphore total avec plusieurs étapes de traitement.



**Figure 7 :** Evolution des teneurs et taux d'élimination en  $DBO_5$  pendant le fonctionnement du système planté



**Figure 8 :** Evolution des teneurs et taux d'élimination en DCO pendant le fonctionnement du système planté

L'analyse expérimentale de l'eau après filtration par le système combiné planté de macrophytes a été réalisée et ce système s'est avéré avoir une efficacité d'élimination moyenne de 76 % de  $DBO_5$  et 42% de DCO en un temps de fonctionnement de 20 semaines, comme le montre les figures 7 et 8. Une étude antérieure a montré que le système planté de macrophytes est assez efficace contre la matière organique ( $DBO_5$  et DCO) avec des rendements d'élimination moyens de 78 % pour un système pilote de  $0,57 \text{ m}^2$ . Dans le processus d'élimination de matière organique par des phénomènes biologiques de dégradation

et de décomposition associés à la flore bactérienne, il y a une intervention des phénomènes physiques de sédimentation et de filtration de la matière organique <sup>[15,16]</sup>.

#### 4. Conclusion

La présente étude a été réalisée dans le but de tester le système combiné de deux filtres plantés de macrophytes émergés à écoulement intermittent dans l'épuration des eaux résiduaires industrielle de type savonnerie. L'analyse chimique et physico-chimique des eaux résiduaires étudiées montre qu'il s'agit d'un effluent très alcalin ( $\text{pH} = 9,4 \pm 1,7$ ) et chargé en matières organiques de faible biodégradabilité (rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  d'environ 0,52). Les effluents de la savonnerie contiennent aussi divers contaminants tels que les particules solides, composés phosphorés, composés azotés, matières grasses et les substances tensioactives anioniques dont leurs teneurs sont toutes aussi importantes.

La performance du système combiné de deux filtres plantés de macrophytes à écoulement intermittent a été étudiée. Et il ressort que ce système fournit des eaux épurées avec des teneurs réduites en contaminants par rapport à celles des eaux usées brutes. A la sortie du dispositif expérimental, le pH a baissé de trois unités et les contaminants sont enlevés de l'eau brute. Une clarification presque totale de l'eau usée a été obtenue (95%).

Une nitrification presque complète a été obtenue par le système combiné qui a développé des conditions d'anaérobiose et d'aérobiose alternées pour la nitrification et la dénitrification des effluents. Ceci a permis d'obtenir des éliminations élevées d'azote ammoniacal (75%) et nitreux (69%). Le système combiné a aussi conduit à une élimination efficace des composés phosphorés (56%) et des substances tensioactives anioniques (81%) contenus dans les eaux résiduaires. On a observé une élimination importante de la matière organique sous forme de  $\text{DBO}_5$  (76%) et de  $\text{DCO}$  (42%). La fraction éliminée de la matière organique est transformée en nutriments pour les végétaux utilisés dans le système.

Il est suggéré au système planté de macrophytes une durée de fonctionnement assez longue afin d'éliminer la quasi-totalité des polluants. En outre, plus le système fonctionne longtemps, mieux les plantes occupent de l'espace et constituent une biomasse végétale importante dont le devenir à long terme n'a pas été étudié. Le système planté de macrophytes qui combine un filtre à écoulement vertical et un filtre à écoulement horizontal, peut être considérée comme une alternative durable au traitement conventionnel des eaux résiduaires de type savonnerie, permettant ainsi une réutilisation.

#### Références bibliographiques

- [1]. Dhote, J., Ingole, S.P., 2012. Review on Waste Water Treatment Technologies. *Int. J. Eng. Res. Technol.* 1, 1–10.
- [2]. Vymazal, J., 2014. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecol. Eng.*
- [3]. Yalcuk, A., Ugurlu, A., 2009. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresour. Technol.* 100, 2521–2526.
- [4]. Wu, T., Sansalone, J., 2013. Phosphorus equilibrium. II: Comparing filter media, models, and leaching. *J. Environ. Eng. (United States)* 139, 1325–1335.
- [5]. Kadlec, R.H., Wallace, S., 2008. *Treatment Wetlands*, Treatment Wetlands.
- [6]. Rasha Al-Saedi, Keith Smettem, Kadambot H.M. Siddique (2018). Nitrogen removal efficiencies and pathways from unsaturated and saturated zones in a laboratory-scale vertical flow constructed wetland. *Journal of Environmental Management* 228 : 466-474.
- [7]. Xuelan Liu, Yan Zhang, Xinhua Li, Chunyan Fu, Tianhong Shi, Peipei Yan (2018). Effects of influent nitrogen loads on nitrogen and COD removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands during different growth periods of *Phragmites australis*. *Science of The Total Environment* 635 : 1360-1366.
- [8]. Bae, W., Baek, S., Chung, J., Lee, Y., 2001. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation* 12, 359–366.
- [9]. Hui Zhu, Baixing Yan, Yingying Xu, Jiunian Guan, Shuyuan Liu (2014). Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C/N ratios. *Ecological Engineering* 63 : 58-63.
- [10]. Comeau, Y., Brisson, J., Réville, J.P., Forget, C., Drizo, A., 2001. Phosphorus removal from trout farm effluents by constructed wetlands, in: *Water Science and Technology*. pp. 55–60.
- [11]. Jan Šíma, Michal Havelka, Veronika Holcová (2009). Removal of anionic surfactants from wastewater using a constructed wetland. *Chemistry & biodiversity* 6 (9) : 1350-1363.

- [12]. Choudhary, A.K., Kumar, S., Sharma, C., 2011. Constructed wetlands : an approach for wastewater treatment. *Elixir Pollut* 37(37): 3666–3672.
- [13]. Rhian Thomas, Rachel Gough, Christopher Freeman (2017). Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) removal in constructed wetlands: The role of plants in the treatment of a typical pharmaceutical and personal care product. *Ecological Engineering* 106 (A) : 415-422.
- [14]. Ramprasad, C., Philip, L., 2016. Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater. *Chem. Eng. J.* 284, 458–468.
- [15]. Rashmi Verma and Surindra Suthar (2018). Performance assessment of horizontal and vertical surface flow constructed wetland system in wastewater treatment using multivariate principal component analysis. *Ecological Engineering* 116 : 121-126.
- [16]. Arun Kumar Thalla, C. P. Devatha, K. Anagh & Elsa Sony (2019). Performance evaluation of horizontal and vertical flow constructed wetlands as tertiary treatment option for secondary effluents. *Applied Water Science* 9 (147).

# Élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrode pour l'analyse de polluants organiques

SORO Ségnéninhinténin Bakary \*<sup>1,2</sup>, GAULY Legré Paul<sup>1,2</sup>, N'DRI Seiny Roger<sup>2</sup>, SANOU Ali<sup>2,3</sup>, COULIBALY Mariame<sup>2</sup>, TROKOUREY Albert<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Félix Houphouët Boigny, UFR-SSMT, Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Ecole Normale Supérieure, Département des Sciences et Technologies, Laboratoire Des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, Groupe de Recherche en Electrochimie (G.R.E), 08 BP 10 Abidjan 08 Abidjan Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèses de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire  
[sorobakary@gmail.com](mailto:sorobakary@gmail.com)

La recherche de moyens d'analyse performants pour la détection des polluants est en constante évolution. Les méthodes spectrales d'analyses sont actuellement utilisées pour détecter et quantifier les polluants. Malgré leurs avantages, elles restent trop coûteuses pour nos pays et nécessitent un processus de prétraitement laborieux. Ainsi, une grande variété de composés inorganiques peut être utilisée comme modificateur pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de la technique d'analyse électrochimique. Le but de cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'une nouvelle électrode composite argile-carbone en vue de la détection de polluants organiques. L'analyse DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre. Un potentiostat a été utilisé pour caractériser notre électrode. Les électrodes de travail sont les électrodes à pâte de carbone nue et modifiées par des argiles. Ces électrodes ont été caractérisées par la voltamétrie cyclique. La densité et la porosité de l'argile sont respectivement 2 et 48,72. La structure principale détectée dans notre argile est la kaolinite. Le coefficient de diffusion de notre électrode est de  $6,06 \cdot 10^{-2}$ . L'électrode composite est trois fois sensible que l'électrode à pâte de carbone nue. Cette nouvelle électrode argile-carbone sera utilisée pour détecter les pesticides dans les denrées.

**Mots clés** : Élaboration, caractérisation, matériau, électrode

## Development and characterization of a new electrode material for the analysis of organic pollutants

The search for efficient analytical methods for the detection of pollutants is constantly evolving. Spectral methods of analysis are currently used to detect and quantify pollutants. Despite their advantages, they remain too expensive for our countries and require a laborious pretreatment process. Thus, a wide variety of inorganic compounds can be used as modifiers to improve the sensitivity and selectivity of the electrochemical analysis technique]. The aim of this study is the development and characterization of a novel clay-carbon composite electrode for the detection of organic pollutants. The XRD analysis was performed using a diffractometer. A potentiostat was used to characterize our electrode. The working electrodes are the bare carbon paste and clay modified electrodes. These electrodes were characterized by cyclic voltametry. The density and porosity of the clay are 2 and 48.72 respectively. The main structure detected in our clay is kaolinite. The diffusion coefficient of our electrode is  $6.06 \cdot 10^{-2}$ . The composite electrode is three times more sensitive than the bare carbon paste electrode. This new clay-carbon electrode will be used to detect pesticides in foodstuffs.

**Key words** : Elaboration, characterization, material, electrode.

### 1 Introduction

L'argile est connue et utilisée par les humains depuis l'Antiquité et est devenue indispensable à la vie moderne. Le terme argile dérive des mots « Argilla » en latin qui désigne terre de potier et « Argilos » qui signifie blanc en grec. Les argiles constituent une matière première pluridisciplinaire. Sa définition est fonction de ses propriétés et son utilisation. Ainsi, les pédologues utilisent généralement une granulométrie  $< 4 \mu\text{m}$  (en diamètre sphérique.) pour la distinction des argiles, alors que les géologues considèrent  $< 2 \mu\text{m}$  et les chimistes seulement  $< 1 \mu\text{m}$  [1]. Elles proviennent de l'altération, dégradation physique, chimique ou biologiques des roches mères. Les roches argileuses ont une composition matérielle complexe comprenant un mélange de minéraux argileux et non argileux. Pour différencier les argiles des sols, l'AIPEA met en avant la plasticité comme caractéristique la plus distinctive des argiles.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $2\mu\text{m}$ ) qui représentent les phases minérales pures.

Les travaux d'exploration entrepris par la Société pour le Développement Minier de la Côte d'Ivoire (SODEMI) ont relevé que notre pays dispose de nombreux sites argileux [2].

Depuis 1994, des efforts considérables ont été faits pour mettre à jour les connaissances sur plusieurs aspects et caractéristiques de différents sites argileux. Ainsi au cours des dernières années, les argiles naturelles ivoiriennes ont été considérées pour une large part nombre d'applications en relation avec leurs propriétés physico-chimiques particulières. La biodégradabilité des bioplastiques renforcés par l'argile a été significativement améliorée grâce à la prolifération bactérienne [3]. Les argiles gonflantes contiennent une quantité suffisante d'oxydes de fer qui permet de les valoriser dans les céramiques, notamment dans les briques de terre comprimée [4]. Du fait de leur composition minéralogique des argiles, peuvent être utilisés effectivement comme anti diarrhéique, laxatif, comme protecteur dermatologique et gastro-intestinal [5]. Les minéraux argileux sont utilisés à des fins thérapeutiques possèdent une activité antibactérienne [6]. L'utilisation des argiles prend une importance particulière du fait des résultats obtenus en chimie des matériaux inorganiques mais dans les domaines de l'électroanalyse elles restent inexploitable en Côte d'Ivoire.

Les électrodes a pate de carbone sont largement applicables à la fois en électrochimie études et électroanalyses grâce à leur bruit de fond très faible courant par rapport aux électrodes en graphite solide ou en métal noble faible coût, possibilité d'incorporer différentes substances au cours de la préparation de la pâte (résultant en la pâte de carbone dite modifiée électrodes) [7]. Les électrodes modifiées a l'argile ont été largement étudiés, en raison de leurs propriétés chimiques, physiques et les caractéristiques structurales (c'est-à-dire la forme, la taille et les sélectivités de charge, les stabilités physiques et chimiques, la capacité élevée d'échange d'ions et caractère hydrophile) qui les rendent d'un grand intérêt pour la conception de systèmes électroanalytiques. Dans notre travail des électrodes composite de pate de carbone et d'argile seront utilisées et nous étudierons leurs caractéristiques afin d'optimiser leurs performances dans une solution de Ferri ferrocyanure de potassium.

## 2. Matériel et méthodes

Tous les produits chimiques utilisés sont de pureté analytique l'huile de paraffine de DP-PHARMA ; de perchlorate de potassium et le Ferri/ferrocyanure (potassium hexacyanoferrate (II) de trihydraté  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), le sulfate de Sodium, chlorure de potassium et sont de Sharlaur. Toutes les pesées sont réalisées avec une balance Sartorius. Une argile prélevée a Agban (Bingerville) a été utilisée dans notre travail.

L'analyse DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre GBC,EMMA de poudre à rayons X avec une anode Cu ( $\lambda = 0,154178 \text{ nm}$ ). Un analyseur à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et un microscope électronique à balayage (MEB) Hirox, SH 4000 M avec un détecteur Bruker, X Flash 6 /30 ont été utilisés pour l'analyse morphologique des échantillons l'argile.

L'électrode de travail utilisée est de la poudre de graphite mélangée à quelques gouttes d'huile de paraffine. Le mélange est pilé dans un mortier à l'aide d'un pilon pour avoir une pâte homogène. La pâte mixée est mise dans le corps de l'électrode en verre de 10 cm. La pâte est remplacée après chaque mesure. Pour nos différentes analyses, une configuration standard à trois électrodes a été utilisée, consistant en une électrode de travail argile pate de carbone de diamètre 3mm et de surface ( $0,071 \text{ cm}^2$ ), une électrode de platine comme contre-électrode et enfin une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{saturé}}$  comme électrode de référence

L'appareillage expérimental utilisé pour déterminer les performances de l'électrode à pâte de carbone nue ou modifiée est un ensemble de potentiostat (palmSens) développé par palm 3 Instrument BV couplée à un logiciel (pstrace 1.4.0) qui permet le tracé automatique des courbes de polarisation. L'appareil est piloté par ordinateur. La méthode électrochimique utilisée est la voltamétrie cyclique

## 3. Résultats et discussions

### 3.1 Caractérisation physique

#### 3.1.1 Granulométrie et la porosité

Comme beaucoup de systèmes naturels argileux est un mélange de particules aux propriétés de surface différentes. L'argile, au sens granulométrique contient généralement un mélange d'argiles du

sables et de limons. La teneur en argile granulométrique (fraction < 2µm ) est de 57,667 pour Agban. Le matériaux étudié est argilo sablolimoneux pour Agban . La densité de l'argile d'Agban est 2 . Elle est due alors à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. La porosité est généralement considérée comme un paramètre principal contrôlant les propriétés de diffusion de l'eau et des solutés dans les milieux argileux.

### 3.1.2 Diffraction aux rayons x

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'argile (XRD) de l' argile est montrésur la figure 1.L'analyse spectrale indique qu'elles sont composées de Quartz( $\text{SiO}_2$ ), Calcite( $\text{CaCO}_3$ ), Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),Illite[( $\text{K},\text{H}_3\text{O}$ ) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ].

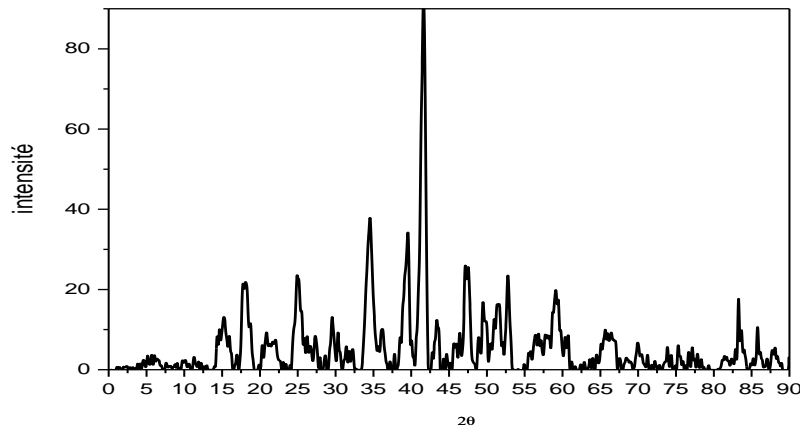


Figure 1 : Diagrammes DRX de l'échantillon.

### 3.1.3 Microscopie électronique a balayage

Elles sont constituées d'atome de silicium et d'aluminium reliés entre eux par des atomes d'oxygène, dans une géométrie respectivement tétraédrique pour le silicium et octaédrique pour l'aluminium. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des Kaolinites mal cristallisées que pour des Illites comme l'a observé Konan [8].

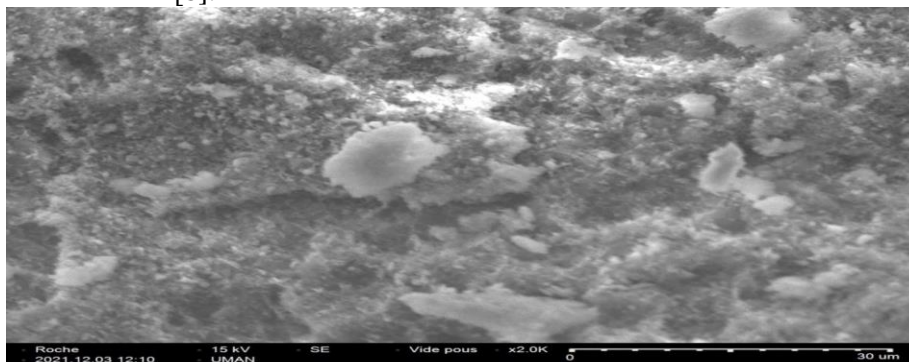


Figure2: Observations au microscope électronique à balayage de l'argile brute

### 3.1.3 Composition chimique

La figure 3 représente les éléments chimiques contenus dans les argiles (Si, Al, Ti, Fe, K, Mg, Na, O, Ca, C), le carbone proviennent de la grille support de l'échantillon. Cette technique permet d'avoir des informations sur la composition chimique d'un point ou d'une zone d'intérêt.

Les analyses semi-quantitatives par EDX de l'échantillon pour la détermination de la composition chimique de l'argile analysée. La forte présence de silicium est due principalement à la présence majoritaire du Quartz dans l'échantillon étudié

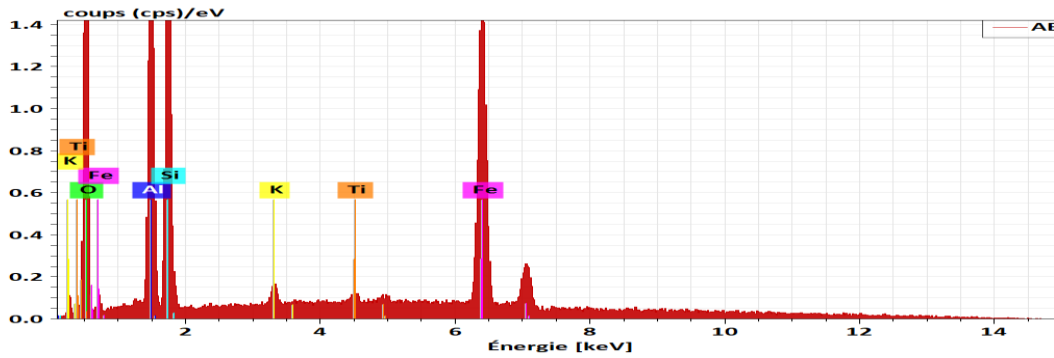


Figure 3: Spectre de dispersion en énergie (EDX) de l'argile brute.

### 3.2. Caractérisation électrochimique

#### 3.2.1 Electrode à pâte d'argile

La figure 5 présente le comportement électrochimique de 1 mM du couple redox ferri/ferrocyanure à pH = 7 sur une électrode à base d'argile d'Agban. Le voltamogramme est en forme des petits anneaux. Le matériau à pâte d'argile ne peut pas être utilisé seul comme matériau d'électrode en électrochimie. Les argiles sont donc des matériaux inactifs

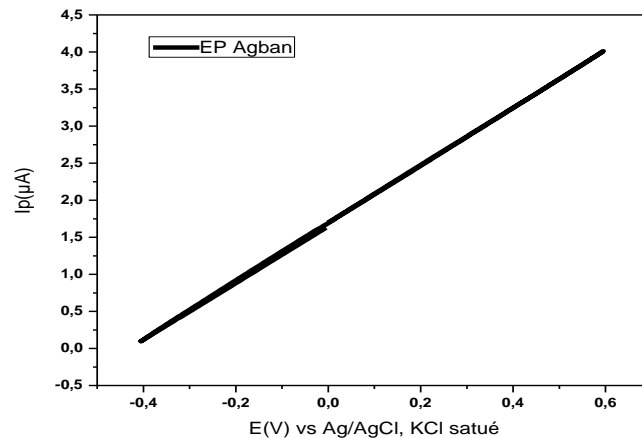


Figure 4 : Voltamétrie cyclique du couple ferri/ferrocyanure de concentration 1mM sur une électrode à pâte d'argile à pH = 7, vitesse de balayage de 20 mV/s.

#### 3.2.2 Effet de la quantité d'argile

La figure 5 présente l'évolution des différents pics anodiques en fonction de la quantité d'argile. Elle montre les intensités des pics en fonction de la quantité d'argile dans le mélange de la pâte de carbone. L'étude a porté sur différents rapports ( 3 %, 5 % ,7% 10%, 15% , 20%) du mélange argile pâte de carbone. Ce paramètre affecte les réponses voltampérométriques ainsi que les propriétés du capteur. Ainsi, différentes quantités d'argile ont été utilisées pour préparer pâtes de carbone modifiées . Les pics de courant anodiques ont été obtenu maximum de 5% pour Agban comme observé à partir de la figure 5.



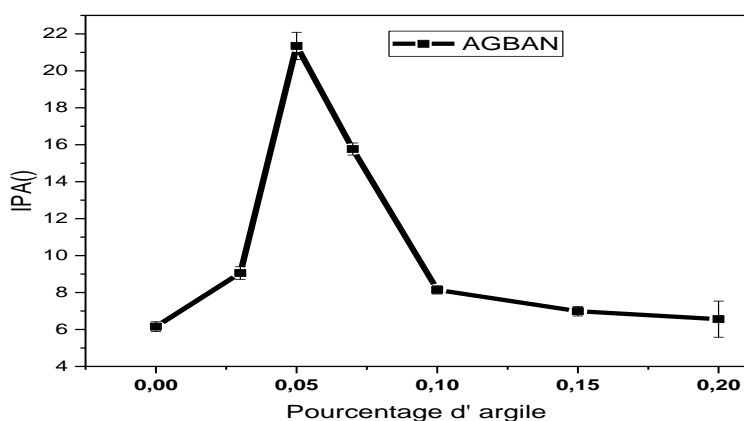


Figure 5: Evolution des pics de courants anodiques en fonction de la quantité d'argile ajoutées carbone modifiée EPCM

### 3.2.3 Etudes comparatives des paramètres électrochimiques des électrodes à pâte de carbone modifiée EPCM

La **figure 6** présente le comportement électrochimique de 1mM du couple .Les paramètres électrochimiques (séparation pic à pic ( $\Delta E_p$ ) les courants de pic anodique ( $i_{pa}$ ) et cathodique ( $i_{pc}$ ), le rapport des courants de pic cathodique et anodique ( $|I_a/I_c|$ ) obtenus à partir des résultats présentés dans la Figure 6 sont indiqués dans le Tableau 1. Il présente une réponse électrochimique "sensible à la surface" et subit une réaction d'oxydoréduction réversible à un électron . Le rapport  $I_a/I_c$  enregistré à l'électrode préparées avec des argiles est supérieur à l'unité en raison du faible courant cathodique indiquant une faible rétention du  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  formé à la surface de l'électrode [9].

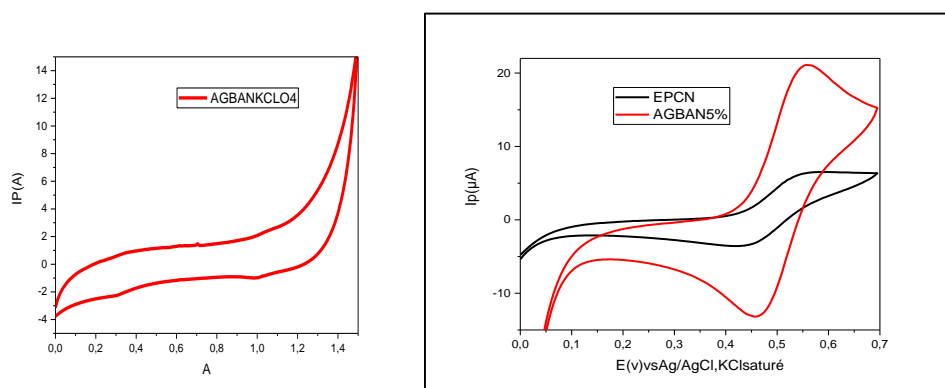


Figure 6: Voltamétrie cyclique de l'EPCM 1mM dans le KClO4 a et couple ferri/ferrocyanure de concentration 1mM sur une électrode à pâte de carbone nue et modifiée par l'argile d' AGBAN à pH = 7, vitesse de balayage de 20 mV/s

**Tableau 2:** Pic anodique ( $I_{pa}$ ) et cathodique ( $|I_{pc}|$ ), le rapport des courants de pic cathodique et anodique ( $|I_{pa}/I_{pc}|$ )  $E_{pc}(V)$ ,  $E_{pa}(V)$  et  $\Delta E_p$

	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$\Delta E_p(V)$	$I_{pc}(\mu A)$	$I_{pa}(\mu A)$	$ I_{pc}(\mu A) $	$ I_{pa}/I_{pc} $	$ I_{pa}/I_{paEPCN} $
<b>EPCM</b>	0,46	0,56	0,1	6,37	21,03	13,22	1,59	3,30

### 3.2. 5 Influence de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes cycliques de la **figure7** ont été obtenus pour une électrode en pâte de carbone modifiée avec les différentes argiles contenant 1 mM  $[Fe(CN)_6]^{3/4}$  d'électrolyte d'oxydoréduction à différents de balayage compris entre 10 et 150mV/s. Les courants de pics anodique et cathodique augmentent avec la vitesse de balayage. L'allure de cette représentation graphique  $I_{pa} = f(v^{1/2})$  est semblable à celle obtenue dans le cas d'un mécanisme électrochimique [10]. Le processus étant réversible, l'on peut utiliser l'équation donnant la valeur du courant de pic en ampère  $I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C V^{1/2}$  pour déterminer le coefficient le coefficient de diffusion. où: A ( $cm^2$ ) est l'aire de la surface de l'électrode de travail; C ( $mol/cm^3$ ) est la concentration de l'espèce au sein de l'électrolyte;  $D_R$  ( $cm^2/s$ ) est le coefficient de diffusion de l'espèce au sein de l'électrolyte, V (V/s) est la vitesse de balayage en potentiel; n est le nombre d'électron échangé lors de la réaction;  $i_P$  (A) est le courant de pic;

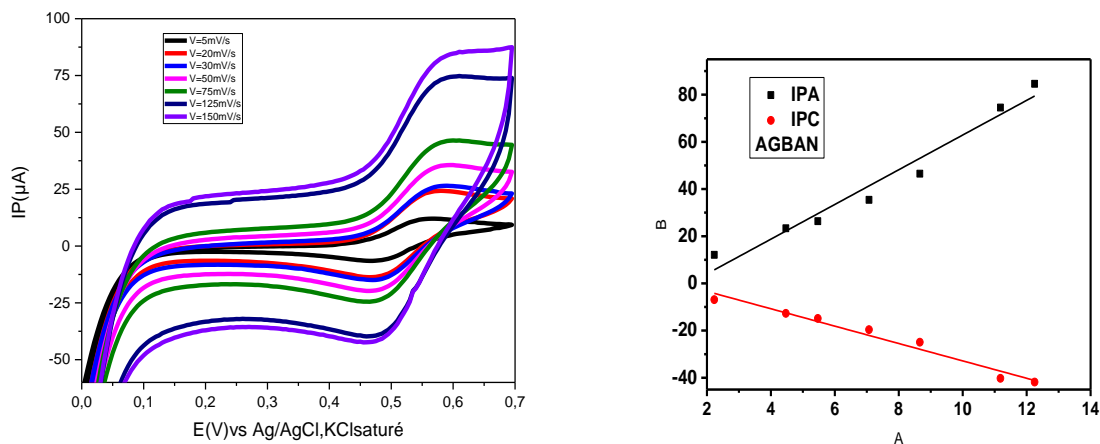


Figure 12 Evolution des courants de pic anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

**Tableau3** Pente, Ordonnée à l'origine,  $R^2$  Coefficient de diffusion. des électrodes développées

Pente ( $\mu A/mol. L^{-1}$ )	Ordonnée à l'origine ( $\mu A$ )	$R^2$	Coefficient de diffusion
$7,35521 \pm 0,64916$	$-10,66629 \pm 5,23321$	0,95501	$6,062 \cdot 10^{-2}$
$-3,68313 \pm 0,29203$	$3,98215 \pm 2,35422$	0,96343	

## 4 Conclusion

L'argile utilisée est très riche en kaolinites. Les électrodes composites de pâte de carbone et d'argile préparées présentent des propriétés métalliques dans le Ferri ferrocyanure de potassium. La sensibilité de la réponse électrochimique se trouve être affectée par la proportion de argile ; Une nouvelle électrode modifiée fabriquée à partir de trois argile, incorporé dans une pâte de carbone, a montré une bonne activité électrochimique Ces électrodes sont très sensible en milieu perchlorate de potassium par

rapport à l'électrode a pate de carbone nue. Les différentes techniques impliquées dans cette étude permettent le calcul du coefficient de diffusion D.

## 5. Bibliographie

- [1] Guggenheim S. & Martin R.T., 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay Clay Miner.* 43 (2), 255–256.
- [2] Konan K. L., Sei J., Soro N.S., Oyetola S., Gaillard J-M, Bonnet J.P. & Kra G. 2006 caractérisation de matériaux argileux du site d'Azaguie-Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 21 ; 35-43
- [3] Meite N., Konan L.K., Tognonvi M.T, Doubi B.I.H.G., Gomina M. & Oyetola S., Properties of hydric and biodegradability of cassava starch-based bioplastics reinforced with thermally modified kaolin, *Carbohydrate Polymers* (2020),
- [4] Kouakou L. , Kouamé A. , Doubi B. , Méité N. , Kangah J. , Zokou E. , Konan, L. et Andji-Yapi Y. 2022 Caractérisation de deux matières premières argileuses de Côte d'Ivoire en vue de les valoriser en éco-construction. *Journal de caractérisation et d'ingénierie des minéraux et des matériaux* , 10 , 198-208.
- [5] Kouakou L.P. M.-S., Yao A.-Y. J. & Coulibaly Y. Mineralogy, geochemistry of clay raw material from Ivory Coast (West Africa) used as pharmaceutical products *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* (2012) 034 ; 38- 44
- [6] Kouakou L. P. M.-S. , Yao A.-Y. J., COULIBALY-K. J. & Coulibaly K.E. argiles utilisées dans la curation de diverses affections en Côte d'Ivoire : étude de l'effet antibactérien *rev. ivoir. sci. technol.*, 24 (2014) 84 - 92
- [7] Edson N. & Aldo J.G. Z., 2008 Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization *Electrochimica Acta* 54 582–589
- Composite
- [8] Konan K. L, Soro J., J.Y.Y. Andji, S. Oyetola S., G.Kra, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 30(2010) 29
- [9] P.S. Ganesh, B.E.K. Swamy Poly (Patton and Reeder's) modified carbon paste electrode sensor for folic acid *J. Biosens. Bioelectron.*, 7 (2016)
- [10] Š. Csáki, J. Ondruška, V. Trnovcová, I. Štubňa, P. Dobroň, Vozár, L., Temperature dependence of the AC conductivity of illitic clay. *Appl. Clay Sci.* 157 2018. 19–23

# Test de gonflement et détermination du taux de glucide sur huit variétés de sorgho utilisées pour la préparation de la bière locale à base du sorgho.

Kokou Agbékonyi AGBODAN\*, Kwami Lumo AWAGA, Eyawèdéou YELEGUE, Koffi JONDO  
*Laboratoire de Génie des Procédés et Ressources Naturelles (LAGEPREN)*  
*Département de Chimie, Université de Lomé, 01BP 1515 Lomé 01, Lomé Togo*

\*Auteur correspondant ; E-mail : [akatalogo@gmail.com](mailto:akatalogo@gmail.com)

## Résumé

La qualité des bières à base du sorgho « Tchoukoutou » dépend non seulement des procédés de préparation mais aussi de la fermentation. Dans cette étude, l'impact de la matière première est étudié. Les objectifs sont la sélection des bonnes matières premières ; La vérification par des tests physico-chimiques de la qualité du produit. Des expériences sont réalisées sur différentes variétés de sorgho offertes par l'ITRA Dapaong et Kara par l'intermédiaire de l'ITRA Lomé. Les travaux ont porté sur le test de gonflement et la détermination du taux de glucides dans les grains de sorgho. Le test de gonflement a été réalisé par trempage des grains de quatre variétés de sorgho (*Jerry*, *sorvato1*, *sorvato28* et *kadag*) afin de déterminer le pouvoir d'absorption de l'eau de ces variétés. La détermination du taux de glucide a été réalisée sur 8 variétés (*kadag*, *sorvato1,4*, *6*, *8*, *9*, *11* et *28*) par la méthode de Dubois. Des résultats obtenus, il ressort que la masse d'eau absorbée par *sorvato28* est plus élevée (1,16g) que celle de *Jerry* (1,14g) suivi de *Kadag* (0,9g) et *sorvato1* (0,8g). La concentration en glucides décroît dans l'ordre suivant : *Sorvato1* (0,140g/L), *Kadag* (0,099g/L), *Sorvato11* (0,093g/L), *Sorvato4* (0,091g/L), *Sorvato8* (0,089g/L), *Sorvato9* (0,087g/L), *Sorvato6* (0,087g/L) et *Sorvato28* (0,083g/L). Le taux de glucide est un paramètre important qui influence le taux d'alcool dans le tchoukoutou. Toutefois, d'autres travaux sont nécessaires pour évaluer l'influence du taux de sucre sur la qualité du produit.

**Mots clés** : Tchoukoutou, sorgho, taux de glucide, paramètres physico chimiques.

## Introduction

La transformation des céréales fait partie intégrante de l'artisanat alimentaire en Afrique et en particulier au Togo. Le sorgho fait partie des céréales les plus utilisées pour la préparation de plusieurs aliments tels que la bouillie les pâtes et les boissons alcoolisées et non alcoolisées (Dicko MH et al, 2006). Une grande partie de ces sorghos est utilisée pour la préparation de la bière locale en Afrique de l'ouest : dolo (Mali, Burkina Faso), tchapalo (Niger, Togo, Benin, Cote d'Ivoire), bouroukou, pito (Niger Ghana). Le nombre élevé de ces variétés et le manque d'informations sur elles peuvent influencer négativement la qualité et la stabilité de cette boisson. Particulièrement, peu d'informations sur le pourcentage en sucres, le test de gonflement sont disponibles sur les variétés les plus adaptées à la production de la bière. C'est dans ce cadre que cette présente étude titrée : « Test de gonflement et détermination du taux de glucide sur huit variétés de sorgho utilisées pour la préparation de la bière locale à base du sorgho » est initiée.

## Matériel et méthodes

### 1-1 Matériel végétal

Les tests sont réalisés sur les graines de sorgho dont certaines variétés sont payées à Dapaong et les autres mises à disposition par ITRA-KARA. Les variétés payées à Dapaong sont vulgarisées tandis que celles reçues à ITRA ne le sont pas encore.

Les variétés payées à Dapaong sont : *Sorvato1*, *Sorvato28*, *Kadag*, *Jerry* ;

Les variétés reçues à ITRA sont : *Sorvato4* ; *Sorvato8* ; *Sorvato9* ; *Sorvato11* ;

### 1-1-1 Préparation des échantillons

Les graines de sorgho sont écrasées à l'aide d'un Moulinex. A 0,5g de poudre de sorgho contenu dans un bécher, 20mL de solution d'acide sulfurique à 0,5M sont ajoutés puis, le bécher est placé dans une étuve à 105°C. Après 3heures, le bécher est sorti de l'étuve, et le contenu est versé dans une fiole jaugée de 500mL ; le volume est ajusté avec de l'eau distillée puis la solution obtenue est filtrée. Une dilution de 1/3 à partir du filtrat est faite en prélevant 2mL du filtrat au quel sont ajoutés 4mL d'eau distillée.

Dans un tube à essais, 0,5mL de la solution diluée est prélevé puis 2,5mL de la solution d'acide sulfurique concentré à 96% sont ajoutés suivi de 0,5mL de phénol à 5% (on réalise 3 essais). Le mélange est agité au vortex puis les tubes à essais sont maintenus à l'étuve à 90°C. Après 10min, les tubes à essais sont retirés de l'étuve et placés à l'obscurité pendant 30min. La densité optique est lue au spectromètre UV-Visible à une longueur d'onde de 490nm.

## 1-2 Méthodes

### 1-2-1 Test de gonflement

100 graines par variété de sorgho sont pesées pour déterminer la masse initiale (MI) de chaque échantillon puis trempées dans l'eau à la température du laboratoire. Après 24heures de trempage, ces graines sont égouttées, séchées puis pesées pour déterminer la masse finale (MF) de chaque échantillon après gonflement. La masse d'eau (ME) absorbée par chaque échantillon est déterminée par la relation suivante :

$$ME = MF - MI$$

La quantité d'eau consommée exprimée en pourcentage est déterminée par la relation :

$$\%Eau = \frac{ME}{MI} \times 100$$

### 1-2-2 Détermination du Taux de glucides dans les graines de sorgho.

#### Principe

Les sucres totaux sont déterminés selon la méthode de Dubois et al. (1956) dont le principe repose sur la réaction suivante : l'acide sulfurique concentré provoque à chaud, le départ de plusieurs molécules d'eau à partir des oses. Cette déshydratation s'accompagne de la formation d'un hydroxy-méthylfurfural (HMF) dans le cas d'hexane et d'un furfural dans le cas d'un pentose. Ces composés se condensent avec le phénol pour donner des complexes colorés (jaune-orange). L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration des oses. La densité optique est mesurée à 490 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### Protocole expérimental

##### Courbe d'étalonnage

Une solution mère de glucose de concentration 1g/L est préparée en dissolvant 0,1g de glucose dans une fiole jaugée de 100mL. Le volume est ajusté à 100mL avec de l'eau distillée puis la fiole est agitée pour homogénéiser. Des solutions diluées de concentrations 0,01g/L ; 0,02g/L ; 0,03g/L ; 0,04g/L ; 0,05g/L ; 0,06g/L ; 0,07g/L ; 0,08g/L ; 0,09g/L ; 0,1g/L et de volume 50mL sont préparées en prélevant quelques millilitres (proportionnellement à la solution fille à préparer) de la solution mère (1g/L) dans une fiole jaugée de 50mL. Le volume est ajusté avec de l'eau distillée jusqu'à 50 millilitres puis la fiole est agitée pour homogénéiser.

Des volumes de 0,5mL de chaque solution diluée sont prélevés dans des tubes à essais différents (3 essais pour chaque solution). 2,5ml d'acide sulfurique concentré à 96% puis 0,5mL de phénol à 5% sont ajoutés dans chaque tube à essais. Après agitation au vortex du mélange de chaque tube à essais, les tubes à essais sont maintenus dans un bain marie à 90°C pendant 10min, puis à l'obscurité pendant 30min. Enfin, les densités optiques (Absorbance) des solutions de chaque tube à essai sont lues au spectromètre UV-Visible à 490nm en prenant pour référence l'Acide Sulfurique concentré + phénol.

Les expériences sont faites sur huit (08) variétés de sorgho : Sorvato1, Sorvato28, Kadag, Jerry ; Sorvato4 ; Sorvato8 ; Sorvat9 ; Sorvato11 ;

## Résultats

### 2-1 Taux de glucose

Tableau 1 : Densités optiques des solutions de glucose

Cg/l	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
DO1	0,254	0,479	0,71	0,944	1,308	1,54	1,753	1,831	1,901	2,1
DO2	0,256	0,424	0,698	0,95	1,409	1,639	1,987	1,866	1,772	2,214
DO3	0,333	0,553	0,74	0,89	1,356	1,038	2,012	1,633	2,06	2,079
Moyenne	0,281 ±0,05	0,485 ±0,07	0,716 ±0,02	0,928 ±0,03	1,358 ±0,05	1,406 ±0,32	1,918 ±0,14	1,777 ±0,13	1,911 ±0,14	2,131 ±0,07

Equation de la courbe d'étalonnage :  $y = 20,64x + 0,0951$

$\begin{cases} x = \text{concentration} \\ y = \text{densité optique en g/L} \end{cases}$

Coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,9917$

#### Concentration et pourcentage en glucides

Les densités optiques correspondant aux solutions de chaque variété de sorgho sont dans le tableau suivant :

Tableau 2: Densités optiques des solutions des différentes variétés de sorgho

	DO	DO	DO	Moyenne
<b>Sorvato1</b>	<b>2,351</b>	<b>2,313</b>	<b>2,375</b>	<b>2,346 ± 0,031</b>
<b>Sorvato4</b>	<b>2,52</b>	<b>2,434</b>	<b>2,481</b>	<b>2,478 ± 0,043</b>
<b>Sorvato8</b>	<b>1,864</b>	<b>2,026</b>	<b>1,986</b>	<b>1,959 ± 0,084</b>
<b>Sorvato9</b>	<b>2,975</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2,992 ± 0,014</b>
<b>Sorvato11</b>	<b>2,243</b>	<b>2,298</b>	<b>2,137</b>	<b>2,226 ± 0,082</b>
<b>Sorvato28</b>	<b>2,483</b>	<b>2,425</b>	<b>2,469</b>	<b>2,459 ± 0,030</b>
<b>Kadag</b>	<b>2,986</b>	<b>2,886</b>	<b>2,982</b>	<b>2,951 ± 0,057</b>
<b>Jerry</b>	<b>2,887</b>	<b>2,86</b>	<b>3</b>	<b>2,916 ± 0,074</b>

Les concentrations en glucose des différentes variétés de sorgho sont déterminées à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage

$$y = 20,64x + 0,0951 \text{ alors : } x = \frac{y - 0,0951}{20,64} \text{ avec } \begin{cases} x = \text{concentration} \\ y = \text{densité optique} \end{cases}$$

Pour déterminer les pourcentages massiques, la masse de glucide contenue dans 0,5g de farine de sorgho pris au départ est d'abord calculée en faisant :

$$m = \text{concentration massique} \times \text{Volume}$$

Puisque la dilution de 1/3 a été faite,  $V = 1,5L$

Le pourcentage est enfin calculé en utilisant la formule :

$$P = \frac{m}{mt} \times 100 \text{ avec } m = \text{masse de glucide et } mt = \text{masse de farine de sorgho} = 0,5\text{g}$$

Les résultats obtenus sont dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Concentrations et pourcentage en glucide des différentes variétés de sorgho.

	Absorbance	Concentration en g/L	Pourcentage
<b>Sorvato1</b>	<b>2,346 ± 0,031</b>	<b>0,1091</b>	<b>32,73</b>
<b>Sorvato4</b>	<b>2,478 ± 0,043</b>	<b>0,1155</b>	<b>34,65</b>
<b>Sorvato8</b>	<b>1,959 ± 0,084</b>	<b>0,0903</b>	<b>27,09</b>
<b>Sorvato9</b>	<b>2,992 ± 0,014</b>	<b>0,1403</b>	<b>42,09</b>
<b>Sorvato11</b>	<b>2,226 ± 0,082</b>	<b>0,1032</b>	<b>30,96</b>
<b>Sorvato28</b>	<b>2,459 ± 0,030</b>	<b>0,1145</b>	<b>34,35</b>
<b>Kadag</b>	<b>2,951 ± 0,057</b>	<b>0,1384</b>	<b>41,52</b>
<b>Jerry</b>	<b>2,916 ± 0,074</b>	<b>0,1367</b>	<b>41,01</b>

## 2-2 Taux d'humidité

Tableau 4 : Masse initiale, masse finale, masse d'eau consommée et Humidité des grains après trempage par chaque variété de sorgho.

Echantillon	MI (en g)				MF (en g)				ME (en g)	%H
	MI <sub>1</sub>	MI <sub>2</sub>	MI <sub>3</sub>	Moy.	MF1	MF2	MF3	Moy.		
<b>Sorvato1</b>	2,22	2,24	2,16	2,21±0,04	3	3	2,98	2,99±0,01	<b>0,78</b>	<b>35,29</b>
<b>Sorvato28</b>	2,57	2,71	2,7	2,66±0,08	3,73	3,92	3,88	3,84±0,10	<b>1,18</b>	<b>44,36</b>
<b>Kadag</b>	2,38	2,24	2,32	2,31±0,07	3,42	3,34	3,29	3,35±0,07	<b>1,03</b>	<b>44,59</b>
<b>Jerry</b>	2,37	2,35	2,37	2,36±0,01	3,33	3,31	3,32	3,32±0,01	<b>0,96</b>	<b>40,67</b>

## Discussion

Le tableau 4 illustre le taux d'humidité des grains après trempage des différentes variétés utilisées lors des travaux. D'après ces résultats, la teneur en eau consommée par les différentes variétés varie de 35,29 à 44,59%. Ces résultats corroborent avec ceux obtenus par Tchuenbou en 2006. D'après ces résultats toutes les variétés utilisées seraient bonnes. Néanmoins selon les taux d'humidité obtenus les variétés suivantes : **Kadag, Sorvato28, Jerry et Sorvato1** ; dans l'ordre chronologique seraient meilleurs pour une bonne germination.

Le tableau 3 illustre le taux de glucides des différentes variétés de sorgho utilisées. D'après ces résultats, le taux de glucide est compris entre 27,09 et 42,09%. Dans la littérature, la quantité de glucide que contiennent les grains de sorgho a un pourcentage compris entre 60 et 65% avec une variation de 55 à 75% selon la variété (Chantreau, Cruz, Ratnadass, & Trouche, 2013). Les valeurs qui ressortent de cette étude sont relativement faibles. Cela peut être expliqué par les méthodes de détermination de ces glucides. En effet, dans la littérature, la méthode utilisée pour la détermination des glucides est indirecte par contre, celle utilisée dans lesdits travaux est directe. Cette différence peut être aussi due à la différence de variétés de Sorgho utilisé et aux conditions pédologiques.

Selon les taux de glucide obtenu les variétés suivantes : **Kadag, Sorvato9, Jerry**; seraient meilleurs pour la production du tchoukoutou.

## Conclusion

Les paramètres trouvés sont insuffisants pour déterminer avec certitude les variétés de sorgho appropriées pour la préparation d'un « tchoukoutou » standard et de bonne qualité. Néanmoins, les résultats de ces travaux nous ont permis de ressortir les variétés **Kadag, Jerry** qui pourraient être recommandées aux productrices de « Tchoukoutou ».

Le taux d'humidité des grains, le poids de 1000 grains et le trempage ont montré une bonne aptitude de toutes ces variétés au maltage. Selon les résultats du taux des glucides obtenus, les variétés tels que Kadag, Sorvato9, Jerry seraient meilleures pour la production du Tchoukoutou.

## Bibliographie

Chantereau, J., Cruz, J.-F., Ratnadass, A., & Trouche, G. (2013). *Le sorgho*. Gembloux: Presses agronomiques de Gembloux.

Desobgo, Z. S., Naponni, F., & Nso, E. (2013). Caractérisation des moûts et bières du sorgho Safari houblonnés avec *Vernonia amygdalina* et *Nauclea diderrichii*. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 83 - 91.

Dubois M., Mc Cowen L.K., Schotch T.J., Roben F.A. et Smith F., 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 360–356.

Dicko MH, G. H. (2006). Sorghum grain as human food in Africa : relevance of content of starch and amylase activities;. *African Journal of Biotechnology*(5(5)), 384-395.

Laurencia T. Songre-Ouattara, Roger Kabore, Jonas M. Kam, Charlotte Konkobo–Yameogo, Joachim Ouedraogo, Gilles Trouch ; 2016 : Quelles variétés de sorgho pour satisfaire les exigences des productrices de malt et de dolo au Burkina Faso ? *Journal Applied Biosciences*. **106** :10286 –10299

Tchuenbou Fidéline Laure. 2006. Maltage du mil et du sorgho : mise au point d'outils et méthodes et aptitude au maltage de quelques variétés du Burkina Faso et du Bénin. Montpellier : ENSIA, 118 p. Mémoire MSc : Génie agroalimentaire méditerranéen et tropical : Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires



# Nanoparticules fluorescentes de carbone (*Carbon dots*) : synthèse, caractérisation et essai d'application au dosage du 3-méthyl-4-nitrophénol en milieux aqueux

Ali Iname<sup>1</sup>, Yibor Fabrice R. Bako<sup>1,2</sup>, Amidou Tall<sup>1,3</sup>, Issa Tapsoba<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Environnementale et Bio-Organique (LCAEBiO), Université Joseph KI-ZERBO, UFR/SEA, Département de Chimie 03 BP 7021 Ouagadougou 03 Burkina Faso.

<sup>2</sup>Ecole Normale Supérieure, Koudougou, Burkina Faso

<sup>3</sup>Département de Chimie UFR/ST Université Thomas SANKARA, Ouagadougou, Burkina Faso

\*Auteur correspondant : [issa.tapsoba@gmail.com](mailto:issa.tapsoba@gmail.com)

## Résumé

Les Carbon dots sont une classe de nanoparticules luminescentes à base de carbone de taille inférieure à 10 nm. Depuis leur découverte, les *carbon dots* ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en chimie analytique et en médecine en raison de leurs multiples propriétés et applicabilités.

Le présent travail est une contribution à la synthèse de *Carbon dots* à partir de la biomasse à savoir la poudre des calices d'*Hibiscus sabdariffa* (*b*, *Cdots*). Ainsi, quatre types de *Carbon dots* ont été synthétisés : *b*, *Cdots* ; *b-N*, *Cdots* ; *b-S*, *Cdots* et *b-P*, *Cdots* par la méthode hydrothermale. La caractérisation de ces nanoparticules par la spectroscopie UV-visible ont permis de mettre en évidence la présence de la transition électronique  $\pi-\pi^*$  des carbones  $sp^2$ . En émission de fluorescence, les longueurs d'onde d'émission des *carbon dots* sont comprises entre 430 nm et 510 nm. Sous luminescence UV-vis ces *carbon dots* émettent tous le vert.

Par ailleurs, il ressort des résultats que l'ajout de différentes concentrations du 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP), un métabolite du fénitrothion, entraîne une extinction de la fluorescence des *b-P*, *Cdots*. Cette extinction montre que les *b-P*, *Cdots* pourraient être utilisés pour élaborer un capteur fluorimétrique pour détecter le 3-méthyl-4-nitrophénol en milieux aqueux.

**Mots clés** : Carbon dots, *Hibiscus sabdariffa*, 3-méthyl-4-nitrophénol, fluorimétrie

## Carbon dots: synthesis, characterization and application test for the determination of 3-methyl-4-nitrophenol in aqueous media

### Abstract

Carbon dots are a class of luminescent carbon-based nanoparticles smaller than 10 nm. Since their discovery, carbon dots have attracted the attention of many researchers in analytical chemistry and medicine because of their multiple properties and applications.

The present work is a contribution to the synthesis of carbon dots from biomass, namely *Hibiscus sabdariffa* calyx powder (*b*, *Cdots*). Thus, four types of carbon dots were synthesized: *b*, *Cdots*; *b-N*, *Cdots*; *b-S*, *Cdots* and *b-P*, *Cdots* by the hydrothermal method. The characterization of these nanoparticles by UV-visible spectroscopy revealed the presence of the  $\pi-\pi^*$  electronic transition of  $sp^2$  carbon. In fluorescence emission, the emission wavelengths of carbon dots are to between 430 nm and 450 nm. Under UV-vis luminescence these carbon dots all emit green.

Furthermore, the results show that the addition of different concentrations of 3-methyl-4-nitrophenol (MNP), a metabolite of fenitrothion, leads to a fluorescence quenching of *b-P*, *Cdots*. The observation of this quenching shows that *b-P*, *Cdots* could be used to develop a fluorometric sensor to detect 3-methyl-4-nitrophenol in aqueous media.

**Keywords** : Carbon dots, *Hibiscus sabdariffa*, 3-methyl-4-nitrophenol, fluorometric

## 1. Introduction

Les nanoparticules sont des structures matérielles solides de tailles nanométriques, dotées de propriétés remarquables du fait de leur petite taille. Ces dernières années les nanoparticules fluorescentes à base de carbone ont reçu une attention particulière, en raison de leurs propriétés optiques intéressantes, la simplicité de leur synthèse et leur excellente biocompatibilité, justifiant ainsi leur application potentielle dans l'analyse des polluants environnementaux et en bio-imagerie comme traceur [1]. Les

nanoparticules fluorescentes à base de carbone sont synthétisées à partir des précurseurs chimiques et/ou à partir de la biomasse.

La synthèse des nanoparticules fluorescentes à partir de la biomasse constituerait un élément innovateur aux multiples études déjà réalisées sur les différentes sources de carbones. C'est pourquoi l'utilisation des nanoparticules fluorescentes issues de la biomasse comme capteur pour l'analyse des polluants environnementaux (pesticides et métaux lourds) est d'un très grand intérêt actuellement [1,2]. *Hibiscus sabdariffa* est une plante herbacée, largement cultivée dans les zones tropicales et subtropicales, notamment en Afrique de l'Ouest et en particulier le Burkina Faso. De la famille des malvacées en fleurs rouges sous forme de calices, cette plante est connue sous différents noms comme Oseille de Guinée, Roselle ou Bissap pour le Burkina. En plus d'être abondants et disponibles au Burkina, les calices des fleurs du bissap ont une forte concentration en anthocyanes [3], ils peuvent être utilisés comme source de carbone pour la synthèse des *carbon dots*.

De façon générale, selon la littérature très peu de travaux sur 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP) ont été rapportés. Le 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP), un métabolite du fénitrothion, un pesticide utilisé au Burkina Faso. De façon particulière, à notre connaissance il n'y a pas de travaux rapportés dans la littérature sur la détection du MNP par les nanoparticules fluorescentes.

Ainsi, l'objectif générale de ce travail est de contribuer à la synthèse de nanoparticules fluorescentes à base de carbone. Plus particulièrement il s'agit :

- Synthétiser des *carbon dots* à partir de la biomasse végétale.

- - Caractériser ces *carbon dots* par UV-vis et la fluorescence moléculaire.
- Évaluer leurs potentialités comme sondes pour la détection du 3 - méthyl - 4-nitrophénol (MNP)

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel

La synthèse des Cdots s'est faite selon l'approche descendante dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un matériel en téflon (Figure 1). Une étuve a été utilisée pour le chauffage à la température de 180°C.

Pour la caractérisation des Cdots, nous avons utilisé :

- Un spectromètre UV pour les mesures de la longueur d'onde d'absorption.

Les spectres d'absorption électroniques des différentes solutions des nanoparticules ont été enregistrés entre 200 nm et 600 nm à partir des solutions des composés diluées avec l'eau distillée.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de type SPECTROstar NANO, de marque BMG LABTECH, Ortenberg, Allemagne.

- Un fluoromètre (RF- 6000, Shimadzu, Japon) est utilisée pour la mesure de la fluorescence. La plage des longueurs d'onde d'émission adoptée va de 300 à 800 nm avec une fente d'excitation de 3 et 5 nm pour l'émission suivie d'une incrémentation de 20 nm.

Pour la mise en évidence de l'extinction de la fluorescence par le MNP, 100 µL de la solution des b-P, Cdots ont été mélangés avec différente concentration du 3-méthyl-4-nitrophénol et le volume complété à 2 mL avec de l'eau distillée. Après environ une minute d'interaction, les spectres de fluorescence ont été enregistrés, la longueur d'onde d'excitation étant fixée à 340 nm.



**Figure 1 : Matériels de synthèse (a) : Téflon et (b) : Réacteur**

## 2.2. Synthèse des *carbon dots* à partir de la poudre *Hibiscus sabdariffa*

Les fleurs des calices secs de bissap ont été broyées au laboratoire à l'aide d'un petit mortier en aluminium. Les réactifs organiques tels que l'urée comme source d'azote, l'acide mercaptosuccinique comme source de soufre et l'acide phytique comme source de phosphore ont été additionnés respectivement à la poudre de bissap pour faire de nouvelles nanoparticules.

Ainsi, Une masse de 10 mg de poudre de bissap est dispersée dans 10 mL d'eau distillée. La solution homogénéisée est transférée dans un matériel en téflon (12 mL). L'ensemble est scellé dans un réacteur et placé à l'étuve à 180°C pendant 6h.

Le mélange est en suite refroidi naturellement jusqu'à température ambiante. La solution refroidie est ensuite centrifugée à 3000 tours par minute pendant 40min.

Après séparation, la solution est filtrée à l'aide d'une membrane millipore de porosité 0,22 µm.

La solution des Cdots obtenue est gardée au réfrigérateur.

La composition des précurseurs de départ est consignée dans le tableau 1

Précurseurs	Quantités de masses	Noms correspondants
Poudre brute des calices	10 mg	b,Cdots
Poudre des calices et urée	10 mg et 10 mg	b-N,Cdots
Poudre des calices et acide phytique	10 mg et 1 ml	b-P,Cdots
Poudre des calices et acide mercaptosuccinique	10 mg et 10 mg	b-S,Cdots

Tableau 1 : Masse de précurseurs et réactifs utilisés

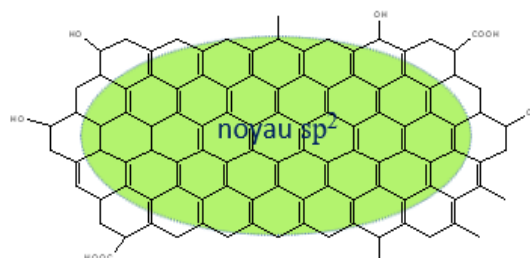


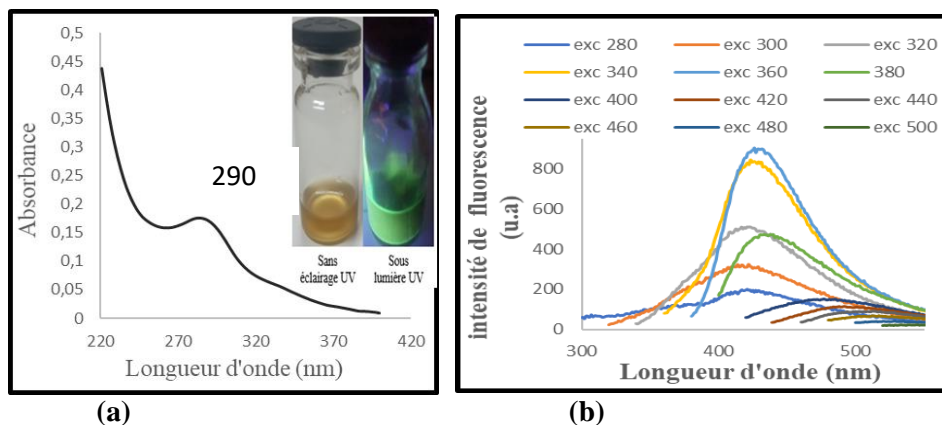
Figure 2 : Structure des nanoparticules de carbone

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Carbon dots issus de la poudre des calices du bissap brute (b, Cdots)

#### Spectroscopie d'absorption UV-vis et d'émission de fluorescence

Le spectre d'absorption UV-vis et le spectre de fluorescence des nanoparticules b,Cdots obtenus à partir des calices de bissap sont représentés à la figure 3.



**Figure 3 : Spectre d'absorption UV-vis de b-Cdots (a) et spectre d'émission des b,Cdots sous différentes longueurs d'onde d'excitation (b).**

Il ressort de la figure 3(a), la présence d'une seule bande d'absorption à  $\lambda = 290$  nm. Cette bande correspondrait à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  de la liaison C=C du noyau de cœur des *carbon dots* issus de la biomasse. Ce résultat est en accord avec certains travaux déjà rapportés dans la littérature où la biomasse a été utilisée comme source de carbone pour la synthèse de carbon dots [4,5]. Par ailleurs, lorsqu'on éclaire la solution des nanoparticules (b,Cdots) obtenues avec de la lumière UV à 360 nm, une luminescence verte est observée (figure 2a). De ces résultats, nous pouvons admettre que les b,Cdots obtenus possèdent des propriétés d'émission de fluorescence.

L'enregistrement des spectres d'émission (figure 3b) montre d'une part que pour les longueurs d'onde d'excitation comprises entre  $\lambda_{ex} = 280$  et 360 nm, l'intensité de la bande d'émission augmente. Pour les longueurs d'onde d'excitation supérieures à  $\lambda_{ex} = 380$  nm, cette intensité diminue.

D'autre part, on constate au fur et à mesure que la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) augmente, la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$  est aussi déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Ce comportement serait dû à l'hétérogénéité des particules en solution du point de vue de leur taille mais également de la présence de fonctions de surfaces [6]. Ces résultats sont en accord avec des travaux de la littérature [7]. L'intensité de fluorescence maximale est obtenue à une longueur d'onde d'excitation de  $\lambda_{ex} = 360$  nm et la longueur d'onde d'émission correspondante est  $\lambda_{em} = 430$  nm. La valeur de cette longueur d'onde d'émission confirme la luminescence verte observée sous éclairage UV (figure 2a) conformément aux données de la littérature [8].

Il ressort des travaux de la littérature que le dopage des nanoparticules pourrait influencer leurs propriétés optiques. Pour ce faire, nous avons réalisé le dopage des nanoparticules à l'azote, au soufre et au phosphore, et les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce travail.

### 3.2. Carbon dots issus de la poudre des calices de bissap dopés à l'azote, au soufre et au phosphore

Il ressort clairement de ces résultats que l'ajout des réactifs chimiques dans la synthèse a modifié les propriétés spectroscopiques des nanoparticules. Sous luminescence UV-visible, les *Carbon dots* émettent tous le vert. Le tableau suivant (tableau 2) récapitule les différentes observations faites en UV-visible et en fluorescence.

<i>Carbon dots</i>	Longueur d'onde d'absorption en UV-vis $\lambda$ (nm)	Longueurs d'onde d'excitation $\lambda_{exc}$ (nm)	Longueurs d'onde d'émission $\lambda_{em}$ (nm)
b,Cdots	290	360	430

<b>b-N,Cdots</b>	280 et 375	320 et 340	410
<b>b-S,Cdots</b>	303 ; 372 et 395	280 et 380	420 et 485
<b>b-P,Cdots</b>	295 ; 372 et 464	340 et 480	435 et 510

**Tableau 2 : Récapitulatifs des bandes d'absorption en UV-vis ; des longueurs d'onde d'excitation et d'émission des différents Cdots**

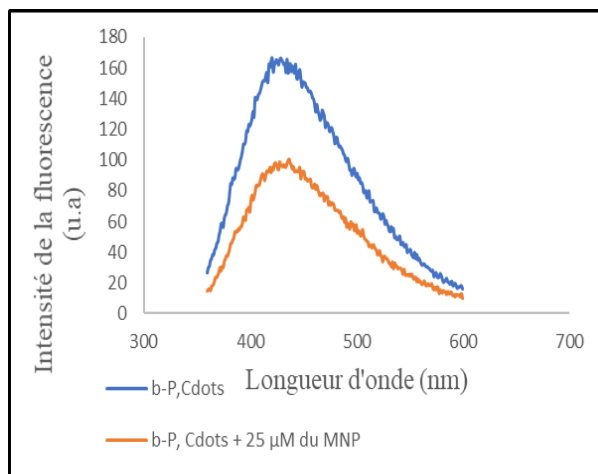
Un examen approfondi de ce tableau montre que les quatre types de *carbon dots* synthétisés à partir de la poudre de bissap présentent des propriétés spectroscopiques différentes. En effet, il est bien connu dans la littérature que le bissap est constitué majoritairement de composés phénoliques tels que les anthocyanes [3]. Ainsi, les modifications des propriétés optiques observées pourraient être liées à l'insertion de ces hétéroatomes à la surface ou dans le noyau des nanoparticules de carbone. De plus, l'observation de la bande d'absorption autour de  $\lambda=375$  nm en UV montre que ces nanoparticules Cdots présentent des fonctions de surface [9]. En outre, lorsqu'on ajoute un réactif chimique, on constate la diminution de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$ . Cette diminution peut s'expliquer par une collision entre l'hétéroatome avec les points quantiques qui peut conduire à un transfert d'énergie non radiatif entre les nanoparticules et le réactif organique [7]. Les deuxièmes bandes d'émission observées respectivement à  $\lambda_{em} = 485$  nm et à  $\lambda_{em} = 510$  nm pourraient être une réabsorption de la lumière par les hétéroatomes S de l'acide mercaptosucinique et P de l'acide phytique. Ce résultat confirme le dopage et que ces bandes sont dues notamment à la présence de de fonctions de surface provoquées par S et P dans les nanoparticules b-S,Cdots et b-P,Cdots.

### **3.3. Essais d'application des nanoparticules Cdots issues de la biomasse**

Il s'agit pour nous ici d'utiliser les nanoparticules Cdots issues de la poudre de bissap pour concevoir des outils d'analyses environnementales. Pour cela, nous avons étudié les possibilités d'interaction entre les nanoparticules obtenues et un polluant organique. Parmi les *carbon dots* obtenus seuls les b-P,Cdots ont été sensibles au 3-méthyl-4-nitrophénol . La mise en évidence de cette interaction se fera par la mesure de la fluorescence de ces nanoparticules en absence et en présence du polluant.

#### **3.3.1. Mise en évidence de l'extinction de la fluorescence**

Pour mettre en évidence l'interaction entre les Cdots et le 3-méthyl-4-nitrophénol, nous avons suivi l'évolution de l'intensité de la fluorescence des nanoparticules (b-P,Cdots) en présence de ce dernier. Le spectre obtenu en absence et en présence du MNP est illustré sur la figure 3.



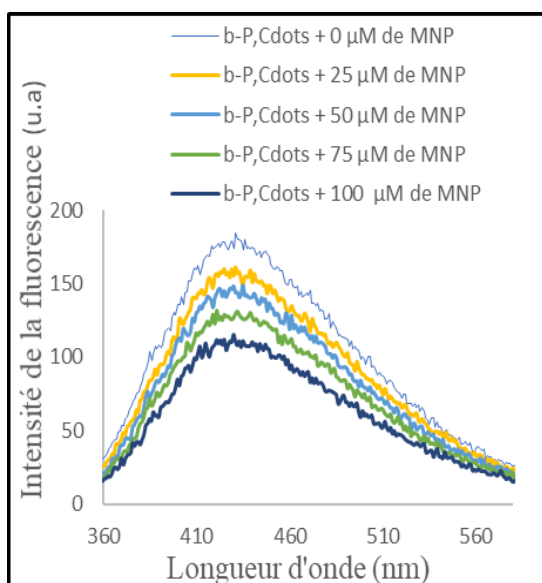
**Figure 3 : Spectres d'émission des b-P,Cdots en absence et en présence du MNP**

Il ressort de cette figure que l'ajout du MNP dans la solution de b-P,Cdots entraîne une baisse de l'intensité de la fluorescence des nanoparticules. Cette diminution de l'intensité de fluorescence après l'ajout de MNP démontre clairement l'interaction entre les nanoparticules b-P, Cdots avec le MNP.

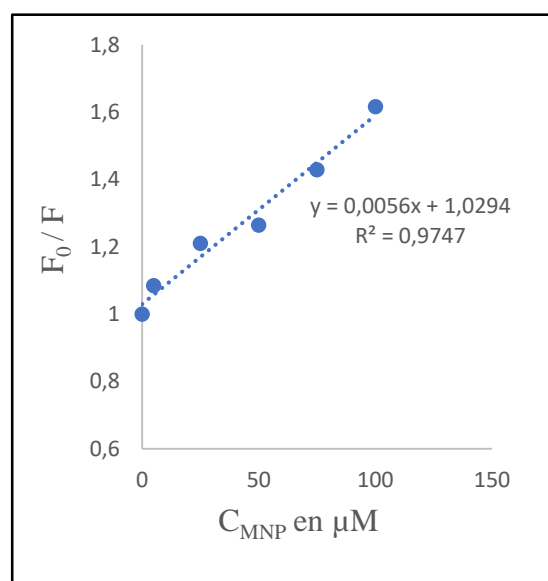
Ces résultats confirment une nouvelle fois que les nanoparticules b-P,Cdots pourraient être utilisées pour concevoir des capteurs fluorimétriques pour la détection du MNP.

### 3.3.2. Etablissement de la droite d'étalonnage

La figure 4 représente la variation de l'intensité d'émission de la fluorescence des nanoparticules en fonction de la concentration du MNP.



**(a)**



**(b)**

**Figure 4 : Spectre de B-P,Cdots en l'absence et en présence du MNP à différentes concentrations (a) et droite d'étalonnage (b)**

Il ressort de cette figure que l'intensité de la fluorescence diminue au fur et à mesure que la concentration du MNP augmente (figure a). La représentation du rapport  $\frac{F_0}{F}$  varie linéairement en fonction de la concentration du MNP (figure 4b) selon la relation :

$$\frac{F_0}{F} = 0,0056 \times C_{\text{MNP}} + 1,0294, R^2 = 0,974$$

$F_0$  et  $F$  désignent les intensités de fluorescence respectives des nanoparticules en l'absence et en présence de la concentration ( $C_{\text{MNP}}$ ) dans la solution.

A l'image des résultats obtenus précédemment et dans l'optique d'obtenir des capteurs très sensibles, il serait indiqué dans la continuité de nos travaux d'améliorer les conditions de synthèse des nanoparticules. Ce qui nous permettra sûrement d'avoir des capteurs fluorimétriques permettant de détecter ce polluant à l'état de traces.

#### **4.1. Conclusion**

Il ressort de nos travaux que nous avons pu obtenir des nanoparticules fluorescentes à partir de la biomasse possédant des propriétés optiques intéressantes. En effet, l'ajout des réactifs tels que l'urée, l'acide mercaptosuccinique et l'acide phytique à la poudre de bissap nous a permis d'obtenir des nanoparticules de type *carbon dots* émettant la luminescence verte mais avec des longueurs d'onde d'émission différentes selon la nature du dopant. L'analyse en spectroscopie UV et en fluorescence a montré que l'ajout de ces réactifs organiques entraîne une modification de la surface des nanoparticules.

En spectroscopie UV-visible, toutes les nanoparticules synthétisées présentent une bande d'absorption entre 260-320 nm qui est attribuée à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  montrant la formation du noyau  $sp^2$  des nanoparticules.

Après ajout des réactifs chimiques (urée, acide mercaptosuccinique et acide phytique) à la poudre des calices du bissap pour la synthèse des Cdots, on observe de nouvelles bandes au-delà de 350 nm qui confirment le dopage des nanoparticules issues de la biomasse par l'azote (N), le soufre (S) et le phosphore (P).

En spectroscopie de fluorescence, les longueurs d'onde d'émission de nanoparticules b,Cdots ; b-N,Cdots ; b-S,Cdots ; b-P,Cdots issues de la biomasse sont respectivement  $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}, 410 \text{ nm}, 420 \text{ nm}$  et  $485 \text{ nm}$  et  $435 \text{ nm}$  et  $510 \text{ nm}$ . Ces Cdots émettent tous le vert.

Les nanoparticules issues de la biomasse dopées au phosphore (b-P,Cdots) ont été sensibles au MNP. Ainsi, pour la suite de nos travaux nous comptons :

- ✓ Poursuivre la caractérisation des nanoparticules par l'infrarouge (IR), la microscopie électronique à transmission (MET).
- ✓ Elaborer un capteur fluorimétrique pour détecter le MNP dans l'eau
- ✓ Evaluer la toxicité des différents Cdots pour une application en bioimagerie

#### **4.2. Références bibliographiques**

- [1] A. Abbas, L. T. Mariana, et A. N. Phan, « Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications », *Carbon*, vol. 140, p. 77-99, déc. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.08.016.
- [2] W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu, et B. Yang, « Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications », *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 172-192, sept. 2019, doi:

10.1002/eem2.12038.

- [3] M. Cisse, M. Dornier, M. Sakho, A. Ndiaye, M. Reynes, et O. Sock, « Le bissap (*Hibiscus sabdariffa* L.) : composition et principales utilisations », *Fruits*, vol. 64, n° 3, p. 179-193, mai 2009, doi: 10.1051/fruits/2009013.
- [4] L. Komalavalli, P. Amutha, et S. Monisha, « A facile approach for the synthesis of carbon dots from Hibiscus sabdariffa & its application as bio-imaging agent and Cr (VI) sensor », *Mater. Today, Proc.*, vol. 33, p. 2279-2285, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.195.
- [5] M. Pan, X. Xie, K. Liu, J. Yang, L. Hong, et S. Wang, « Fluorescent Carbon Quantum Dots—Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 5, p. 930, mai 2020, doi: 10.3390/nano10050930.
- [6] W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu, et B. Yang, « Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications », *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 172-192, 2019, doi: 10.1002/eem2.12038.
- [7] A. Tall et F. Antônio Cunha, B. Kaboré et I. Tapsoba., « Green emitting N, P-doped carbon dots as efficient fluorescent nanoprobe for determination of Cr (VI) in water and soil samples », *Microchem. J.*, vol. 166, p. 106219, juill. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106219.
- [8] S. Tajik *et al.*, « Carbon and graphene quantum dots: a review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 26, p. 15406-15429, 2020, doi: 10.1039/D0RA00799D.
- [9] N. K. Khairol Anuar, H. L. Tan, Y. P. Lim, M. S. So'aib, et N. F. Abu Bakar, « A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized from Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications », *Front. Energy Res.*, vol. 9, p. 626549, avr. 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.626549.



# Modelling and Optimizing the Removal of Methylene Blue by a Mixture of Titaniferous Sand and Attapulgite Using Complete Factorial Design

Kalidou BA<sup>1\*</sup>, Alpha Ousmane TOURE<sup>1</sup>, El Hadji Moussa DIOP<sup>1</sup>, Falilou MBACKE SAMBE<sup>1</sup> and Codou Guéye MAR DIOP<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory Water-Energy-Environment-Industrials Processes  
Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), Cheikh Anta DIOP University of Dakar  
PO Box 5085 Dakar-Fann, Senegal

\*Corresponding author: kalidouba228@gmail.com

## Abstract

This study focuses on the removal of methylene blue by adsorption using a mixture of titaniferous sand and attapulgite. The experiments performed were optimized and modeled by a full 2-level 4-factor design. The four factors are the ratio of titaniferous sand to attapulgite, the concentration of methylene blue, pH and time. These factors range from 4 to 19, 20 to 100 mg/L, 2 to 9 and 30 to 150 min respectively. The study of the effects of the different factors showed that the effect of methylene blue concentration and pH significantly influence the capacity and efficiency of dye removal. The different mathematical models linking all the experimental factors and the studied responses are well defined. The analysis of the adsorption kinetics allowed the determination of the equilibrium adsorption capacity  $q_e(\text{cal}) = 7.6863 \text{ mg/g}$  which is practically equal to the experimentally obtained equilibrium adsorption capacity  $q_e(\text{exp}) = 7.3562 \text{ mg/g}$ . This shows that the pseudo-second order kinetic model is the adequate mathematical model to describe the adsorption phenomenon of methylene blue on the mixture of titaniferous sand and attapulgite. The results of the thermodynamic study through the values of  $\Delta H_o$  (-3890.27 kJ/mol),  $\Delta S_o$  (-20.64 kJ/mol K) and  $\Delta G_o$  (2363.72 kJ/mol at 303K, 2550.17 kJ/mol at 313K, 2829.68 kJ/mol at 323K, 2956.37 kJ/mol at 333K) showed that the adsorption reaction of methylene blue is exothermic and the degree of disorder of the particles decreases resulting in a quasi-total and non-spontaneous reaction.

**Keywords:** Factorial design, Adsorption, Methylene blue, Titanium sand, Attapulgite

## Introduction

Effluents from textile industries contain highly toxic and non-biodegradable coloured organic molecules which are released into the receiving environment, causing huge problems for the environment and human health (Oladipo et al., 2014; Venkataraghavan and others). toxic and non-biodegradable organic dye molecules that are released into the receiving environment, causing enormous problems for the environment and human health (Oladipo et al., 2014; Venkataraghavan et al., 2020). Methylene blue is the most widely used dye in silk and cotton dyeing. Its inhalation and ingestion can cause breathing difficulties and burning sensation respectively (Karim et al., 2010; Taylor et al., 2015). Therefore, it is important to implement treatment methods to remove these dyes. Several remediation techniques have been implemented, including physical, chemical, biological, conventional oxidation and membrane processes (Aarfane et al., 2014; El-Sayed, 2011; Gürses et al., 2006). The major disadvantage of these different methods results on the one hand from the difficulty to completely remove some recalcitrant molecules and on the other hand from the high cost of implementing these techniques (Abbaz et al., 2014). In recent years, adsorption on activated carbon seems to be the most studied and used process due to its efficiency and ease of implementation. This while its disadvantages are mainly related to the problem of energy cost for its calcination and the problem of regeneration (Biophys et al., 2014; Ozer et al., 2012; Salem & El-maazawi, 2000). These major constraints have led to the reorientation of the application of this method with other adsorbents of natural origin, which are easier to handle and less expensive (Benguella & Yacouta-Nour, 2009; Bonetto et al., 2015; Gupta et al., 2020).

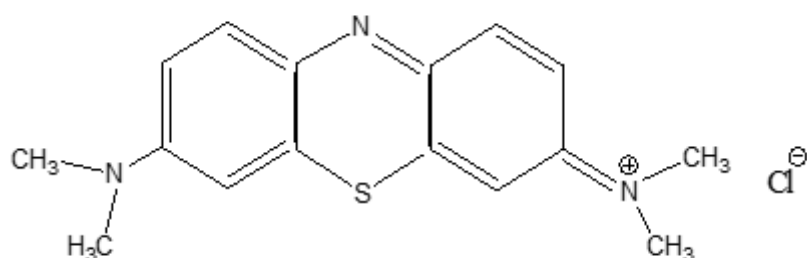
This work deals with the removal of methylene blue by a mixture of natural adsorbents. The adsorbents targeted in this study are titaniferous sand and attapulgite. The objective of this research work is to improve the adsorption efficiency of titaniferous sand by combining it with attapulgite. The influence of the different parameters such as the ratio of the two adsorbents, the adsorbate concentration, the pH and the contact time as well as their interactions were studied through a complete factorial design of 2 levels with 4 factors. This latter will allow a study on the modeling and optimization of the experimental parameters.

## Material and methods

### Material

#### Adsorbat

The target pollutant in this study is methylene blue, also known as tetramethylthionine hydrochloride. Methylene blue is a cationic dye with a molecular weight of 319.85 g/mol that belongs to the group of quinone imides in the Thiazine section. They are sulphur dyes in which two benzene rings are joined by a closed ring consisting of one nitrogen atom, one sulphur atom and four carbon atoms. Its structure is shown in **Figure 1**.



**Figure 1:** Structure of methylene blue

#### Adsorbents

The adsorbents used in this work are titaniferous sand and attapulgite. The titaniferous sand is a residue of a mining industry located in Senegal. Its treatment was carried out by putting it in contact with a sulphuric acid solution of concentration 4M of volume 100 mL. The mixture was stirred for 4h to ensure maximum contact with the acid. At the end of the operation, the sand is recovered and washed several times with distilled water until a pH close to neutrality is obtained. It is then dried in an oven for 24 hours and placed in tinted glass bottles for later use. This acid treatment allows the removal of certain mineral and organic impurities that could interfere with the measurement of analytical parameters. The other material, namely attapulgite, has not undergone any prior treatment and is used in a raw manner in the work. These different materials underwent a set of characterizations: pH, pHpzc (pH zero point charge) and X-ray fluorescence.

### Methods

#### pH point zero charge (isoelectric point)

The pHpzc was determined by introducing into 250mL Erlenmeyer flasks, 2g of adsorbent and 50mL of a sodium chloride solution (0.1M). These solutions were adjusted to pH values between 2 and 12 using NaOH and HCl (0.1M) solutions. The suspensions were kept under constant agitation for 24 hours at room temperature. The pH values corresponding to the final step are recorded. The meeting point of the two curves  $pH_{\text{final}} = f(pH_{\text{initial}})$  and  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  gives the isoelectric point (El-Sayed, 2011).

#### Determination of the nature of the adsorbent

The acidic or basic nature of the adsorbent was determined by contacting 1g of the adsorbent with 100mL of distilled water. The mixture was stirred for 1h at room temperature and the suspension was filtered to measure the pH of the final solution. This value gives an idea about the acidic or basic character of the adsorbent (Das, 2014).

### Adsorption in batch mode

The study of methylene blue adsorption by the composite material consisting of titanium sand and attapulgite is carried out using a full factorial design with 4 factors at 2 levels. The design chosen in this study is a second order interaction screening design. The four parameters studied are ratio, concentration, pH and time. However the stirring speed and particle size are kept constant at 750 rpm and <100 microns respectively. The mixtures are stirred in batch reactors using 250mL Erlenmeyer flasks. The ratio of the two adsorbents, the initial concentration of the dye, the pH and the time vary between 4 and 19, 20 and 100mg/L, 2 and 9, 30 and 150min respectively. The pH of the methylene blue solution is adjusted using HCl (0.1N) and NaOH (0.1N). When the equilibrium time is reached, the reaction is stopped and the suspension is centrifuged at 600rpm for 15min to obtain a clean supernatant. The residual concentration of methylene blue is analyzed using a UV-visible spectrophotometer at 653nm. The adsorption capacity and removal efficiency are given by equation 1.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \quad r = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Where:

$C_i$  : is the initial concentration (mg/L);

$C_f$  : is the final concentration (mg/L);

$m$  : the total mass of the two adsorbents (g) ;

### Contact time

The equilibrium time is an important parameter to determine in any study of adsorption of a compound by an adsorbent. It represents the time after which the surface of the adsorbent material is saturated. A preliminary study was carried out in order to determine this equilibrium time which will represent the high level for the time factor in the full 2-level factorial design. This determination was made by contacting a ratio of 5 (a 0.5g mass of titaniferous sand combined with a 0.1g mass of attapulgite) with a solution of methylene blue at a concentration of 100mg/L. The whole is stirred at a speed of 750 rpm at room temperature with a time that varies from 30 to 240min.

### Full factorial design modeling

The study of the effects of different adsorption parameters by conventional methods remains tedious and time consuming. However, in order to better understand the effects of different factors such as ratio, initial dye concentration, pH and time, as well as their interactions, a  $2^k$  factorial design was carried out. These two levels are called high and low and have the values +1 and -1 respectively. The letter k represents the number of factors. The design of this factorial plan allows on the one hand the reduction of the number of experiments to be carried out and on the other hand to avoid carrying out a series of independent studies. The significance of the independent variables and their interactions were tested by analysis of variance (ANOVA). To express the observed response as a function of the experimental factors, the second-order polynomial model was selected and is written as equation :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

Where  $\beta_0$  is the constant,  $\beta_i$  and  $\beta_{ii}$  are the linear and quadratic coefficients of the input variable  $X_i$  respectively and  $\beta_{ij}$  is the interaction coefficient of the input variables  $X_i$  and  $X_j$ . Furthermore, the

experimental design, the regression coefficients of the models, the analyses of variances and the graphs were determined using the software called Statgraphics Centurion XVI (version 16.2.04).

## Results and discussion

### Adsorbent and adsorbate parameters

The values of the various parameters of the adsorbents and adsorbate as well as the results of the X-ray fluorescence characterization are recorded in **Tables 1 and 2**, respectively.

**Table 19:** The different parameters of the adsorbents and the adsorbate

Adsorbant/Adsorbat	Titaniferous sand	Attapulgit	Methylene blue
pH	6.4	8.21	6.21
pHpzc	8.75	8.75	-

**Table 20:** X-ray fluorescence analysis of samples

Sample	Units	Ni	Al	Cu	Fe	Mn	Ca
Titaniferous sand+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4M)	ppm	92.77	18676.65	< LOD	229129.56	6573.29	2233.36
Raw titaniferous sand	ppm	66.4	22695.45	< LOD	272074.78	8107.22	2450.83
Attapulgit	ppm	< LOD	24737.43	< LOD	17829.26	388.91	11952.21

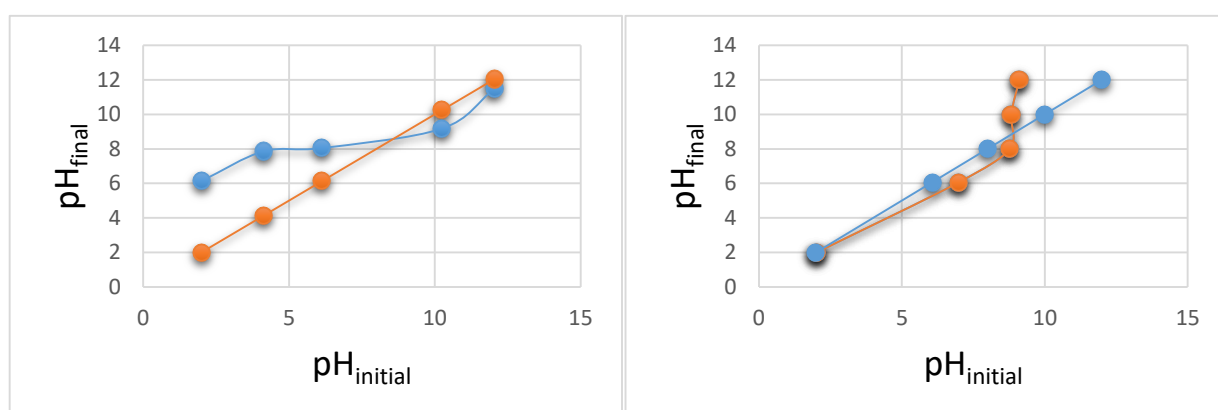
Si	Zn	V	Cd	K	Zr	Ti	P	Cr	As
63423.27	182	750.3	< LOD	< LOD	2421.75	3E+05	1130.31	1116.39	149.35
82240.62	211	852.2	< LOD	< LOD	2407.55	3E+05	1631.17	1142	187.54
408028.69	101	89.82	4.55	1105	53.61	1303	2159.72	514.58	7.3

Se	S	Cl	Ba	Sb	Sn	Pd	Ag	Mo
15.94	544.35	167.69	< LOD	< LOD	28.71	< LOD	< LOD	< LOD
19.29	457.9	168.52	193.57	< LOD	51.59	< LOD	50.68	14.21
< LOD	< LOD	189	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	12.55

Nb	Sr	Rb	Bi	Au	W	Co	Mg
430.57	6.04	< LOD	< LOD	105.8	< LOD	< LOD	< LOD
570.32	14.04	< LOD	44.58	139.88	< LOD	414.64	< LOD
16.89	71.02	14.27	1.63	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

**Isoelectric point: pHpzc**

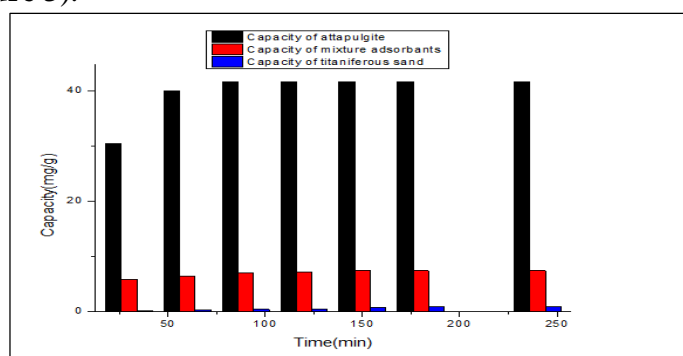
The pH zero charge point is the pH value at which the net charge on the surface of the adsorbent is zero. The  $pH_{pzc}$  value for titaniferous sand and attapulgite found from **Figure 2** is 8.75. For pH values above  $pH_{pzc}$  the surface of the adsorbent will be negatively charged by deprotonation of the functional groups on the surface of the adsorbent. Under these conditions, the support is ready to attract any cationic compound resulting in an increase in the electrostatic force between the negative charge of the adsorbent and the positive charge of the dye. While for pH values below  $pH_{pzc}$  the surface of the support is positively charged, adsorption with anionic dyes is much more favoured. Similar results have been reported on the study of methylene blue adsorption on eucalyptus and palm biomaterial depending on the particle size (Abdallah et al., 2016; El-Sayed, 2011).



**Figure 11:** Isoelectric point of attapulgite (a) and titaniferous sand (b).

### Contact time

The amount of methylene blue adsorbed by attapulgite increases very rapidly with time up to 60 min and then decreases slowly to reach equilibrium with effective adsorption after an optimum time of 150min or 2h 30min. A slight increase in the adsorbed amount of methylene blue is noted up to 140 min with the composite material and the corresponding equilibrium time is 150 min. While the amount adsorbed by the titaniferous sand evolves weakly to reach the equilibrium from 150 min (**figure 3**).



**Figure 12:** Evolution of the adsorption capacity of attapulgite, the mixture of the two adsorbents and titaniferous sand as a function of time ( $pH = 6.21$ ,  $C_{BM} = 100$  mg/L,  $V = 50$  mL,  $T = 25^{\circ}C$ ,  $m_{attapulgite} = 0.1g$  and  $m_{sable} = 0.5g$ ).

## Description of the experimental plan

For the modeling of the adsorption process a complete two-level, four-factor design <sup>(24)</sup> was performed through the statgraphics centurion XV version 16.2 software. The high and low levels of the different variables in this study including ratio, concentration, pH and time are 4 and 19, 20 and 100 mg/L, 2 and 9, 30 and 150 min respectively. The levels of the parameters studied and the different tests carried out are summarized in **Tables 3 and 4** respectively:

**Table 21:** Levels of the different adsorption parameters

Name	Units	Type	Role	Bottom	Top
A:Ratio		Continuous	Contrôlable	4.0	19.00
B:Concentration	mg/L	Continuous	Contrôlable	20.00	100.00
C:pH		Continuous	Contrôlable	2.00	9.00
D:Time	mn	Continuous	Contrôlable	30.00	150.00

**Table 22:** The different tests with the actual values

essay	bloc	Ratio	Concentration	pH	Time	Capacity	Yield
			mg/L		mn	mg/g	%
1	1	4.00	20.00	2.00	30.00	0.11	43.75
2	1	19.00	100.00	9.00	30.00	1.19	95.34
3	1	19.00	20.00	2.00	150.00	0.07	28.41
4	1	4.00	100.00	9.00	150.00	1.12	90.00
5	2	4.00	100.00	2.00	30.00	0.38	30.66
6	2	19.00	20.00	9.00	30.00	0.13	52.50
7	2	19.00	100.00	2.00	150.00	0.85	67.73
8	2	4.00	20.00	9.00	150.00	0.19	78.64
9	3	19.00	100.00	2.00	30.00	0.49	39.02
10	3	4.00	20.00	9.00	30.00	0.19	75.79
11	3	4.00	100.00	2.00	150.00	0.36	29.25
12	3	19.00	20.00	9.00	150.00	0.09	37.95
13	4	19.00	20.00	2.00	30.00	0.19	76.70
14	4	4.00	100.00	9.00	30.00	1.03	82.50
15	4	4.00	20.00	2.00	150.00	0.08	32.73
16	4	19.00	100.00	9.0	150.00	1.05	84.11

## Analysis of variance (ANOVA)

The ANOVA table breaks down the variability of Capacity and Yield into separate rows for each effect. It then tests the statistical significance of each of the effects by performing a comparison between the root mean square versus an experimental error estimate. Effects with probabilities less than the threshold value  $\alpha = 0.05$  are significantly different from zero at a 95.0% confidence interval. The coefficient of determination  $R^2$  indicates that the fitted model explains 98.2246% of the variability in capacity and 90.445% of the variability in yield (**Table 5**). In addition, it indicates that the regression is statistically significant. The mathematical models that relate the two responses to the different factors involved in adsorption are given below.

$$\text{Capacity} = -0.0425343 + 0.00484747 * \text{Ratio} + 0.000927297 * \text{Concentration} + 0.0211225 * \text{pH} - 0.000184983 * \text{Time} + 0.000158499 * \text{Ratio} * \text{Concentration} - 0.00173837 * \text{Ratio} * \text{pH} +$$

$$7.89103E-7*\text{Ratio}*\text{Time} + 0.000837561*\text{Concentration}*\text{pH} + 0.0000122958*\text{Concentration}*\text{Time} - 0.0000799853*\text{pH}*\text{Time} \quad (2)$$

**Analysis of variance for capacity**

<i>Source</i>	<i>Sum of square</i>	<i>DDL</i>	<i>Quadratic mean</i>	<i>F Repor</i>	<i>Proba.</i>
A:Ratio	0.021	1	0.0213226	1.34	0.3309
B:Concentration	1.834	1	1.83364	115.19	0.0017
C:pH	0.382676	1	0.382676	24.00000	0.016200
D:Time	0.000856	1	0.000856	0.050000	0.831500
AB	0.036175	1	0.036175	2.270000	0.228800
AC	0.033316	1	0.033316	2.090000	0.243800
AD	0.000002	1	0.000002	0.000000	0.991700
BD	0.013933	1	0.013933	0.880000	0.418500
CD	0.004514	1	0.004514	0.280000	0.631300
blocs	0.315568	3	0.105189	6.610000	0.077600
Total error	0.047754	3	0.015918		
Total (corr.)	2.68976	15			

R-square = 98.2246 percent (s)  
Mean absolute error = 0.0448153

**Analysis of Variance for Yield**

<i>Source</i>	<i>Sum of square</i>	<i>DDL</i>	<i>Quadratic mean</i>	<i>F Repor</i>	<i>Proba.</i>
A:Ratio	21.285	1	21.2855	0.070	0.802
B:Concentration	530.570	1	530.570	1.860	0.266
C:pH	3862.340	1	3862.340	13.540	0.0350
D:Time	140.7460	1	140.7460	0.490	0.5330
AB	496.5810	1	496.5810	1.740	0.2790
AC	1097.270	1	1097.270	3.850	0.1450
AD	117.0330	1	117.0330	0.410	0.5670
BC+bloc	527.290	1	527.2900	1.850	0.2670
BD	559.2160	1	559.2160	1.960	0.2560
CD	17.203500	1	17.20350	0.060	0.8220
blocs	325.0240	2	162.5120	0.570	0.6170
Total error	855.4550	3	285.1520		
Total (corr.)	8952.970	15			

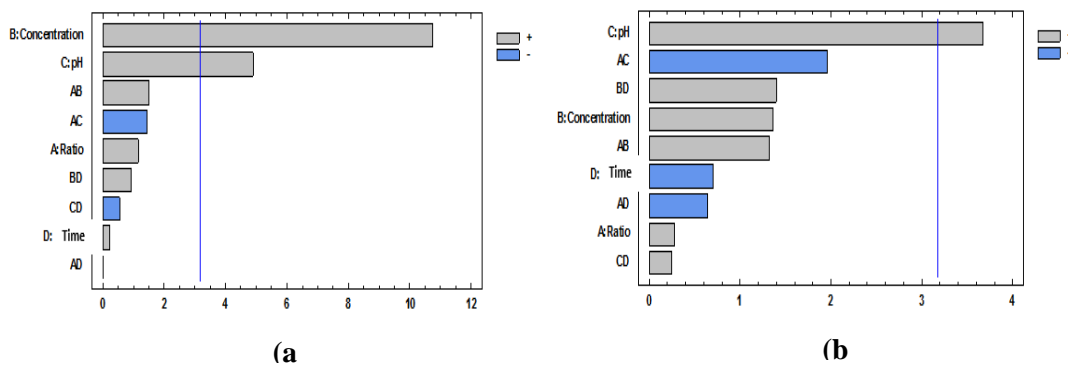
R-square = 90.445 percent (s)  
Mean absolute error = 6.25284

$$\text{Yield} = 54.5181 + 1.31561*\text{Ratio} - 0.681916*\text{Concentration} + 3.36134*\text{pH} - 0.155272*\text{Time} + 0.0185701*\text{Ratio}*\text{Concentration} - 0.315476*\text{Ratio}*\text{pH} - 0,00601011*\text{Ratio}*\text{Time} + 0.0710228*\text{Concentration}*\text{pH} + 0.00246331*\text{Concentration}*\text{Time} + 0.00493775*\text{pH}*\text{Time} \quad (3)$$

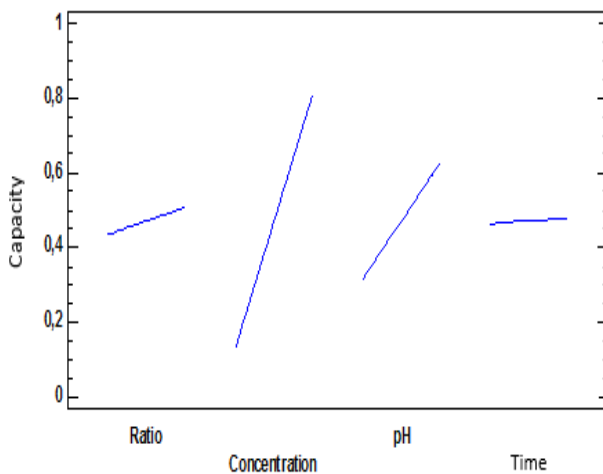
**Table 23:** Anova table of adsorption capacity and removal efficiency of methylene blue

## Study of the effect of factors and their interactions

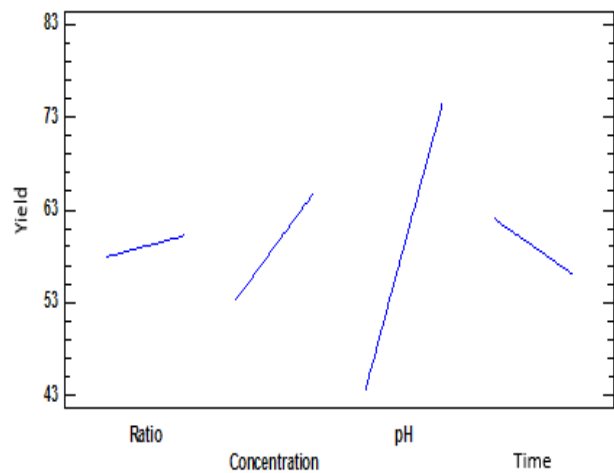
The Pareto chart (**Figure 4**) ranks the effects from largest absolute value to smallest absolute value. When the effect has a value greater than the threshold probability value, it is insignificant. The probabilities of the different effects are given in **Table 5**. For capacity, the effect of pH and dye concentration are the two effects that are significant. While for yield the effect of pH is the only significant effect. The interactions AB, BD and AD are not significant but they influence positively the capacity while the interactions AC and CD influence negatively the capacity. However, for the yield, the interactions AB, BD and CD are not significant but they also contribute negatively on the dye removal yield while the interactions AC and AD influence negatively the yield (**figure 6**). The effect of the ratio of the different adsorbents and the effect of the time of the treatment process are not significant for both responses (**figure 5**).



**Figure 4:** Pareto diagram of capacity (a) and yield (b)



(c)



(d)



Figure 13: Graph of direct effects of capacity (c) and efficiency (d)

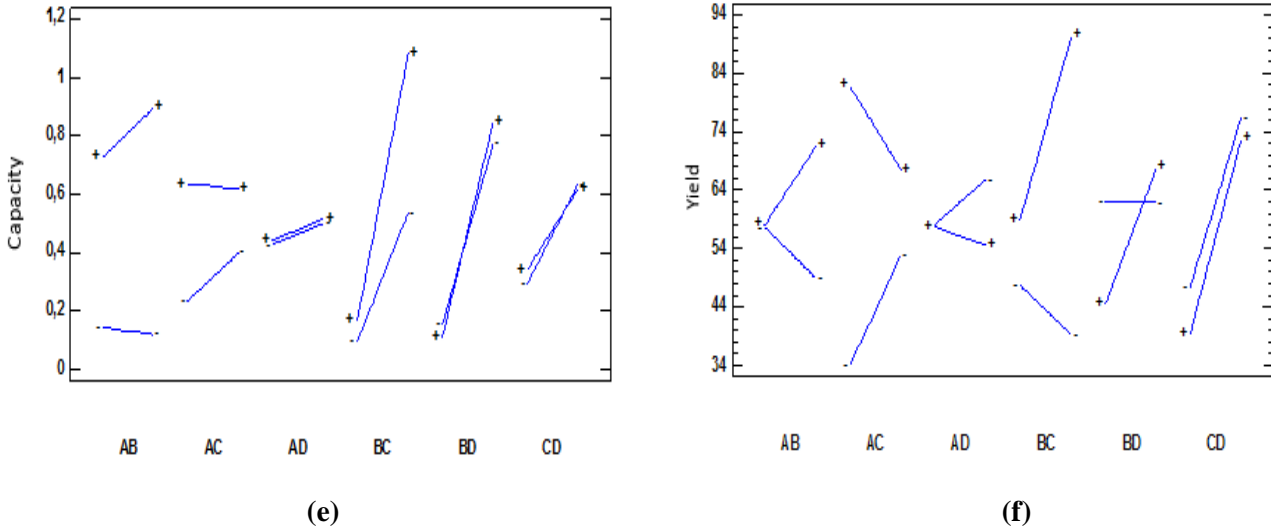


Figure 6: Diagram of interactions between capacity (e) and yield (f)

### Desirability

The desirability function simultaneously determines the optimal parameters of the input variables that can determine the optimal performance levels for one or more responses. It consists of converting each response ( $y_i$ ) into a desirability function ( $d_i$ ) varying between  $0 \leq d_i \leq 1$ . The value 0 is assigned when the factors lead to an unacceptable response. The value 1 is assigned when the response represents the maximum performance desired by the factors (Mourabet, El Rhilassi, El Boujaady, Bennani-Ziatni, & Taitai, 2017).

$$D = (d_1 * d_2 * \dots * d_n)^{1/n} \quad (4)$$

With n: the number of responses in the measure

The desirability for each pair of factors is given in **Table 6**. Based on the observed responses, the best results were obtained for trial 2 and based on the responses predicted by the fitted model, the best results were obtained for trial 4. The maximum uptake capacity predicted by the model is 1.14105 mg/g under the following optimum conditions: at the ratio of 19, concentration of 100 mg/L, pH 9 and time of 150 min. The confirmation test showed an adsorption capacity of 1.1028 mg/g under the same conditions. The optimal yield predicted by the model is 98.55% under the following optimal conditions: ratio of 4, concentration of 100 mg/L, pH 9 and time of 150 min. The confirmation test showed a removal efficiency of 97.09% under the same conditions.

**Table 24:** Capacity and Performance Desirability

	<i>Observed</i>	<i>Planned</i>	<i>Observed</i>	<i>Planned</i>	<i>Observed</i>	<i>Planned</i>
<i>Essay</i>	<i>Capacity</i>	<i>Capacity</i>	<i>Yield</i>	<i>Yield</i>	<i>Desirability</i>	<i>Desirability</i>
1	0.109	0.102	43.750	46.426	0.189	0.198
2	1.191	1.135	95.341	82.835	1.000	0.886
3	0.071	0.161	28.409	34.324	0.068	0.150
4	1.125	1.098	90.000	93.915	0.935	0.952
5	0.383	0.390	30.659	27.983	0.164	0.116
6	0.131	0.187	52.500	65.006	0.244	0.336
7	0.846	0.756	67.727	61.812	0.662	0.583
8	0.196	0.223	78.636	74.722	0.396	0.400
9	0.487	0.544	39.023	51.528	0.293	0.425
10	0.189	0.196	75.795	73.119	0.380	0.375
11	0.365	0.392	29.250	25.335	0.138	0.000
12	0.094	0.005	37.954	32.039	0.150	0.071
13	0.192	0.135	76.704	64.199	0.385	0.295
14	1031	1.024	82.500	85.176	0.844	0.860
15	0.082	0.055	32.727	36.642	0.109	0.122
16	1.051	1.141	84.114	90.028	0.863	0.941

### Study of adsorption kinetics

The representation of the mathematical models of first order, second order, intraparticle diffusion and Elovich adsorption kinetics is given in **Figure 7**. As it is clear from **Table 7** that the pseudo second order kinetics is the most adequate model to describe the phenomenon of adsorption of methylene blue on the composite material consisting of the mixture of titaniferous sand and attapulgite. The equilibrium adsorbed amount calculated from the pseudo-second order mathematical model is close to that obtained experimentally. These results indicate that the adsorption process is mainly controlled by chemisorption. However, the pseudo-first order model does not describe the diffusion process of methylene blue on the composite material (Azoulay et al., 2020). The graphical representation of the intraparticle diffusion model does not pass through the origin, which shows that the adsorption is controlled by a molecular diffusion film. These same results were found by (Xiaoyu Chen, Song, & Sun, 2016).

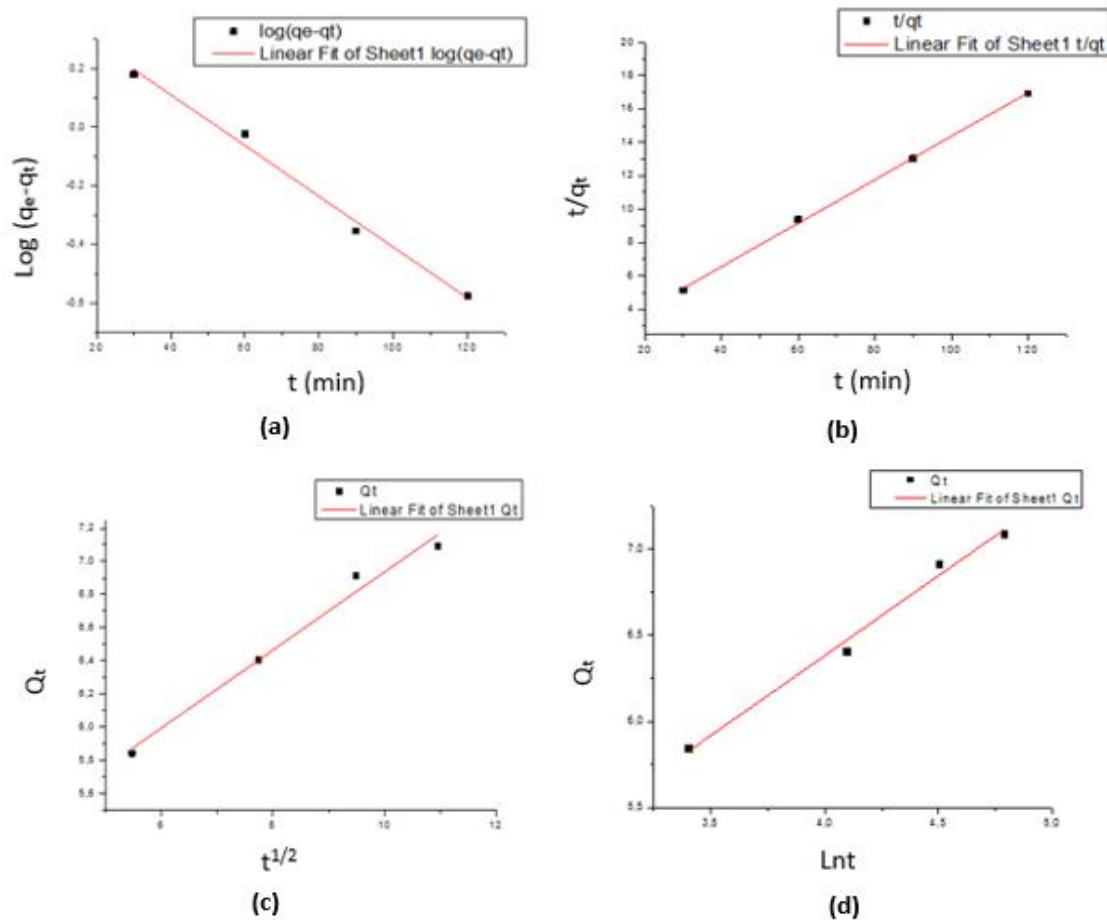
Adsorption kinetic models	Kinetic parameters	Adsorbent/Adsorbat Attapulgite+titaniferous sand/ methylene blue
<b>Pseudo-first order</b>	R <sup>2</sup>	0.987
<b>log(q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) = -K<sub>1</sub> + logq<sub>e</sub> (5)</b> (Xi Chen et al., 2020; Mekatel et al., 2015)	K <sub>1</sub> (mn <sup>-1</sup> )	0.008
	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	1.577
<b>Pseudo-second order</b>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	0.012
<b><math>\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t</math> (6)</b> (Bonetto et al., 2015; Salehi et al., 2020)	R <sup>2</sup>	0.998
	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	7.686
	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	7.356
<b>Elovich equation</b>	R <sup>2</sup>	0.985

$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} lnt$ (Xiaoyu Chen et al., 2016)	(7)	$a$ (mg.g <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	16.560
		$b$ (g.mg <sup>-1</sup> )	1.078
Intraparticle diffusion $Q_t = K_d t^{1/2} + C$ (Xiaoyu Chen et al., 2016; Jayasantha Kumari et al., 2017)		$R^2$	0.975
	(8)	$K_d$ (mg.g <sup>-1</sup> .mn <sup>-0.5</sup> )	0.235
		$C$	4.580

**Table 25:** Parameter values of the different kinetic models

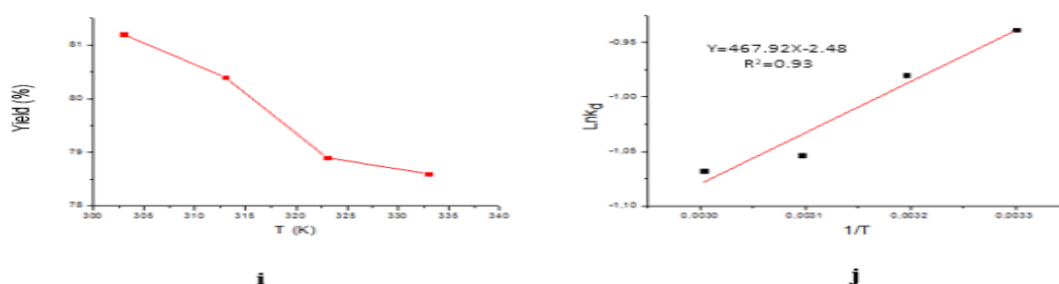
**Figure 7:** Kinetic models: pseudo-first order (a), pseudo-second order (b), intraparticle diffusion (c), Elovich equation (d)

### Thermodynamic study



The study of methylene blue removal efficiency as a function of temperature was carried out between 303K and 333K. This variation is given in **figure 8i**. The adsorption of methylene blue decreases with increasing temperature. This indicates that the adsorption of methylene blue is favored at low temperatures. The variation of the free energy of the adsorption process is related to the equilibrium constant  $K_d$  by the following relation:

**Figure 8:** Variation of the yield as a function of the temperature evolution (i) and the Van't Hoff curve (j).



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{Kavak, 2009; Saravanan et al., 2020}) \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (11)$$

Where:

R: constant of perfect gases,

T: absolute temperature of the system in (K).

$K_d$ : adsorption equilibrium constant

$q_e$  is the equilibrium adsorbed amount (mg/g)

$C_e$ : is the equilibrium concentration (mg/L)

The graphical representation of  $\ln K_d$  as a function of  $\frac{1}{T}$  is a linear line whose slope is  $-\frac{\Delta H^0}{R}$  and the intercept  $\frac{\Delta S^0}{R}$  (**figure 8j**). The different thermodynamic parameters are given in **table 8**.

The negative value of the enthalpy  $\Delta H^0$  shows that the adsorption reaction of methylene blue on the support is exothermic, the negative value of the entropy  $\Delta S^0$  corresponds to a decrease in the degree of disorder of the adsorbing particles. The positive values of the free energy  $\Delta G^0$  at 303 K, 313K, 323K and 333K indicate that the adsorption reaction is non-spontaneous.

**Table 8:** Thermodynamic parameters of methylene blue adsorption on the composite material

Température (K)	$K_d$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)
303	0.391	2363.720		
313	0.375	2550.170	-3890.270	-20.640
323	0.348	2829.680		
333	0.343	2956.370		

## Conclusion

The objective of this study was to investigate the removal of methylene blue in aqueous media using titaniferous sand and attapulgite. The use of attapulgite as an additive material significantly increased the removal efficiency of methylene blue up to 95%. The effects and different types of interactions between factors such as ratio, concentration, pH and time were studied using a full four-factor, two-level factorial design. The probabilities of the effects of concentration ( $p=0.0017$ ) and pH ( $p=0.0162$ ) were less than the threshold value  $\alpha =0.05$  for capacity. This shows that the effects of concentration and pH greatly influence the adsorption capacity. While for the yield, the only significant effect is pH. Elovich, first-order, second-order kinetics and intraparticle diffusion were used to model the adsorption phenomenon of methylene blue on the composite material. Based on the coefficients of determination of the different kinetic models: first order ( $R^2 =0.987$ ), second order ( $R^2 =0.998$ ), Elovich ( $R^2 =0.985$ ), intraparticle diffusion ( $R^2 =0.975$ ) and based on the comparison between the equilibrium adsorption capacity  $q_e$  (exp) =7.3562mg/g obtained experimentally and  $q_e$  (cal) =7.6863mg/g calculated, the pseudo-second order kinetics was found to be the most appropriate model to describe the adsorption of methylene blue. The thermodynamic study showed that the adsorption reaction of methylene blue on the mixture of titaniferous sand and attapulgite is a non-spontaneous and almost complete exothermic reaction.

## REFERENCES

- Aarfane, A., Salhi, A., El Krati, M., Tahiri, S., Monkade, M., Lhadi, E. K., & Bensitel, M. (2014). Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(6), 1927–1939.
- Abbaz, M., Aba, R., El, R., Lhanafi, S., & El, N. (2014). *Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous)*. 5, 2418–2425.
- Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*, 12(6–7), 762–771.
- Biophys, J. P. C., Aa, O., & Aj, O. (2014). *Journal of Physical Chemistry & Kinetic Study of Decolorization of Methylene Blue with Sodium Sulphite in Aqueous Media : Influence of Transition Metal Ions*. 4(2), 1–7.
- Bonetto, L. R., Ferrarini, F., De Marco, C., Crespo, J. S., Guégan, R., & Giovanela, M. (2015). Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 11–20.
- Chen, Xi, Li, P., Zeng, X., Kang, Y., Wang, J., Xie, H., Liu, Y., & Zhang, Y. (2020). Efficient adsorption of methylene blue by xanthan gum derivative modified hydroxyapatite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 1040–1048.
- Chen, Xiaoyu, Song, X., & Sun, Y. (2016). *with Core-Shell Structure for Dye Adsorption*. 2016.
- El-Sayed, G. O. (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel

fiber. *Desalination*, 272(1–3), 225–232.

Gupt, C. B., Bordoloi, S., Sekharan, S., & Sarmah, A. K. (2020). Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application. *Journal of Hazardous Materials*, 396(April), 122594.

Gürses, A., Dođar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., & Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1–3), 217–228.

Jayasantha Kumari, H., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T. K., Radhakrishnan, S., & Vasudevan, D. (2017). An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 324–333.

Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., & Yaacoubi, A. (2010). Removal of basic dye “methylene blue” in aqueous solution by Safi clay. *Revue Des Sciences de l'Eau*, 23(4), 375–388.

Kavak, D. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 308–314.

Mekatel, E. H., Amokrane, S., Aid, A., Nibou, D., & Trari, M. (2015). Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 336–344.

Oladipo, A. A., Gazi, M., & Saber-Samandari, S. (2014). Adsorption of anthraquinone dye onto eco-friendly semi-IPN biocomposite hydrogel: Equilibrium isotherms, kinetic studies and optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 653–664.

Ozer, C., Imamoglu, M., & Turhan, Y. (2012). *Toxicological & Environmental Chemistry Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks*. November 2014, 37–41.

Salehi, E., Askari, M., Velashjerdi, M., & Arab, B. (2020). Phosphoric acid-treated Spent Tea Residue Biochar for Wastewater Decoloring: Batch Adsorption Study and Process Intensification using Multivariate Data-based Optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 158(July), 108170.

Salem, I. A., & El-maazawi, M. S. (2000). *Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces*. 41, 1173–1180.

Saravanan, A., Sundararaman, T. R., Jeevanantham, S., Karishma, S., Kumar, P. S., & Yaashikaa, P. R. (2020). Effective adsorption of Cu(II) ions on sustainable adsorbent derived from mixed biomass (*Aspergillus campestris* and agro waste): Optimization, isotherm and kinetics study. *Groundwater for Sustainable Development*, 11(July), 100460.

Taylor, P., Banat, F., Al-ashah, S., Zomaout, R., & Qtaishat, B. (n.d.). *Desalination and Water Treatment Photodegradation of methylene blue dye using bentonite as a catalyst*. January 2015, 37–41.

Venkataraghavan, R., Thiruchelvi, R., & Sharmila, D. (2020). Statistical optimization of textile dye effluent adsorption by *Gracilaria edulis* using Plackett-Burman design and response surface methodology. *Heliyon*, 6(10), e05219.

# Traitement d'un effluent synthétique cyanuré par électrocoagulation avec des électrodes plates en fer et en aluminium

Aftare Nantchiliba, Inoussa Zongo\*, Issa Tapsoba.

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Environnementale et Bioorganique (LCAEBiO), Département de Chimie, UFR/SEA, Université Joseph Ki-Zerbo, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>2</sup>Laboratoire des technologies de l'environnement et des produits naturels, Institut de Recherche en Sciences appliquées et technologies (IRSAT), Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique (CNRST) 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

\*Auteur correspondant ; E-mail : inoussa.zongo@gmail.com; Tél. (00226) 70 24 26 13/76 60 85 89

## RESUME

Les effluents industriels issus des activités minières contiennent de fortes charges de polluants réfractaires qui ne sont pas traités correctement, contribuent à la pollution des eaux, des sols et la chaîne alimentaire. Leur décontamination par les procédés conventionnels biologiques ou physiques est souvent inefficace et requiert l'utilisation des procédés de traitements avancés avec ses limites. Dans le présent travail, nous avons étudié l'élimination du cyanure, d'un modèle synthétique par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Les paramètres pouvant influencer l'élimination du cyanure dans l'effluent synthétique tels que le pH, la durée de l'électrolyse, la densité de courant ainsi que la nature de l'anode ont été étudiés. Les meilleurs abattements sont obtenus avec un effluent à pH 6 pendant 45 min à une densité de courant de 6,25 A/cm<sup>2</sup> en utilisant l'électrode de fer. Avec l'électrode d'aluminium, les meilleurs abattements sont obtenus à un pH proche de 7,4. Dans ces conditions, le pourcentage d'élimination du cyanure dans ce modèle synthétique atteint 94 % pour l'électrode de fer et de 100 % pour l'aluminium. Ces résultats montrent que l'électrocoagulation peut être employée pour traiter, éliminer le cyanure des effluents industriels.

**Mots clés :** Electrocoagulation, fer, aluminium, cyanure.

## ABSTRACT

Industrial effluents from mining activities contain high loads of refractory pollutants that are not treated properly, contribute to the pollution of water, soil and the food chain. Their decontamination by conventional biological or physical processes is often ineffective and requires the use of advanced treatment processes with its limitations. In this work, we investigated the removal of cyanide from a synthetic model by the electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes. Parameters that may influence the removal of cyanide in the synthetic effluent such as pH, duration of electrolysis, current density and the nature of the anode were studied. The best abatements are obtained with an effluent at pH 6 for 45 min at a current density of 6.25 A/cm<sup>2</sup> using the iron electrode. With the aluminum electrode, the best abatements are obtained at a pH close to 7.4. Under these conditions, the percentage of cyanide removal in this synthetic model reaches 94 % for the iron electrode and 100 % for aluminum. These results show that electrocoagulation can be used to treat, remove cyanide from industrial effluents.

**Keywords :** Electrocoagulation, iron, aluminum, cyanide.

## Introduction

L'eau est primordiale à la vie (Batenbaum, 2012). Elle est utilisée pour nos propres besoins quotidiens, elle est indispensable au maintien de notre équilibre. Aussi elle est utilisée dans le maraîchage, outre dans la réalisation des travaux de construction de bâtiments, de routes, etc. Sur ceux, nulle ne peut vivre et ne pourra s'en passer un instant au détriment d'autres substances quotidiennes potentielles. La Journée Mondiale de l'Eau du mardi 22 mars 2016 sur le thème « Solidarité Internationale » rappelle que plusieurs millions de personnes dont les enfants en majorité périssent d'affections contagieuses presque toutes les années, soit un pourcentage estimé à 10 % chaque secondes (PMERE, 2016). Au Burkina-Faso, selon les statistiques effectuées par l'ONG WaterAid, près 1/5 de la population manque d'eau potable (Maba, 2014). L'accessibilité à l'eau potable est entravée par une distribution disproportionnée dans le monde surtout une pollution accrue des eaux par les activités domestiques, agricoles, etc. (Khemis et al., 2006).

Comme partout dans le monde entier, les activités anthropiques comme l'exploitation minière est une source majeure de contamination des eaux compte tenu des produits extrêmement toxiques qui y sont utilisés. Au Burkina Faso, la contamination des eaux de consommation à l'instar des eaux de forages, des retenues d'eaux n'attirent guère l'attention d'aucun même si des travaux de recherche sont effectués. Or certains utilisent les eaux usées provenant quelque part des industries de transformation pour l'arrosage de leur culture maraîchère, la construction d'infrastructures, etc. La nature dégradée de ces eaux est un enjeu pour les conditions de vie des populations si rien n'est fait pour palier au problème de contamination des eaux. En effet, au cours des activités minières certains produits sont utilisés au nombre desquels le cyanure, le mercure, etc. qui peuvent contaminer les différents compartiments de l'environnement et au point où les conséquences mortelles menaceraient toute une communauté entière. Une urgence se pose et il est impérieux de trouver des solutions adéquates pour traiter avant leur déversement dans l'environnement.

Le traitement des effluents miniers est l'un des plus importants défis que doit relever les acteurs miniers. Pour y parvenir plusieurs procédés d'épuration parmi lesquels la coagulation-floculation est physico-chimique (MEYSSAMI et KASAEIAN, 2005; SARIKA et al., 2005) est un prétraitement pour les rejets industriels chargés (GÖHR et al., 1994). Le coagulant le plus largement utilisé est le sulfate d'aluminium dans la décontamination des eaux (EDZWALD, 1993) or cette technique engendre une énorme quantité de boues, s'avèrent moins onéreuse et nécessitent beaucoup de moyens. Pour pallier à ce problème, le procédé de l'électrocoagulation vient en recours.

Toutes méthodes de décontamination des eaux qui existent comportent des avantages et des inconvénients mais parmi elles, l'électrocoagulation constitue une solution adéquate du fait de la disponibilité du fer, le l'énergie solaire et sa mise en œuvre facile. L'électrocoagulation émane de la combinaison entre la coagulation-floculation. Elle a comme avantages la génération, in situ dans l'eau soumise à épuration des ions métalliques obtenus par électrodissolution d'électrodes (fer ou aluminium) capables de former des floes métalliques (Zongo, 2009). D'autres avantages de ce procédé sont la compacité des installations, le faible volume de boues et l'élimination des particules colloïdales de petites tailles (PERSIN et RUMEAU, 1989; POUET, 1994; SHEN et CHI, 1996). L'objectif de cette étude est d'étudier les paramètres pouvant influencer l'élimination du cyanure dans l'effluent synthétique tels que le pH, la durée de l'électrolyse, la densité de courant ainsi que la nature de l'anode.

## **I. Matériel et méthodes utilisées**

### **1. Caractéristiques de l'effluent préparé et réactifs utilisés**

Le cyanure a été utilisé comme molécule modèle dans le cadre de cette étude. L'effluent utilisé a été préparé au laboratoire par dissolution du cyanure dans de l'eau distillée. Le cyanure est utilisé sans purification préalable.

Les cyanures sont peu communs à l'état naturel. L'espèce chimique dépend en grande partie du pH, de la température, de l'oxygène dissous, de la salinité et des autres ions présents. Dans l'eau, les cyanures peuvent se présenter sous forme moléculaire (HCN) ou ion (CN<sup>-</sup>). Leur présence dans les eaux naturelles est surtout liée aux rejets industriels. Les sources de contamination sont les effluents des industries minières, chimiques, etc. (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des cyanures, 2016).

Le cyanure de sodium, un solide cristallin blanc, est facilement soluble dans l'eau. (Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 1979 ; Weast, R.C., 1985)

Des tampons phosphate ont été préparés par prélèvement des masses d'hydrogénophosphate et de dihydrogénophosphate par dissolution de masses  $m_1$  et  $m_2$  dans des quantités raisonnables d'eau distillée. Elles ont été introduites dans un flacon de 1 L, compléter jusqu'à jauge et servies à la préparation de l'effluent synthétique par dissolution du cyanure.

Le pH de l'effluent synthétique a été ajusté avec des solutions aqueuses de soude (NaOH) ou d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tous d'origine FLUKA et ont été utilisés sans purifications préalables. Les réactifs qui ont permis les analyses sont les cyaniver 3,4 et 5 d'origine HACH LANGE GmbH..



## 2. Description du montage expérimental

Le dispositif expérimental qui a servi à la manipulation est composée de :

- un agitateur magnétique de marque AKI color squid white de vitesse maximale 2500 rpm, un potentiostat de marque PalmSens 2 qui sert de générateur, un pH-mètre couplé à une sonde de température de marque MARTINI qui permet de mesurer le pH et la température. Un colorimètre de marque HACH DR/850 pour la mesure des concentrations des effluents cyanurés avant et après leurs traitements, barreau aimanté.
- Quatre lames en aluminium et en fer (deux à deux) toutes de dimensions 15 cmx2cm.
- Papier aluminium (papier abrasif) pour couvrir les effluents synthétiques après chaque traitement afin de réduire la volatilisation du cyanure et un papier abrasif pour le nettoyage des lames.

### 3. Traitement de l'effluent contaminé au cyanure

Les effluents synthétiques cyanurés de concentration  $C=1\text{mg/L}$  ont été préparés en pesant et en dissolvant une masse  $m=1\text{mg}$  de cyanure de sodium dans 1 litre de tampon phosphate déjà préparé. Le pH, la température sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre de marque MARTINI et la concentration initiale de la solution cyanurée à l'aide de l'appareil HACH DR/850.

Après chaque quart d'heure, la température et le pH sont mesurés, l'effluent traité est couvert avec du papier aluminium puis laisser le temps aux floccs de décanter pendant au moins 6 h. L'effluent est ensuite prélevé et soumis à des analyses avec le HACH DR/850 conformément au protocole HACH. L'effluent prélevé est filtré, le pH et la température sont mesurés et le traitement recommence. La vitesse maximale choisie pendant la manipulation est 1200 rpm. Les électrodes de fer ou d'aluminium qui sont utilisées sont souvent couvertes de couches d'oxydes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  protectrices, peuvent lorsqu'elles sont exposées à l'air libre.

**Pour déterminer le taux d'élimination (% E) d'un polluant E la formule suivante est utilisée :**

$$\% E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

Où % E,  $C_0$ ,  $C_1$  est le taux d'élimination, la concentration initiale du cyanure en mol/L et la concentration finale du cyanure en mol/L respectivement.

## II. RESULTATS

### Influence de la nature de l'électrode à différents pH

Les tableaux ci-dessous exposent les résultats de l'élimination du cyanure par des électrodes de fer et d'aluminium de mêmes dimensions.

#### 1. Traitement avec les électrodes en fer

##### Effluent synthétique cyanuré pH 6

Temps de traitement $t=15\text{ min}$		15 min après	
Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
$T_i=27,3\text{ °C}$	$T_f=28,6\text{ °C}$	$T_i=28,6\text{ °C}$	$T_f=26,1\text{ °C}$
$C_i=0,79\text{ mg/l}$	$C_f=0,52\text{ mg/l}$	$C_i=0,52\text{ mg/l}$	$C_f=0,18\text{ mg/l}$
$\text{pH}_i=6,08$	$\text{pH}_f=6,11$	$\text{pH}_i=6,11$	$\text{pH}_f=6,11$
Taux d'abattement %A= 34,18		Taux d'abattement %A= 65,38	
Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>		Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>	

15 min après	
Avant traitement	Après traitement
T <sub>i</sub> = 26,1 °C	T <sub>f</sub> = 26,8 °C
C <sub>i</sub> = 0,18 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,01 mg/l
pH <sub>i</sub> = 6,07	pH <sub>f</sub> = 6,07
Taux d'abattement %A= 94,44	
Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>	

### Effluent synthétique cyanuré pH 7,4

Temps de traitement t= 15 min		15 min après	
Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
T <sub>i</sub> = 26,7 °C	T <sub>f</sub> = 27,2 °C	T <sub>i</sub> = 28,6 °C	T <sub>f</sub> = 28,7 °C
C <sub>i</sub> = 0,56 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,45 mg/l	C <sub>i</sub> = 0,45 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,05 mg/l
pH <sub>i</sub> = 7,4	pH <sub>f</sub> = 7,4	pH <sub>i</sub> = 7,48	pH <sub>f</sub> = 7,55
Taux d'abattement %A= 19,64		Taux d'abattement %A= 89	
Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>		Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>	

## 2. Traitement avec les électrodes en aluminium

### Effluent synthétique cyanuré pH 6

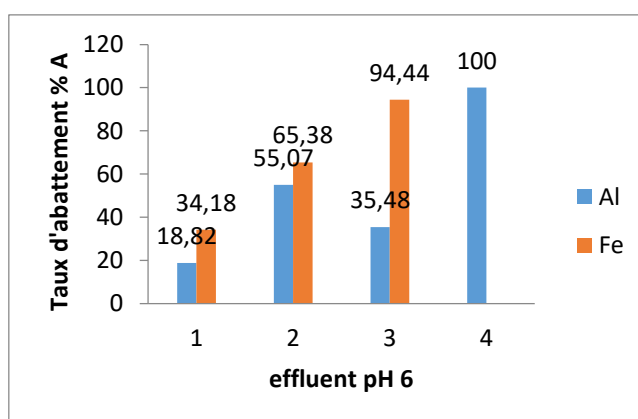
Temps de traitement t= 15 min		15 min après	
Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
T <sub>i</sub> = 25,8 °C	T <sub>f</sub> = 25,7 °C	T <sub>i</sub> = 25,7 °C	T <sub>f</sub> = 25,7 °C
C <sub>i</sub> = 0,85 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,69 mg/l	C <sub>i</sub> = 0,69 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,31 mg/l
pH <sub>i</sub> = 6,09	pH <sub>f</sub> = 6,12	pH <sub>i</sub> = 6,12	pH <sub>f</sub> = 6,13
Taux d'abattement %A= 18,82		Taux d'abattement %A= 55,07	
Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>		Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>	

15 min après		30 min après	
Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
T <sub>i</sub> = 25,7°C	T <sub>f</sub> = 25,9 °C	T <sub>i</sub> = 25,9 °C	T <sub>f</sub> = 29 °C
C <sub>i</sub> = 0,31 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,20 mg/l	C <sub>i</sub> = 0,20 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,0 mg/l
pH <sub>i</sub> = 6,13	pH <sub>f</sub> = 6,14	pH <sub>i</sub> = 6,03	pH <sub>f</sub> = 6,10
Taux d'abattement %A= 35,48		Taux d'abattement %A= <b>100</b>	
Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>		Densité du courant= 6,25 A/m <sup>2</sup>	

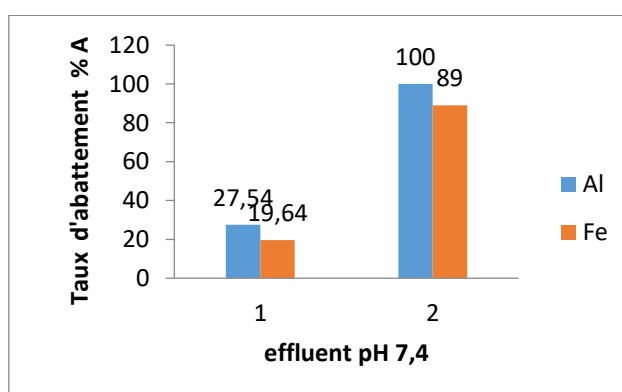
### Effluent synthétique cyanuré pH 7,4

Temps de traitement t= 15 min		15 min après	
Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
T <sub>i</sub> = 27,2 °C	T <sub>f</sub> = 27,6 °C	T <sub>i</sub> = 28,6 °C	T <sub>f</sub> = 28,6 °C
C <sub>i</sub> = 0,69 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,5 mg/l	C <sub>i</sub> = 0,5 mg/l	C <sub>f</sub> = 0,0 mg/l
pH <sub>i</sub> = 7,4	pH <sub>f</sub> = 7,4	pH <sub>i</sub> = 7,4	pH <sub>f</sub> = 7,5
Taux d'abattement	%A= 27,54	Taux d'abattement	%A= 100
Densité du courant=	6,25 A/m <sup>2</sup>	Densité du courant=	6,25 A/m <sup>2</sup>

Avec ces différents tableaux, des histogrammes ont été construits. Les histogrammes ci-dessous établissent une comparaison entre les électrodes de fer et aluminium pour des pH 6 et 7,4. Ces histogrammes ci-dessus illustrent le taux d'abattement du cyanure dans les effluents synthétiques pH 6 et 7,4 traités avec le fer et l'aluminium respectivement pendant des temps réguliers de 15 minutes.



**Figure 1 :** Effet de la nature des électrodes (électrodes en aluminium et en fer), du pH sur l'élimination du cyanure à pH 6 respectivement pendant des temps réguliers de 15 minutes.



**Figure 2 :** Effet de la nature des électrodes (électrodes en aluminium et en fer), du pH sur l'élimination du cyanure à pH 7,4 respectivement pendant des temps réguliers de 15 minutes.

## Discussion

Le but de ce travail était d'étudier les paramètres opératoires pour l'élimination du cyanure par électrocoagulation afin de déterminer les meilleures conditions, notamment la nature du matériau d'électrode (fer ou aluminium) pour une élimination optimale de ce polluant des effluents miniers.

La nature physico-chimique de l'anode sur le taux d'élimination du cyanure a été étudiée en comparant le rendement du traitement des électrodes de fer avec les électrodes d'aluminium de mêmes dimensions (Figure 1 et 2).

La concentration de cyanure est rabattue dans l'effluent synthétique avec un taux de 100 % et 94 % au bout de 1 h15 min avec l'électrode en aluminium et en fer respectivement. Au regard, de ces taux d'abattement obtenus au pH 6, l'électrode de fer est meilleure que celui d'aluminium. Ce résultat est comparable aux travaux de Bako (2021) qui a obtenu un taux d'élimination de 52,4 % et 39,6 % avec une électrode de fer à un pH proche de la neutralité et une électrode d'aluminium respectivement dans un effluent synthétique au bleu de méthylène. Ces résultats sont aussi meilleurs que ceux obtenus par Bako et al. (2021). Par ailleurs, Moussavi et al. (2011) ont obtenus des résultats semblables (98/100 %) après avoir traité des effluents contaminés en cyanure.

La figure 2 montre qu'au bout de 30 minutes, les taux d'abattement de 100 % et 89 % sont obtenus avec les électrodes en aluminium et en fer respectivement pour un pH 7,4.

Au regard de cet histogramme les électrodes en aluminium donnent de meilleurs taux d'abattement par rapport aux électrodes en fer pour un pH 7,4. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par Zodi (2011) qui a traité des effluents pollués en arsenic et a obtenu des taux d'abattement de 91,5 % et 88 % respectivement avec des électrodes en aluminium et en fer. Lorsqu'on fait une comparaison de nos résultats et ceux obtenus par Zodi, on constate que les notre sont meilleurs.

## Conclusion

À la lumière des résultats trouvés dans ce travail, l'effluent synthétique cyanuré est traité par électrocoagulation avec les électrodes de fer et d'aluminium. Lorsqu'un courant traverse une électrode dans l'effluent synthétique par la méthode d'électrocoagulation, un taux d'abattement efficace est obtenu. Par fixation de la densité de courant qui est de 6,25 m<sup>2</sup>/A et par optimisation du pH, le choix des meilleurs matériaux d'électrodes et la durée de traitement, les meilleurs abattements sont de 94 % et 100 % à pH 6 et 7,4 pendant 45 min en utilisant les électrodes de fer et d'aluminium respectivement. Avec l'essor des énergies solaires, cette étude est en phase de réalisation à grande échelle par la conception d'un pilote de traitement continu pour éliminer des molécules plus complexes telles les pesticides, tous les polluants organiques persistants, etc.

## Références bibliographiques

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des cyanures : méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique – distillation manuelle, MA. 300 – CN 1.2, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 26 p.
- Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Vol. 7. 3e édition. John Wiley & Sons, New York, NY. p. 308 (1979).
- Weast, R.C. (dir. de publ.). CRC handbook of chemistry and physics. 66e édition. CRC Press, Boca Raton, FL 1985.
- Yibor Fabrice Roland BAKO, Inoussa ZONGO, Yssouf KARANGA, Issa TAPSOBA, Issoufou SAWADOGO et Barthélemy BAGA. Etude des paramètres opératoires d'électrocoagulation pour le traitement d'un effluent de textile : exemple du bleu de méthylène. 2021.
- G. Moussavi, R. Khosravi and M. Farzadkia, "Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Ground-water Using an Electrocoagulation Process: Batch and Continuous Experiments," Desalination, Vol. 278, No. 1-3, 2011, pp. 288-294. doi:10.1016/j.desal.2011.05.039.
- Batenbaum JC. Synthèse de l'Association Santé Environnement sur la pollution de l'eau. Forum Mondial de l'Eau. 2012.
- Maba B. 2014. Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite. Mémoire de Master, Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou. Mahmood.

PMERE (Programme Mondial sur l'Evaluation des ressources en Eau). 2016. Rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau 2016 : l'eau et l'emploi. UNESCO, Paris.

SARIKA R., N. KALOGERAKIS et D. MANTZAVINOS (2005). Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly electrolytes. *Environ. Int.*, 31, 297-304.

MEYSSAMI B. et A.B. KASAEIAN (2005). Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresour. Technol.*, 96, 303-307.

EDZWAMD J.K. (1993). Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Sci. Technol.*, 27, 21-35.

GÖHR F., F. HERMANUTZ et W. OPPERMANN (1994). Ozonation: an important technique to comply with new Germany laws for textile wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 30, 255-263.

Zodi S, Merzouk B, Potier O, Lapicque F, Leclerc J-P. 2013. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Sep. Purif. Technol.*, 108: 215–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.052>

PERSIN F et M. RUMEAU (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune Eau*, 42, 45-56.

POUET M.F. (1994). Traitements physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, 163 p., N° ordre 44313.

SHEN G.H. IN et F. CHI. F.P. (1996). Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Res.*, 30, 387-392.

PERSIN F. et M. RUMEAU (1989). Le traitement électrochimique des eaux et effluents. *Trib. Eau*, 42, 45-56.

Zongo I. 2009. Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Khemis M, Leclerc J-P, Tanguy G, Valentin G, Lapicque F. 2006. Treatment of industrial liquid waste by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. *Chem. Ing. Sci.*, 61(11): 3602-3609. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.12.034>

# Quantification des constituants valorisables des batteries lithium-ion usagées

TCHEGUENI Sanonka\*, KPETEMEY Amen, ANOVE Komla M., KILI Koffi, TCHANGBEDJI Gado  
*Laboratoire Gestion Traitement et Valorisation des Déchets, (GTVD) Faculté Des Sciences, Université de Lomé,  
B.P.1515, Lomé-Togo*

*Auteur correspondant : tchegsani@gmail.com*

## Résumé

L'utilisation croissante des batteries lithium-ion dans les appareils électroniques et dans les véhicules électriques génère de grandes quantités de batteries usagées et crée de graves problèmes environnementaux. Ces batteries en fin d'usage sont souvent rejetées sans traitement préalable. La phase  $\text{LiCoO}_2$  est la plus prédominante dans la cathode et le graphite sur la feuille de cuivre forme l'anode. Le reste est constitué de solvant électrolytique, d'adhésif et autres impuretés. La mise en place d'un système de récupération et valorisation de ces batteries lithium-ion usagées peut contribuer à protéger l'environnement et à générer une valeur ajoutée. C'est dans cette optique que cette étude a été entreprise avec pour objectif le démantèlement des batteries lithium-ion usagées pour une récupération ultérieure des éléments métalliques précieux. Pour se faire, des batteries usagées ont été collectées, déchargées de leur électricité puis démantelées et les différents constituants quantifiés. Les batteries sont constituées d'enveloppe en acier et en plastique, de l'anode, du séparateur imbibé d'électrolyte et de la cathode. L'anode est constituée de graphite déposé sur une feuille de cuivre représentant 15,15% de son poids et la cathode d'une feuille d'aluminium (3,93%) et d'oxyde de lithium et de cobalt. Les caractérisations physico-chimiques de la poudre cathodiques donnent  $\text{CoO}$  (21,61%),  $\text{Li}_2\text{O}$  (5,33%),  $\text{MnO}$  (19,50%) et  $\text{NiO}$  (0,90%). Au terme de cette investigation, on note que le cuivre, l'aluminium, l'acier, le cobalt et le lithium peuvent être récupérés et valorisés. Toutefois, il est indispensable de mettre au point un procédé chimique pour récupérer les éléments métalliques de la cathode. Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé la composition chimique du matériau cathodique. Les résultats de ces analyses donnent une idée sur la récupération ultérieure des éléments métalliques. Les futurs travaux se consacreront à l'obtention du cobalt et lithium sous leur forme oxyde.

## 1 Introduction

Les batteries lithium-ion (LIB) sont considérées comme l'une des types de piles rechargeables les plus utilisées dans les appareils électroniques portables depuis les années 1990.

La construction de telles batteries utilise des composés d'oxyde de lithium et de cobalt ( $\text{LiCoO}_2$ ) en tant que matériaux de cathode actifs.  $\text{LiCoO}_2$  a été largement utilisé comme principal matériau cathodique dans les batteries Li-ion pour les appareils électroniques portables [1], depuis sa première synthèse par Goodenough en 1980 [2] et sa première commercialisation par Sony en 1991 [5]. Par la suite, divers matériaux contenant du Li, tels que  $\text{LiFePO}_4$  [4],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [3], et  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [6], ont été développés et ont été largement appliqués. Cependant,  $\text{LiCoO}_2$  est souvent utilisé dans les batteries de téléphone mobile en raison de sa compétitivité et de sa densité d'énergie élevée, ce qui contribue à la taille plus petite de l'appareil [7]. L'approvisionnement durable de  $\text{LiCoO}_2$  est essentiel au développement durable de téléphone portable dans le monde entier et à son utilisation continue par les humains [8]. Le  $\text{LiCoO}_2$  sert de stockage d'énergie lors du chargement et de source d'énergie lors du déchargement. L'anode est une fine feuille de cuivre revêtu d'un mélange de graphite de carbone, conducteur, liant et adhésifs. Si les LIB usagés sont simplement éliminés, un grave problème environnemental serait causé par les fuites d'électrolytes organiques ainsi qu'un risque d'explosion ou d'incendie dû au lithium qu'elle contient. Les éléments métalliques (Co, Li, Mn, Ni, Al, Cu...) précieux contenus dans les électrodes des batteries sont indispensables. Il s'avère donc très important de les récupérer pour des raisons économique, sanitaire et environnementale.

Par conséquent, il est important de mener des recherches sur la récupération des éléments métalliques précieux contenus dans des déchets LIB. Les principales technologies de recyclage peuvent être divisées en pyrométallurgie, biométallurgie et hydrométallurgie.

Cette étude porte sur la quantification des différents éléments métalliques contenus dans les batteries lithium-ion usagées. On s'attendait à ce que les résultats obtenus seront utiles pour le développement ultérieur d'un procédé approprié pour la lixiviation et la récupération de ces éléments contenus dans de telles batteries.

## 2. METHODOLOGIE

### 2.1 Démantèlement des batteries

Les batteries Lithium-ion usagées des téléphones portables ont été collectées au port autonome de Lomé (TP3). Par une procédure manuelle à l'aide de pinces et scies les batteries ont été démontées. La cathode et l'anode récupérées sont pesées, puis préparées pour la récupération de la poudre cathodique. Les poids des différents composants (acier, papier, plastique, électrodes, etc.) ont été mesurés.

### 2.2. Procédure de lixiviation à l'eau à l'anode

Le matériau anodique est immergé dans de l'eau déminéralisée dans un bécher avec couvercle. Après deux heures, le graphite s'est détaché de la feuille de cuivre sous l'effet de l'agitation.

### 2.3. Préparation de la poudre cathodique

La cathode est traitée avec, un volume connu de solution de NaOH 1M (1 :5), pendant 24h sous agitation magnétique. La solution obtenue est ensuite filtrée et le matériau cathodique séparé de l'aluminium est récupérer, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, afin d'éliminer la soude résiduelle avant d'être séché à l'étuve à 105°C pendant 24h.

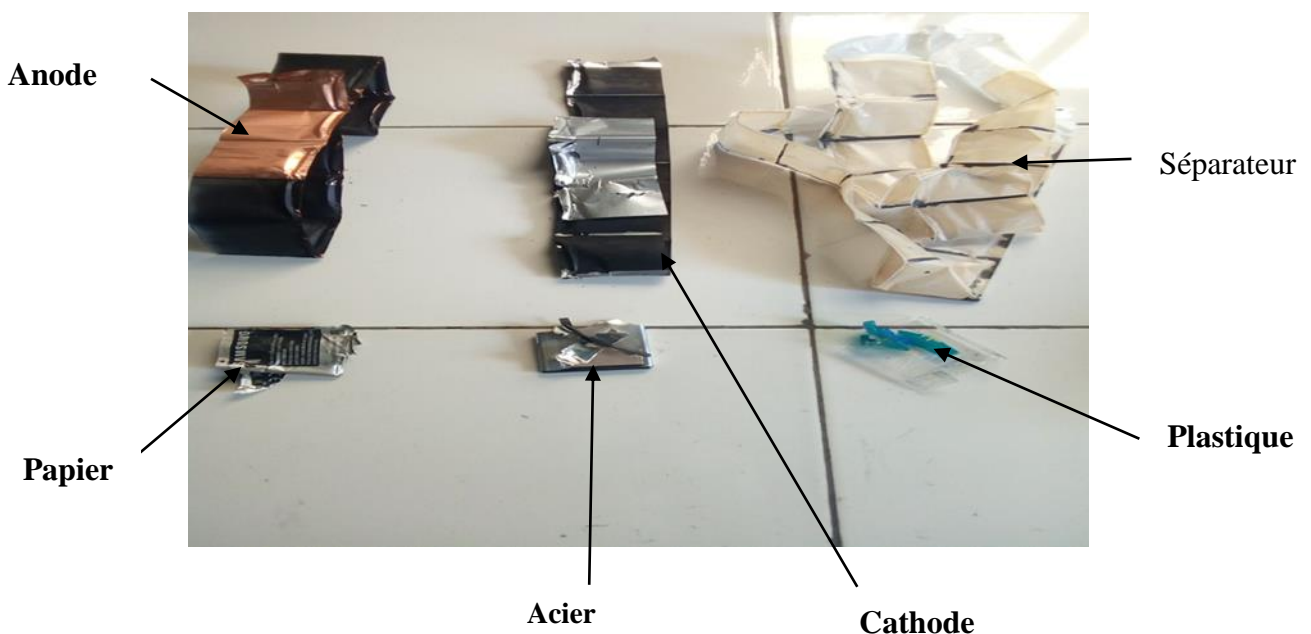
### 2.4 Caractérisation de la poudre cathodique

Le dosage des éléments métalliques contenus dans la poudre a été réalisé sur un Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif, (ICP-OES).

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Démantèlement de la batterie lithium-ion.

Les batteries lithium-ion démontées avec ses différents composants sont illustrés à la figure ci-dessous. On obtient les différents constituants tel que : l'enveloppe extérieure (souvent en acier), les séparateurs et les électrodes anodique et cathodique. La cathode et l'anode ont ensuite été sélectionnées comme cible de recherche. Les composants ont été soigneusement séparés.



**Figure 1 :** Démantèlement de la batterie Lithium-ion

### 3.2 Quantification des différentes parties de la batterie lithium-ion

Le tableau 1 donne les résultats de la quantification des différentes parties des batteries lithium-ion étudiées.

L'analyse de ces résultats révèle que la constitution de la batterie varie en fonction des fabricants et sont respectivement anode (24,40%), cathode (35,86%), acier (21,10%) et les restes plastiques et papier (11,67%). La quantification de l'électrolyte n'est pas possible car il est dispersé entre la cathode et l'anode.

Poids batterie (g)	% Anode	% Cathode	% Acier	% Autres
25,49	24,40	35,86	21,10	11,67

**Tableau 1** : Teneur des différentes fractions de batterie lithium-ion usagée.

### 3.3 Estimation du cuivre dans l'anode et d'aluminium dans la cathode

Le tableau 3, présente les résultats en moyenne du cuivre anodique et d'aluminium à la cathode.

Selon ces résultats, une batterie lithium-ion contient une portion significative du cuivre et d'aluminium pouvant être récupérer et valoriser.

	Teneur (%)
Aluminium	<b>3,93</b>
Cuivre	<b>15,15</b>

**Tableau 2** : Teneur en cuivre et aluminium dans les électrodes de batterie lithium-ion

### 3.4. Composition chimique

La composition chimique de la cathode est consignée dans le tableau 4. La cathode est essentiellement composée de CoO (21,61%), de MnO (19,50%) et le Li<sub>2</sub>O (5,33%). Ces résultats indiquent que la cathode ne contient non seulement que des matériaux de cathode d'oxyde de lithium et de cobalt (LiCoO<sub>2</sub>), mais également de petites quantités d'autres métaux (Mn et Ni), ceci dû au dopage et à la modification de surface utilisée pour augmenter la capacité des LIBs [9].

	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CoO	%CuO	%Li <sub>2</sub> O	%MnO	%NiO
<b>Cathode</b>	3,76	21,61	0,20	5,33	19,50	0,90

**Tableau 3** : Teneur en ingrédients métalliques de la cathode de LIBs.

### Conclusions

Le démantèlement des batteries lithium-ion a été développé dans ce travail permettant de connaître les différents composants d'une batterie lithium-ion, et leur teneur. Les résultats ont révélé les différents constituants d'une batterie lithium-ion tels que l'enveloppe externe (souvent en acier), le papier, plastique, séparateur et les électrodes (anode et cathode) liées respectivement aux collecteurs en cuivre et aluminium par un liant, qu'on peut récupérer et les valoriser. Les résultats de la composition chimique de la cathode ont révélé les différents teneurs en éléments métalliques dans la cathode.

Il ressort de cette étude que la poudre cathodique peut être détaché des feuilles d'aluminium par lixiviation basique à la soude, et les éléments métalliques peuvent être extrait de celle-ci pour la valorisation.

### Références Bibliographiques

- [1] Etacheri, V. ; Marom, R. ; Elazari, R. ; Salitra, G. ; Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced li-ion batteries: a review. *Energ. Environ. Sci.* 4 (9), 3243–3250.
- [2] Mizushima, K.; Jones, P.C.; Wiseman, P.J.; Goodenough, J.B. (1980). Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.* 15, 783–789.
- [3] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. (2017). Novel approach for in situ recovery of lithium carbonate from spent lithium ion batteries using vacuum metallurgy. *Environ. Sci Technol.* 51, 20, 11960–11966.



- [4] Zhang, X.; Hulzen, M. V.; Singh, D. P.; Brownrigg, A.; Wright, J. P.; Dijk, N. H.; Wagemaker, M. (2015). Direct view on the phase evolution in individual LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles during Li-ion battery cycling. *Nat. Commun.* 6,8333.
- [5]. Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. (1992). Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 9–25.
- [6] Zheng, J. ; Engelhard, M. H. ; Mei, D. ; Jiao, S. ; Polzin, B. J. ; Zhang, J. G. ; Xu, W. (2017). Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy* 2 (3), 17012.
- [7] Yoon, M.; Dong, Y.; Yoo, Y.; Myeong, S.; Hwang, J.; Kim, J.; Choi, S. H.; Sung, J.; Kang, S. J.; Li, J.; Cho, J. (2018). Unveiling nickel chemistry in stabilizing high-voltage cobalt-rich cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Funct.Mater.* 1907903.
- [8]. Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. (2018). A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 2, 1504–1521.
- [9] Li Li, Wenjie Qu, Xiaoxiao Zhang, Jun Lu, Renjie Chen, FengWu, Khalil Amine. (2015). Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries *Journal of Power Sources* 282 (2015) 544e551 [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

# Etude d'impact des intrants agricoles sur la pollution chimique des sols en zone de culture cotonniere de kolo-kope au togo

KOKOU Kossi<sup>1\*</sup>, Moursalou KORIKO<sup>1</sup>, DEGBE Koffi A.<sup>1</sup>, TCHEGUENI Sanonka<sup>1</sup>, BAFAI D. D.<sup>1</sup>, Gado Tchangbedji<sup>1</sup>

*1 Laboratoire GTVD (Gestion Traitement et Valorisation des Déchets), Faculté Des Sciences, Université de, BP : 1515, Lomé, TOGO*

\*Correspondance : [kokoukossi22@gmail.com](mailto:kokoukossi22@gmail.com)

**Résumé :** Le monde agricole contraint par l'évolution démographique et le développement industriel a recours aux intrants agricoles pour relever le défi qui s'impose à lui. Ces intrants utilisés comme fertilisants des sols par apport de nutriments, dégradent progressivement les sols. Dans le souci de protéger l'espace agricole, il est nécessaire de déterminer l'impact des intrants sur les sols. C'est ainsi que ce travail a été entrepris pour évaluer le niveau de pollution dû aux intrants dans les sols. Des échantillons de sols sont prélevés dans les champs de coton pendant la saison sèche. Après leur minéralisation, les solutions obtenues ont été analysées au spectrophotomètre d'absorption atomique pour la détermination des métaux étudiés ( Cd, As, Pb, Cu, Zn, Fe). Quant à la détermination de résidu de pesticides les analyses ont été effectuées par chromatographie. Les résultats des différentes analyses montrent que les concentrations des ETM varient de 0,022 mg/kg (pour le Cd ) à 5647,31 mg/kg (Fer). Celles des résidus de pesticides sont relativement faibles. Les valeurs trouvées lors des différentes analyses comparées aux normes françaises montrent qu'aucun seuil n'est atteint. Aucun risque de pollution ne menace pour l'instant ce domaine. La spéciation des métaux est en cours et nous sommes dans l'attente des résultats.

**Mots clés :** sol, élément trace métallique, pesticides, environnement.

## 1. INTRODUCTION

Le sol, dans son rôle de support de production et de culture végétale, constitue un patrimoine dont la gestion durable doit s'imposer comme une préoccupation majeure, à cause de son rôle d'interface vitale entre la biosphère, l'homme et l'environnement et de son caractère pratiquement non renouvelable à l'échelle des générations humaines [1]. L'étude du sol s'intéresse à plusieurs domaines dont l'agriculture. L'agriculture représente le champ le plus traditionnel de la Science du sol et occupe depuis, une grande partie des activités humaines. Mais depuis quelques décennies une nouvelle préoccupation très inquiétante qui prend de l'ampleur englobe : la pollution des sols, le traitement des déchets, la qualité des sols.... Ces préoccupations qui, devenues des problèmes dont il faut trouver des solutions font l'objet d'études depuis plusieurs décennies. En réalité, l'agriculture fait partie de l'une des principales sources de revenus surtout dans les Pays En Développement (PED). Dans ces pays l'industrialisation est un fait très récent. Cependant depuis des siècles, c'est l'agriculture qui assurait la plus grande partie des besoins des populations. En exemple la culture cotonnière est l'une des principales cultures de rente et d'exportation en Afrique de l'ouest. Il est donc estimé que 2 à 3 millions de ménages d'Afrique de l'Ouest et du Centre cultivent le coton sur des champs d'une superficie moyenne d'un hectare. Ces ménages évoluant sans cesse en nombre entraînent une réduction des espaces cultivables. A côté, il faut nourrir aussi le monde industriel évoluant grâce aux productions agricoles. Cette situation exige une solution concrète : celle de l'utilisation d'intrants dont les engrais pour augmenter la rentabilité. C'est dans cette optique que le génie industriel a fait son apparition pour soulager aussi bien le monde agricole qu'industriel par la production massive des produits chimiques tels que les engrais minéraux afin d'intensifier l'agriculture.

Au Togo, l'introduction des engrais chimiques dans l'agriculture a commencé dans les années 1974 avec la création de la Société Togolaise du Coton (SOTOCO) Mais aujourd'hui c'est la Centrale d'Approvisionnement et de Gestion des Intrants Agricoles (CAGIA) qui assume cette responsabilité. Ces engrais ont pour rôle d'apporter aux plantes des nutriments pour leurs assurer un bon développement. Cependant leur usage, même avec précaution présente des risques dont les plus importants sont la toxicité vis-à-vis de l'homme, l'atteinte à la biodiversité et les déséquilibres de la faune.

Ce constat, peut être, inattendu conduit à une prise de conscience générale. Très tôt, il parait donc impératif de mettre de l'ordre dans les nouvelles pratiques agricoles. C'est ainsi qu'à la Conférence de Rio en 1992 sur le développement et l'environnement, il a été décidé de contrôler le devenir des différents engrais chimiques utilisés dans l'agriculture. La connaissance du comportement des polluants inorganiques est indispensable dans le cadre d'une évaluation détaillée des risques, en vue de la protection des sols

C'est dans ce cadre que s'articule ce sujet dont le thème conduit à faire l'état des lieux de la pollution des sols par les engrais chimiques en zone de culture cotonnière à Kolo-kopé au Togo. Pour ce faire, des échantillons de sol ont été prélevés en saison sèche pour les différentes analyses.

## **2. MATERIEL ET METHODES**

### **2.1. Présentation du site**

#### **2.1.1. Choix du site**

Le site choisi pour cette étude est un espace expérimental sur lequel on cultive chaque année du coton (principale culture d'expérimentation) auquel on associe d'autres plantes aussi expérimentées. La raison principale qui est à l'origine de ce choix est due au fait que ce site reçoit régulièrement et depuis des années, d'engrais ainsi que des produits phytosanitaires. Deux types d'engrais sont régulièrement utilisés : le NPK et l'urée.

Le site est un domaine très vaste avec une superficie environs 400 ha et comportant des zones dont certaines sont régulièrement exploitées, d'autres en jachères et des endroits non encore exploités.

Les parcelles cultivées reçoivent chaque année les mêmes types de cultures pendant plusieurs années avant de passer en jachère.

#### **2.1.2. Situation géographique du site**

Le Centre de Recherche Agronomique de la Savane Humide (CRA-SH) de Kolo-kopé est situé à 12 km à l'Est de la ville d'Anié sur la rive droite du fleuve Mono. Situé à 74 mètres d'altitude, Kolo-kopé a pour coordonnées géographiques : 6°27'53" N et 1°14'2" E en DMS (degrés, minutes, secondes) ou 6.46472 et 1.23389 (en degrés décimaux) (figure 1)

## **2.2. ECHANTILLONNAGE**

### **2.2.1. Présentation des différents sols échantillonnés**

#### **2.2.1. Présentation des différents sols échantillonnés**

Nos échantillons ont été prélevés sur quatre différents espaces du domaine dont l'espace jamais exploité depuis l'existence du site à nos jours (espace N°1). Les espaces N°2 et N°3 reçoivent régulièrement chaque année des cultures de coton puis l'espace en jachère de plus d'une décennie et l'espace N°4 qui étant une surface abandonnée de plus d'une décennie

L'espace N°2 est subdivisé en plusieurs parcelles regroupées en petit groupes de cinq. Les parcelles d'un même groupe reçoivent des traitements identiques. Mais d'un groupe à un autre les traitements sont différents et on a :

- \*  $L + \frac{1}{2}D$  : sol Labouré et recevant une demi-dose d'engrais.
- \*  $L + D$  : sol Labouré et recevant une Dose Normale d'engrais.
- \*  $L + TPC + D$  : sol Labouré et recevant Terre de Parc (déchets de moutons) avec Dose Normale d'engrais.
- \*  $NL + PG + D$  : sol Non Labouré + paillage (sol couvert de tiges de cotonniers) avec Dose Normale d'engrais.

La Dose Normale d'engrais utilisé pour les de Figure 1 rais est de 150kg / hectare (pour le N. L'espace N°3 reçoit une surdose d'engrais c'est à dire 200kg / hectare (en N.P.K-SB) + P.K-SB) + 50kg / hectare (pour l'urée).

- \* 50kg / hectare (pour l'urée).

Au total sept (7) sols ont été échantillonnés. Au niveau de chaque sol les prélèvements ont été faits suivant deux horizons (0 – 20 cm et 20 cm- 40 cm), ce qui donne au total huit (8) échantillons composites. La figure 2 présente l'aspect du sol échantillonné en saison sèche.

(L'échantillonnage a été réalisé saison sèche précisément durant le mois de mars)

## 2.2.2. Instruments pour le prélèvement des échantillons

Au cours de l'échantillonnage nous avons utilisé une tarière à main.



Fig. 1 : Tarière à main



Fig. 2 : Aspect du sol échantillonné en saison sèche

## 2.2.3. Méthodes d'échantillonnage

Nous avons opté pour une répartition systématique, dont la grille est à maille carrée [2] Chaque parcelle est recouverte

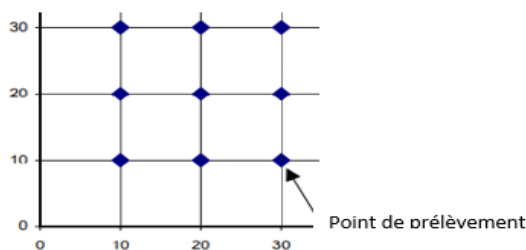


Fig. 3 : Répartition systématique à grille à maille carrée

## 2.3. Analyses de sol en laboratoire

### 2.3.1. Emballage et transport des échantillons

Pour éviter que les polluants ne soient pas adsorbés à la surface des emballages ou que ceux-ci ne puissent pas contaminer les échantillons, nous avons utilisé des sachets en matière plastique pour emballer les échantillons qui ont été utilisés lors des analyses des éléments traces métalliques. [3]

### 2.3.2. Préparation des échantillons

Les échantillons arrivés au laboratoire le même jour après échantillonnage, ont été séchés à la température ambiante (27°C) pendant deux semaines. Ensuite ils ont subi un broyage fin. Les broyats obtenus ont été tamisés à l'aide d'un tamis dont le diamètre des mailles est de l'ordre de 65 µm. Le tamisât issue de ce traitement est celui utilisé lors des analyses.

### 2.3.3. Analyses physico-chimiques des échantillons de sol

Certains paramètres tels que la granulométrie, le pH, la teneur en matières organiques sont couramment considérés comme les principaux paramètres pédologiques [4]. Ils influencent le comportement des ETM, en imposant une capacité maximale de fixation ou en contrôlant leur distribution entre phases particulaires et phases dissoutes. [5]

### Analyse granulométrique, matière organique et pH

La distribution granulométrique d'un échantillon permet de déterminer précisément la texture du sol qui est « estimée » sur le terrain. Elle est déterminée par les quantités respectives de particules de sable, de limon et d'argile présentes dans les échantillons de sol. Au cours de cette étude, il a été réalisé la granulométrie par sédimentation qui a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales. La détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains au sein du liquide, cette analyse a été effectuée au **Laboratoire National du Bâtiment et des Travaux Publics (L.N.B.T.P)** à Lomé selon la norme NFP94-057.

La matière organique a été déterminée par perte au feu.

Le pH du sol ou pH dans l'eau est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de sol et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il est mesuré sur une suspension d'argile dans l'eau dans un rapport de 1/5. Un gramme de sol, tamisé à 75 µm, est mis en contact avec 5 ml d'eau distillée pendant 24 heures sous agitation constante. Après le pH du surnageant est lu sur un pH-mètre

### **2.3.3. Analyse des engrais**

Les espaces N° 2 et 3 reçoivent régulièrement chaque année que deux types d'engrais NPK et Urée. Ces engrais sont fournis tous les ans par la Centrale d'Approvisionnement et de Gestion des Intrants Agricoles (CAGIA).

Ainsi afin d'avoir une idée sur l'origine des contaminations (voire pollutions) des sols étudiés, il est nécessaire d'analyser les engrais utilisés considérés comme agent vecteurs et voir si les métaux qui font l'objet de cette étude s'y trouvent.

### **2.3.4. Détermination de la teneur en élément trace métallique (ETM) et en résidus de pesticides**

#### **2.3.4.1. Minéralisation et solubilisation des échantillons**

La méthode de solubilisation qui est utilisée est la minéralisation par attaque acide (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) selon la norme NF ISO 11466 (méthode à l'eau régale) (ISO, 1995) pour les sols. Elle est réalisée en milieu fermé et à chaud (110-150°C). Pour 1g d'échantillon finement broyé pesé grâce à une balance électrique de type BEL L303i (Pmax=310g, Précision= 0,001), on a utilisé une proportion de 3:1 de mélange d'acide (3ml d'acide chlorhydrique et 1ml d'acide nitrique). Les échantillons, après attaque aux acides et chauffage, sont filtrés à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat obtenu renferme les éléments chimiques à doser.

Le dosage **des métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Zn)** dans les sols est obtenu par passage du filtrat **au spectrophotomètre d'absorption atomique SAA (marque SAA iCE 3000 SERIES THERMO FISCHER)**

#### **- Dosage particulier de l'arsenic**

L'arsenic est aussi spécifiquement analysé au spectrophotomètre à absorption atomique couplé au VP100 générateur d'hydrure. Etant donné que l'Arsenic se trouve sous plusieurs formes, il est nécessaire de procéder à une réduction préalable :  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$  et As organique. Alors on a ajouté au minéralisât (filtrat) du KI (iodure de potassium) à 10% et de l'acide ascorbique à 10% avant de passer à l'analyse. Le dosage a été réalisé au laboratoire GTVD (Gestion, Traitement, Valorisation des Déchets) de l'Université de Lomé au Togo.

**2.3.4.2 :** Le dosage des pesticides a été réalisé en France par chromatographie (à phase gazeuse et liquide) parfois couplée aux spectroscopies de masse au laboratoires **CERECO** Agroalimentaires et Environnement

## **3. RESULTATS ET DISCUSSION**

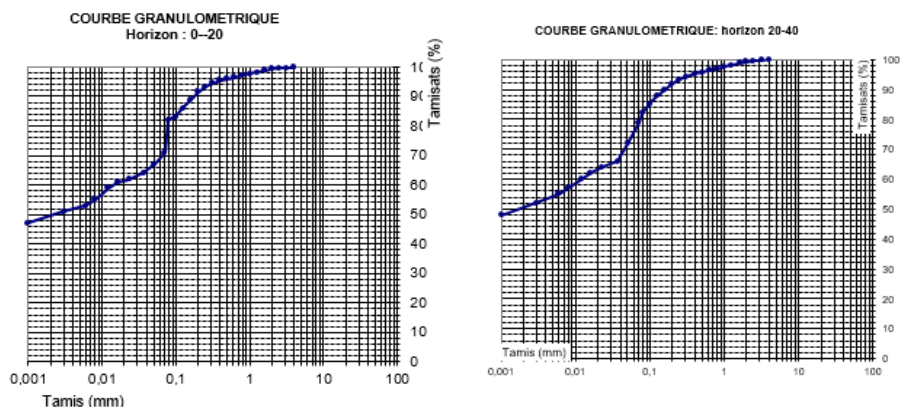
### **3.1. Les paramètres physico-chimiques**

**Analyse granulométrique, pH et matière organique** -Les distributions granulométriques des deux horizons pour les espaces échantillonnés sont semblables et nous donne : Argile : 47 %, limon : 20 %, sable fin : 33 %. Les résultats sont représentés sur les figures 4a et figure 4b

- Le pH varie entre 6,290 et 6,80 suivant les échantillons de sols. Tous les sols présentent un caractère relativement acide.

-On trouve les taux de matière organique les plus élevés au niveau du sol témoins (**8,7948**) (tableau N°A). L'abondance en matière organique décroît principalement avec la profondeur. La teneur moyenne des deux horizons confondus est semblable. Mais en considérant que les horizons de surface des espaces

exploités, les concentrations en MO restent relativement faible (3 à 4 %), et reflète l'appauvrissement progressif entraîné par l'utilisation des sols pour les cultures de coton, sans fertilisation organique régulière. La teneur en MO la plus élevée (8,7948 %) rencontrée pour l'horizon de surface du sol témoin, s'explique par son non utilisation depuis l'installation du centre de recherche CRASH et permanemment sous couvert forestier. Donc bénéficie de conditions propices à un enrichissement en MO.



Référence	Horizon (en cm)	pH	% MO
Jachere	0-20	6,480	6,1873
	20-40	6,570	4,7222
L+1/2 D	0-20	6,480	4,1876
	20-40	6,580	3,9021
L+D	0-20	6,570	3,9148
	20-40	6,780	3,8050
L+TPC+D	0-20	6,580	4,0338
	20-40	6,720	3,7901
Jamais cultivé	0-20	6,450	6,0894
	20-40	6,800	6,1536
NL+ PG+D	0-20	6,570	5,7880
	20-40	6,510	5,1262
Surdose	0-20	6,290	4,5659
	20-40	6,400	4,0727

### 3.2. Teneurs totales en ETM dans les échantillons

#### 3.2.1. Teneurs en ETM des engrais utilisés

Le tableau 1 ci-dessous présente le résultat des analyses des engrais.

Echantillons	Cu (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	As (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
NPK-SB 12-20-18-5-1	0,52	0,59	0,89818	9,16	22,64
Urée 46%	0,62	0,11	0,20399	n.d	0,09

Tableau 2

L'engrais NPK contient tous les éléments traces métalliques étudiés. Leur ordre d'abondance est le suivant : Cu < Pb < As < Cd < Zn. Dans l'urée, les concentrations vont du non détectable (nd) pour le cadmium à la plus grande valeur 0,62 mg/kg pour le Cu. L'urée utilisé est plus riche en cuivre que l'engrais NPK

### 3.2.2 Teneurs totales en ETM dans les sols

Dans les deux horizons des sept sols échantillonnés, les concentrations totales ont été mesurées pour les six (6) ETM étudiés.

La teneur en cadmium est faible dans aucun des échantillons. L'As, le Pb, le Cu et le Zn sont moyennement représentés. La valeur du fer est très élevée par rapport aux autres.

Type de sol	Horizon (cm)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe
L + 1/2D (S1)	0-20	0,030	2,5564	2,79	16,01	15,91	4495,08
	20-40	0,03	2,020	2,75	15,22	15,80	4419,42
L + D (S2)	0-20	0,033	2,8404	2,95	16,17	16,05	4531,92
	20-40	0,0241	2,4143	2,90	15,24	16,01	4463,88
Sol en surdose (S3)	0-20	0,035	2,9824	3,05	16,26	17,04	4550,23
	20-40	0,0248	2,5563	2,99	15,25	16,76	4470,92
NL+PG+D	0-20	0,035	3,124	3,12	16,95	16,85	4570,43
	20-40	0,022	1,8461	2,66	13,95	16,00	4426,16
L+TPC+D	0-20	0,038	3,5505	3,19	19,48	20,88	5647,31
	20-40	0,011	1,7042	2,52	11,13	15,75	4433,79
Jachère	0-20	0,019	0,994	2,72	13,43	15,35	4417,68
	20-40	0,019	0,46	2,51	9,90	14,93	4373,05
Sol témoin (S0)	0-20	0,0055	0,4260	2,27	5,27	14,27	4358,28
	20-40	0,0055	0,411	1,24	4,52	13,79	4247,46
VSF		20		100	100	300	
VA		1 à 15	20 à 80	100 à 2000	50 à 600	150 à 3000	

Tableau 3

VSF : propositions de seuils exprimées en mg/kg de l'arrêté du 8 janvier 1998 en France [8]

VA : recommandation allemande par usage (Zones de loisirs)

### 3.4. Etude comparative des résultats

La variation du pH est l'un des paramètres influençant beaucoup la mobilité des métaux dans le sol. Un sol acide favorise la mobilité des éléments tandis qu'un sol basique entretient l'immobilité des métaux lourds [6]

La moyenne des pH de nos échantillons est 6,54. Ces valeurs montrent que le sol a un pH acide. Les travaux de BAFAI (2014) et Mawussi (2008) ont également montré que le sol de Kolo-kopé est acide avec un pH moyen de 6,29 pour Bafai et des pH compris Entre 6,13 et 6,43 pour Mawussi qui a travaillé dans trois différentes zones de kolo-kopé.

Nos travaux ont affiché une texture granulométrique avec argile dominant (47 %) contre 27 % pour Bafai et un maximum de 28,25 pour Mawussi [7]

Au Togo il n'existe pas de normes de références relatives aux teneurs en ETM dans les sols. Ce manque de valeurs seuil nous amène dans l'interprétation de nos résultats à comparer nos valeurs à celles issues de la littérature

En réalité, une valeur-seuil d'une norme ne peut donc servir que de « signal d'alerte » au-dessus duquel une investigation plus détaillée est nécessaire.

Les tableaux 2 permet de comparer nos valeurs aux propositions de seuils exprimées en mg/kg de l'arrêté du 8 janvier 1998 en France et au **recommandation allemande par usage (Zones de loisirs)**. Les valeurs des tableaux vont nous servir de comparaison.

#### 4. CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'état de pollution chimique du sol de l'espace expérimental CRASH. Ceci nous a amené à la détermination des concentrations totales des ETM étudiés dans les sols mis en valeur. De plus nos enquêtes effectuées auprès des exploitants agricoles rencontrés sur le site de CRASH ont été utilisées pour estimer que les seuls apports en ETM aux sols agricoles sont dus aux intrants apportés aux cultures et les retombées atmosphériques. Alors les flux entrants liés aux pratiques culturales sont quasi nuls du moins depuis l'implantation du centre. Ceci peut expliquer l'écart faible observé entre les valeurs témoins et celles des espaces exploités. Parmi les ETM étudiés les flux entrants les plus importants sont observés pour Cu et Zn. D'après les résultats issus des analyses il apparaît donc que les sols cultivés sont plus enrichis que le sol témoin. Il y a donc contamination du site. Dans le sol témoin, Cd et As ne sont pas détectés tandis les éléments les plus abondants sont Cu et Zn avec des concentrations respectives 13,43 et 14,93 mg/kg au niveau de l'horizon 20 – 40 cm. Dans les sols mis en valeur, les ETM les plus représentés au niveau des deux horizons sont toujours Cu et Zn avec les valeurs extrêmes 19,95 et 17,04 mg/kg. Pour évaluer le risque de pollution nous avons dû comparer nos valeurs à celles des valeurs seuils de la France (Baiz) par manque d'existence de valeurs nationales. Cette comparaison révèle une contamination lente du site mais écarte le risque provisoire d'une pollution.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] : Demolon, A. (1949). La génétique des Sols. Que sais-je. PUF. 133p
- [2] : IAEA (International Atomic Energy Agency) (2004) - Soil sampling for environmental contaminants. Rapport IAEATECD
- [3] Desaulles A., Dahinden R., 2000, Zum Einfluss von Trocknungstemperatur und Kunststoff-Kontakt auf PAK- und PCB-Analysen in Bodenproben bei Routineuntersuchungen, 34 p., NABO/FAL-Reckenholz
- [4] Sumner, M. (2000). Handbook of Soil Science. CRC Press, 2148p (page 279 et 304 sur 399).
- [5] Bur.(2008) Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de MIDI-PYRENEES. Implications en termes de limites et de charges critiques (page 85 sur 399).
- [6] ., Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Univ. Picardie, Amiens (1999).
- [7] : Mawussi (2008), Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café (*Hypothenemus hampei* Ferrari) (Page 60 sur 207)
- [8] Baize, D. (2000): Teneurs totales en " métaux lourds " dans les sols français, résultats généraux du programme ASPITET. Le Courrier de l'environnement, 39, 14p



# Application du procédé électrochimique d'électrocoagulation à l'élimination d'un colorant synthétique en solution aqueuse

Assémian Alain Stéphane <sup>1\*</sup>, Adouby Kopoin <sup>2</sup>, Drogui Patrick <sup>3</sup>, Boa David <sup>1</sup>, Yao Kouassi Benjamin <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 01, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

<sup>3</sup>Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City.

## Résumé :

Le développement fulgurant de l'industrie textile observé aujourd'hui s'accompagne malheureusement de rejets hautement chargés en colorants toxiques dans les milieux récepteurs<sup>1</sup>. Afin de limiter la présence de ces polluants dans l'environnement leur traitement par procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC) pourrait être envisagé<sup>2,3</sup>. Cette étude vise à éliminer le rouge de méthyle (RM) choisi comme polluant modèle en appliquant l'EC. Les expériences ont été réalisées en mode batch à l'aide d'une cellule électrolytique montée en configuration monopolaire parallèle et alimentée par un générateur électrique. L'efficacité du traitement a été suivie à la longueur d'onde de 420 nm en faisant varier plusieurs facteurs tels que le type d'électrode, le temps d'électrolyse, la concentration initiale et l'intensité de courant. Les résultats obtenus ont permis d'éliminer plus de 98 % du RM en limitant le temps de traitement à 20 minutes pour une intensité de 2A. Par ailleurs, les électrodes en fer (97,49 %) se sont avérées plus performantes que celles en aluminium (47,66 %) pour une concentration initiale de 75 ppm. De plus, la valeur du pH final (7,28) mesurée respecte les normes de rejets. Enfin, les boues générées devront être caractérisées par la suite pour une meilleure gestion écoresponsable de celles-ci.

## Application of electrochemical process of electrocoagulation to the removal of a synthetic dye in aqueous solution

### Abstract

The rapid development of the textile industry observed today is unfortunately accompanied by discharges highly charged with toxic dyes in the receiving environments<sup>1</sup>. In order to limit the presence of these pollutants in the environment, their treatment by electrochemical process of electrocoagulation (EC) should be considered<sup>2,3</sup>. This study aims to remove methyl red (MR) chosen as a model pollutant by applying the EC. The experiments were performed in batch mode using an electrolytic cell mounted in a parallel monopolar configuration and powered by an electrical generator. The efficiency of the treatment was monitored at the wavelength of 420 nm by varying several factors such as the type of electrode, the electrolysis time, the initial concentration and the current intensity. The results obtained allowed the removal of more than 98% of the MR by limiting the treatment time to 20 minutes for a current of 2A. Furthermore, iron electrodes (97.49%) performed better than aluminum electrodes (47.66%) for an initial concentration of 75 ppm. In addition, the final pH value (7.28) measured respects the discharge standards. Finally, the sludge generated will have to be characterized in the future for a better eco-responsible management of it.

**Keywords:** Electrocoagulation; Optimal conditions; Textile dye

## 1. Introduction

La démographie mondiale galopante, l'essor de la technologie et l'utilisation irrationnelle de l'eau entraînent de nos jours un accroissement considérable de la pollution dans tous les secteurs d'activités : agriculture, élevage, domestique, industrie etc. Les industries textiles et de pâtes à papiers rejettent dans la nature de nombreux colorants (polluants) qui sont parfois difficiles à traiter. En effet,

ces colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [1]. Des études ont montré que les colorants surtout les azoïques et les dérivés de leur dégradation ont été identifiés comme toxiques et mutagènes [2]. Leur présence dans la nature peut donc représenter un véritable danger pour l'homme et l'environnement [3]. Pour éviter leurs effets sur les sols, les nappes phréatiques, les eaux de surface et protéger la faune et la flore aquatiques, il faut nécessairement traiter les eaux usées textiles avant leur rejet dans la nature.

Les données de la littérature indiquent que plusieurs travaux portent sur le traitement des eaux usées colorées en vue de réduire ou d'éliminer totalement la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi ces méthodes, on peut citer la coagulation/floculation et l'adsorption qui, malgré leur rapidité, s'avèrent peu efficaces par rapport aux normes exigées sur les rejets. En plus, la composition très variable de ces eaux et la complexité concernant la manipulation des produits chimiques commencent à montrer leur insuffisance pour un traitement simple et efficace, d'où la nécessité de rechercher d'autres procédés facilement applicables, efficaces et peu onéreux [3,4].

L'électrocoagulation est donc une alternative intéressante qui utilise la dissolution d'anodes en imposant le courant électrique pour traiter les eaux usées [3]. Au cours de l'électrocoagulation, il y a formation in-situ d'agents coagulants pouvant agir directement sur les polluants. Cette technologie électrochimique permet d'éliminer un large éventail de polluants en particulier les colorants.

L'objectif de ce travail est de décolorer une solution aqueuse de rouge de méthyle par le procédé électrochimique d'électrocoagulation. Plus spécifiquement, il s'agira de suivre les paramètres expérimentaux tels que le temps d'électrolyse, la perte de masse des anodes, le pH, l'intensité du courant électrique ainsi que le type d'anodes afin de déterminer les conditions optimales de décoloration.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Préparation des solutions aqueuses de rouge de méthyle.**

Une solution mère de rouge de méthyle de 50 ppm a été préparée par dissolution de 1,8 g du rouge de méthyle dans un mélange de 100 mL d'alcool (96%) et 60 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH ; 0,1 M). A partir de cette solution mère (50ppm), différentes dilutions ont été faites permettant d'obtenir les solutions filles de concentrations 0,25ppm ; 0,5 ppm ; 1 ppm ; 2 ppm ; 4 ppm et 6 ppm. Toutes ces solutions ont été conservées à l'abri de la lumière avant leur utilisation.

### **2.2 Montage expérimental**

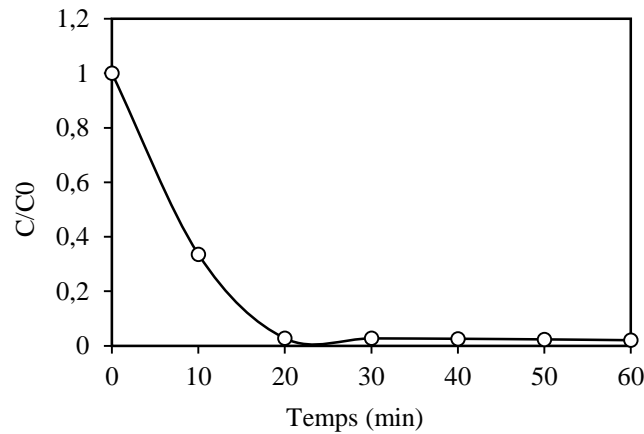
Le traitement électrochimique des solutions de rouge de méthyle a été réalisé dans un réacteur batch de 1,7 litres contenant dix électrodes en fer ou en aluminium, montées en configuration monopolaire. Le courant électrique utilisé est produit par un générateur ELC AL781D. L'intensité est mesurée à l'aide d'un ampèremètre ALDA DT-830. La cellule électrochimique est continuellement homogénéisée au cours du traitement. Avant chaque essai, les électrodes sont plongées dans une solution d'acide nitrique 0,1M, puis rincées avec l'eau distillée pour éliminer les dépôts. Elles sont séchées dans une étuve Memmert 190 avant d'être pesées. A la fin de chaque essai, le mélange est transvasé dans une éprouvette graduée de 2 litres pour une décantation naturelle pendant 24 heures. Après la décantation, une partie du surnageant est filtrée sous vide au moyen de filtres en microfibrilles de verre Whatman (diamètre 47 µm). Le filtrat obtenu est dosé au spectrophotomètre UV-Visible (Spectronic 20D) à la longueur d'onde de 420 nm.

## **3. Résultats et Discussion**

### **3.1 Effet du temps d'électrolyse sur la décoloration**

La figure 1 présente la cinétique de décoloration du rouge de méthyle. Il faut observer que la cinétique de décoloration de la solution est rapide. En effet, à partir de 20 min, la courbe obtenue présente un palier correspondant à un taux d'élimination de la couleur de 97,24%. Cela s'explique par le fait qu'au bout de 20 min il y a suffisamment de coagulants nécessaire à l'élimination de la majeure partie

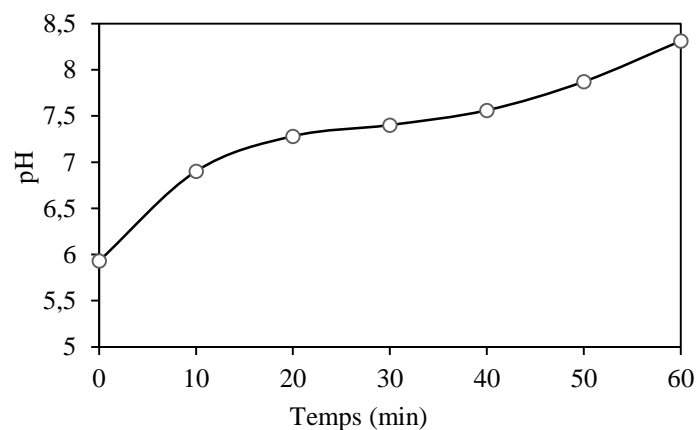
du colorant. En effet, il y a une forte dissolution des anodes en fer entraînant une grande quantité de précipités d'hydroxydes métalliques, d'où l'élimination d'une grande quantité de polluants comme l'a observé Bouaouine et *al.*, (2015) [5]. Un résultat similaire a été obtenu par Jarmany et *coll.* (2002) lors du traitement par électrocoagulation des rejets liquides de textile [6].



**Figure 1 :** Variation de la décoloration en fonction du temps (Intensité  $I = 2A$ )

### 3.2 Effet du temps d'électrolyse sur la variation du pH

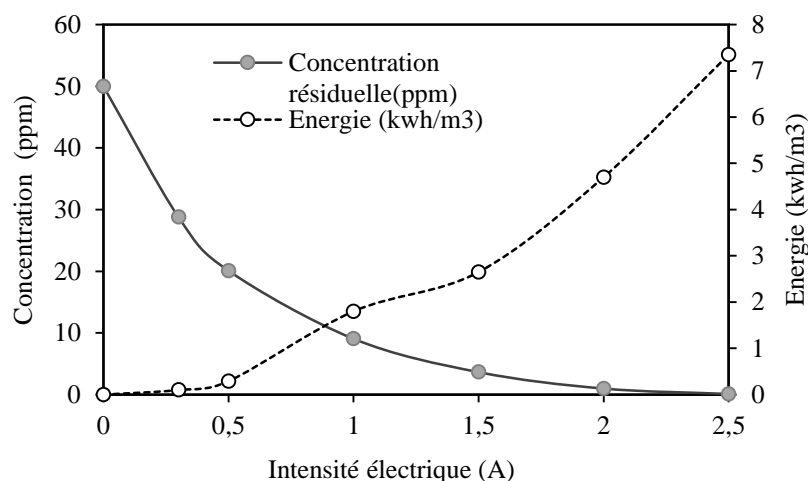
La figure 2 montre la variation du pH mesurée en fonction du temps. L'évolution de la courbe montre clairement que le pH croît au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. En effet, au cours du processus d'électrocoagulation, il y a production des ions  $OH^-$  à la cathode. Ces ions sont responsables de l'augmentation du pH de l'effluent traité [7]. Le pH final des échantillons traités variant de 5,93 à 8,31. Cela est conforme à la norme ivoirienne fixant le pH des rejets dans le milieu récepteur à des valeurs comprises entre 5,5 et 8,5.



**Figure 2:** Variation du pH en fonction du temps d'électrolyse (Intensité  $I = 2A$ )

### 3.3 Analyse de la consommation énergétique

La consommation énergétique est un paramètre économique très important dans le processus d'électrocoagulation [8]. Son suivi est essentiel dans l'optique d'une évaluation du coût de traitement. Les résultats de cette analyse sont présentés à la figure 3 suivante.



**Figure 3 :** Evolution de l'énergie consommée et de la concentration résiduelle en fonction de l'intensité du courant appliquée (t = 20 min).

L'analyse de la figure 3 montre que la consommation électrique est une fonction croissante de l'intensité imposée au cours du traitement. A partir de 2A, le taux de décoloration du rouge de méthyle varie très peu. Il passe de 98,02% pour une intensité de 2A à 99,79% quand l'intensité de courant est fixée à 2,5A. Par ailleurs, la consommation énergétique passe de 4,7 kwh/m<sup>3</sup> à 2A à 7,35 kwh/m<sup>3</sup> pour une intensité de 2,5A. Donc pour minimiser la consommation énergétique, dans ces conditions l'intensité de 2A est retenue.

#### 4. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'efficacité du procédé d'électrocoagulation dans l'élimination du colorant rouge de méthyle en solution aqueuse. La recherche des conditions optimales pour la décoloration d'une solution de 50 ppm de rouge de méthyle avec le fer comme électrodes a permis d'obtenir 98 % d'abattement du polluant pour des valeurs respectives de 2A et 20 min pour l'intensité et le temps d'électrolyse. Les résultats ont révélé que les électrodes de fer sont plus performantes que celles en aluminium. Ce travail, avec les solutions synthétiques de colorants, doit être poursuivi sur des effluents réels contenant le rouge de méthyle afin d'apprécier l'efficacité du procédé dans un milieu hétérogène.

#### 5. Bibliographie

- [1] Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Carnevale Miino, M., Damiani, S., 2019. *Journal of Environmental Management*, (236): 727–745.
- [2] Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. *Journal of Environmental Management*, (128): 949–963.
- [3] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N., 2006. *Journal of Hazardous Materials*, (129): 116–122.
- [4] Briton, B. G. H., Duclaux, L., Richardson, Y., Yao, K. B., Reinert, L., & Soneda, Y. (2018). *Desalination and Water Treatment*, 136, 186-198.
- [5] V. Khandegar, A.K. Saroha, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 949–963,
- [6] O. Sahu, B. Mazumdar, P.K. Chaudhari, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 2397–2413.
- [7] M.Y. Mollah, P. Morkovsky, J.A. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, , *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 199–210.
- [8] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, *Rev. Sci. L'eau Journal Water Sci.* 24 (2011) 209–238.

## Recuperation du cobalt dans les batteries lithium-ion usages

KPETEMEY Amen\*· TCHEGUENI Sanonka, DEGBE Koffi Agbegnigan,

*Laboratoire Gestion Traitement et Valorisation des Déchets, (GTVD) Faculté Des Sciences,  
Université de Lomé, B.P.1515, Lomé-Togo*

Auteur correspondant : [amenkoffi670@gmail.com](mailto:amenkoffi670@gmail.com) / 00228 91 76 43 77

### Résumé

De nos jours la plupart des appareils électriques et électroniques sont alimentés par les batteries lithium-ions. Dans leur cathode, le cobalt a une teneur importante et sa récupération est une proposition attrayante, car il y a une pénurie dans l'approvisionnement en cobalt extrait naturellement et des problèmes économiques et environnementaux associés aux processus d'extraction du cobalt. Ainsi, pour aider à prévenir l'environnement et la consommation des matières premières, la récupération de ce métal de valeur semble être bénéfique. Le présent travail vise à mettre au point un procédé chimique de récupération du cobalt des batteries lithium-ion usagées. Les batteries sont collectées, déchargées de leur électricité puis démantelées. Le matériau cathodique récupéré après démantèlement de la batterie, et la dissolution de l'aluminium attachée, a subi une lixiviation acide permettant la dissolution des ions cobalt. L'acide oxalique est utilisé pour obtenir le cobalt sous forme d'oxalate de cobalt. Les différentes poudres obtenues sont caractérisées. L'analyse des résultats montre une teneur élevée du cobalt (21,61%) contre Mn (19,50%), Li (5.33%), Ni (0.90%), dans la cathode avec la phase  $\text{LiCoO}_2$  clairement identifiée. La phase d'oxalate de cobalt est clairement identifiée à la DRX. Le cobalt est récupérable pour le réintroduire dans le circuit. C'est aussi envisageable la récupération du lithium.

### 1 Introduction

Dans le monde technologique actuel, une énorme quantité de batteries est utilisé en raison d'une grande utilisation des appareils électroniques portables : ordinateurs portables, les téléphones cellulaires, les appareils photo, les lampes rechargeables, de nombreux appareils électroménagers modernes et très récemment les véhicules électriques, sont révolutionnés de nos jours grâce aux sources d'alimentation rechargeables que sont les batteries lithium-ion (LIB). La construction de telles batteries utilise des composés d'oxyde de lithium et de cobalt ( $\text{LiCoO}_2$ ) en tant que matériaux de cathode actifs.  $\text{LiCoO}_2$  a été largement utilisé comme principal matériau cathodique dans les batteries Li-ion pour les appareils électroniques portables [1] depuis sa première synthèse par Goodenough en 1980 [2] et sa première commercialisation par Sony en 1991 [3]. Par la suite, divers matériaux contenant du Li, tels que  $\text{LiFePO}_4$  [4],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [5], et  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [6], ont été développés et ont été largement appliqués. Cependant, le  $\text{LiCoO}_2$  est toujours utilisé dans le téléphone mobile en raison de sa compétitivité et de sa densité d'énergie élevée, ce qui contribue à la taille plus petite de l'appareil [7]. D'une part, le cobalt dans la cathode est défini comme un métal stratégique et un futur métal à haut risque d'approvisionnement [8] dans de nombreuses régions, telles que l'Union européenne [9], la Corée du Sud [10] et la Chine [11]. La demande mondiale de cobalt augmente. Cependant, la réserve exploitable, qui n'est distribuée que dans quelques pays comme le Congo, la Zambie, l'Australie et Cuba, est très limitée et s'épuise [12]. La consommation de cobalt a été multipliée par plus de 5 entre 1995 et 2015 (126000t), et plus de 50% en poids d'entre eux étaient destinés à des batteries rechargeables [13]. En revanche, les batteries Li-ion en fin de vie sont jetées en continu en grandes quantités, ce qui entraîne un gaspillage de ressources en cobalt et des risques environnementaux [14]. En hydrométallurgie, l'objectif principal est de transférer des éléments métalliques précieux dans une solution de lixiviation pour ensuite récupérer les métaux par un processus de précipitation.

La présente étude est, par conséquent, axé sur la séparation et la récupération du cobalt (métal de valeur) de la cathode par lixiviation à l'acide citrique, suivie d'une précipitation du cobalt sous forme d'oxalate de cobalt.

## 2. MATERIEL ET MÉTHODES

### 2.1. Échantillonnage démantèlement et séparation anode/ cathode des batteries Lithium-ion

Les batteries Lithium-ion usagées des téléphones portables ont été collectées au port autonome de Lomé (TP3). Par une procédure manuelle à l'aide de pinces et scies les batteries ont été démontées. La cathode récupérée est pesée et puis préparée pour la récupération de la poudre cathodique.

### 2.2. Méthodes d'obtention des poudres à caractérisées

#### 2.2.1 Préparation de la poudre cathodique

Une quantité bien mesurée de la cathode une fois recueillie, est traitée avec, un volume connu de solution de NaOH 1M (1 :5), pendant 24h sous agitation magnétique. La solution obtenue est ensuite filtrée et le matériau cathodique séparé de l'aluminium est récupérer, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, afin d'éliminer la soude résiduelle avant d'être séché à l'étuve à 105°C pendant 24h.

Après séchage, elle a été broyée à 75µm en une poudre à l'aide d'un mortier et pilon et conservée pour les analyses et les études de la lixiviation.

#### 2.2.2 Préparation du produit de la lixiviation

Une quantité de 100g de poudre cathodique obtenue a été mélangé avec 400 ml d'une solution d'acide citrique 1M, additionnée de 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (agent réducteur). Après lixiviation, la liqueur obtenue colorée en rose foncée est séparée du résidu par filtration. La procédure est répétée trois fois afin de lixivié le maximum de cobalt. Le résidu final obtenu est lavé puis pesé, afin de calculé l'efficacité de lixiviation, par la différence de masse. L'ensemble de filtrat obtenu est conservé pour les textes de précipitation.

$$\% \text{ Efficacité de lixiviation} = \frac{m - m_f}{m} \times 100$$

m : masse de la poudre brute

m<sub>f</sub> : masse du résidu après lixiviation

### 2.3. Précipitation du cobalt sous forme d'oxalate de cobalt

Le lixiviat est introduit dans un ballon de 500 ml et placé sur un agitateur magnétique. On ajoute 100 ml d'acide oxalique 1M.

La solution est ensuite agitée pendant 1 h. Le précipité de couleur rose est observé et se dépose au fur et à mesure que la réaction se termine entre Co<sup>2+</sup> et les ions C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (oxalate). Le précipité rose est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés acides ou basiques solubles. Le précipité est ensuite séché pendant 2 h à 90 °C dans une étuve et pesé.

### 2.4. Méthodes de caractérisations

Le dosage des éléments métalliques contenus dans la poudre a été réalisé sur un Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif, (ICP-OES). Les phases cristallines ont été déterminée par diffraction au rayons X (DRX).

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Composition chimique

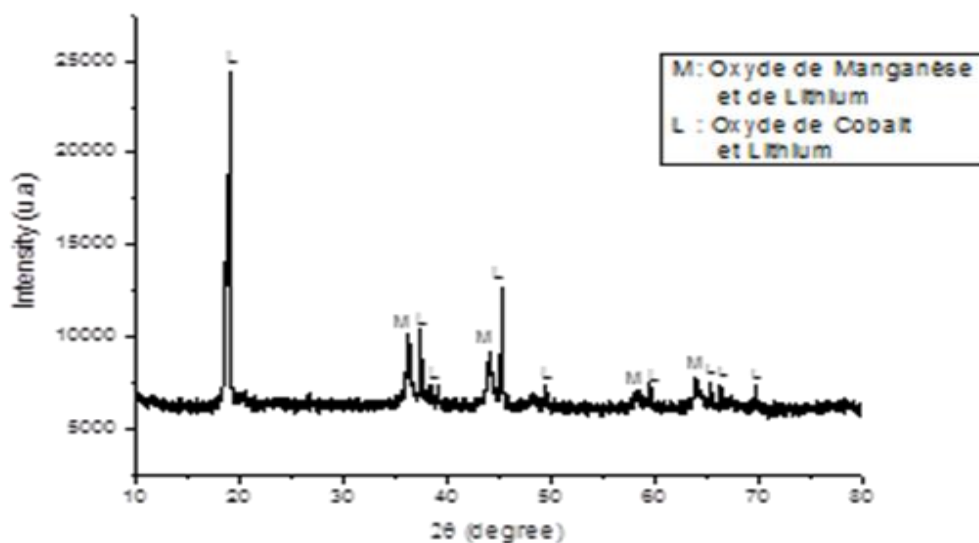
Le tableau 1 montre la teneur en ingrédient métallique dans les poudres cathodiques et d'oxalate de cobalt. D'après ces résultats, le cobalt est l'élément prédominant dans les poudres, suivi du manganèse. Ceci montrant que le produit d'oxalate de cobalt obtenu contient, un peu d'impureté (Mn) et des traces de nickel.

Éléments	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CoO	%CuO	%Li <sub>2</sub> O	%MnO	%NiO
Cathode	3,76	21,61	0,20	5,33	19,50	0,90
Oxalate de Co	0,01	22,84	0,05	0,01	7,58	0,79

**Tableau 1 :** Teneur en éléments métalliques dans les poudres cathodiques et d'oxalate de cobalt.

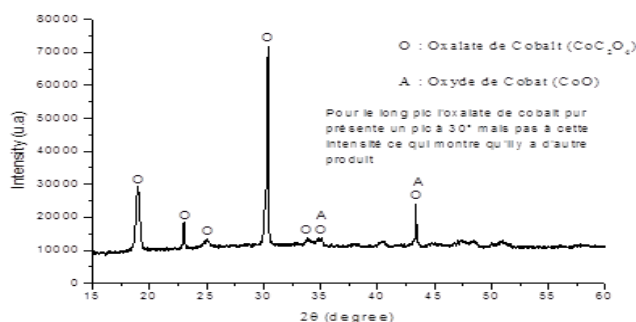
### 3.2. DRX de la poudre cathodique et de l'oxalate

La figure 1 montre les profils de DRX de la poudre cathodique brute. Elle montre clairement les phases cristallines LiCoO<sub>2</sub> et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ce qui confirme la teneur élevée de ses éléments (Co et Mn) à l'ICP.



**Figure 1 :** DRX de la cathode brute.

La figure 2 illustre le motif DRX de la poudre d'oxalate récupérée par précipitation à l'acide oxalique. Les pics DRX obtenus à 18,96 °, 22,78 °, 30,09 °, 37,43 ° et 45,12 ° révèle clairement celle d'oxalate de cobalt comme phase majeure de la poudre récupérée à l'aide d'acide oxalique, et des traces d'autres pics obtenus à 35° et 43,5° qui seraient dû à la présence d'impuretés. Les pics de diffraction DRX étaient bien mis en correspondance avec la littérature [15].



**Figure 2 :** DRX de la poudre d'oxalate.

#### 4. Conclusion

Les résultats de la composition chimique de la poudre cathodique, ont révélé une teneur importante du cobalt (élément prédominant) dans la cathode brute, suivi de celle du manganèse.

Du résultat de la diffraction au rayon X de la poudre d'oxalate, il est donc possible de récupérer le cobalt de la cathode de batterie lithium-ion sous forme d'oxalate de cobalt pur, par précipitation sélective du manganèse préalablement.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Etacheri, V. ; Marom, R. ; Elazari, R. ; Salitra, G. ; Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced li-ion batteries: a review. *Energ. Environ. Sci.*, 4 (9), 3243–3250.
- [2] Mizushima, K.; Jones, P.C.; Wiseman, P.J.;( 1980). Goodenough, J.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.* 15, 783–789.
- [3] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. (2020). Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives. *Environ. Sci. Technol.* 54, 9–25.
- [4] Zhang, X.; Hulzen, M. V.; Singh, D. P.; Brownrigg, A.; Wright, J. P.; Dijk, N. H.; Wagemaker, (2015). M. Direct view on the phase evolution in individual  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles during Li-ion battery cycling. *Nat. Commun.* 6,8333.
- [5] Xiao, J.; Li, J.; Xu, Z. (2017). Novel approach for in situ recovery of lithium carbonate from spent lithium ion batteries using vacuum metallurgy. *Environ. Sci Technol.* 51, 20, 11960–11966.
- [6] Zheng, J. ; Engelhard, M. H. ; Mei, D. ; Jiao, S. ; Polzin, B. J. ; Zhang, J. G. ; Xu, W. (2017). Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy* 2 (3), 17012.
- [7] Yoon, M.; Dong, Y.; Yoo, Y.; Myeong, S.; Hwang, J.; Kim, J.; Choi, S. H.; Sung, J.; Kang, S. J.; Li, J.; Cho, J. (2019). Unveiling nickel chemistry in stabilizing high-voltage cobalt-rich cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Funct.Mater.* 1907903.
- [8] Shedd, K. B.; MacCullough, E. A.; Bleiwas, D. I. (2017). Global trends affecting the supply security of cobalt. *Mining Engineering.* 2017, 69, 37–42. Shedd, K. B.; MacCullough, E. A.; Bleiwas, D. I. Global trends affecting the supply security of cobalt. *Mining Engineering.* 69, 37–42.
- [9] European Commission, (2017). Study on the review of the list of Critical Raw Materials – Executive summary. <http://ec.europa.eu/docsroom/documents/25421>. (accessed by 2019)
- [10] Cobalt Institute, (2017). Ores containing cobalt. <https://www.cobaltinstitute.org/ores-containing-cobalt.html>. (accessed by 2019)
- [11] Zeng, X.; Li, J. (2015). On the sustainability of cobalt utilization in China. *Resour. Conserv. Recy.* 104, 12–18.
- [12] Xu, D. ; Wang, Z. ; Nie, F. ; Zou, S. ; Deng, T. ; Li, Z. (2019). Cobalt resources in China: current research status and key scientific issues. *Bulletin of National Nature Science Foundation of China.* 2, 125–132 (in Chinese).
- [13] Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply: Chapter F; U.S. Geological Survey: Reston, VA, 2017.
- [14] Kang, D H P.; Chen, M.; Ogunseitan, O. A. (2013). Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5495–5503.
- [15] Nayaka, G.P., Pai, K. V., Santhosh, G., Manjanna, J., (2016). Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2378–2383. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>



# Evaluation du potentiel bioénergétique des eaux usées de l'abattoir de la zone portuaire de Lomé

**Dègninou HOUNDEDJIHOU, Tomkouani KODOM, Ibrahim TCHAKALA**

*Laboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement, Faculté Des Sciences, Université de Lomé, BP : 1515  
Lomé, Togo*

*E-mail : [christophehound@yahoo.fr](mailto:christophehound@yahoo.fr)*

## RESUME

Les eaux usées d'abattoir serait une source de pollution environnementale et de dégradation de la qualité des ressources en eau. Ces eaux usées sont biodégradables avec un rapport demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) sur demande chimique en oxygène (DCO) (DBO<sub>5</sub> /DCO) > 0,5. La codigestion anaérobie est utilisée dans cette étude pour évaluer le potentiel bioénergétique et la cinétique de la production de biogaz pendant le traitement. La production de biogaz a été améliorée par l'inoculation et l'ajustement du rapport C/N. Le volume cumulé de biogaz a augmenté de 415 ml à 2150 ml pour un rapport substrat/inoculum (S/I) de 2,028 à 0,337, tandis qu'il est de 1140 ml à 5250 ml pour un ratio C/N de 6 à 22. Le biogaz produit a un potentiel calorifique élevé car ayant une teneur en méthane de 74% après passage dans une solution concentrée de NaOH. Parmi les trois modèles cinétiques utilisés pour décrire la production de biogaz, un modèle de Gompertz modifié s'est avéré le meilleur avec un R<sup>2</sup> compris entre 0,962 et 0,997, suivi du modèle logistique avec un R<sup>2</sup> compris entre 0,902 et 0,946 et du modèle cinétique de premier ordre avec un R<sup>2</sup> compris entre 0,332 et 0,541.

**Mots clés** : Biogaz, énergie renouvelable, inoculum et biodégradable

## 1. INTRODUCTION

La croissance de la population mondiale et le développement des industries de production de viande lié à une demande accrue des produits de nutrition propres et de bonne qualité [1] ont engendré une augmentation de la production des déchets liquides et solides. L'industrie de production de viande (abattoir) utilise environ 24% du total de l'eau douce consommée par l'industrie alimentaire et des boissons et jusqu'à 29% de celle consommée par le secteur agricole dans le monde entier [2], [3]. Ainsi, les abattoirs sont des industries de production de viande classées parmi les industries agroindustrielles qui consomment énormément d'eau et génèrent d'importante quantité d'eaux usées dû à l'entretien des animaux tués et au lavage des locaux [4]. Malheureusement, ces eaux usées générées sont directement rejetées dans l'environnement sans un traitement adéquat. En raison de leur forte teneur en matière organique, les eaux usées domestiques et des abattoirs ont suscité un grand intérêt pour l'énergie issue de la biomasse [5].

La digestion anaérobie des déchets pour générer du méthane (CH<sub>4</sub>) s'est avérée une très prometteuse alternative pour l'élimination des déchets et une technologie précieuse pour la récupération des énergies renouvelables. La digestion anaérobie est le traitement préféré qui est appliqué dans le traitement biologique des eaux usées d'abattoir à cause de son effectivité à traiter des eaux usées très dures [6]. Elle présente de nombreux avantages dans son utilisation. Pendant le traitement anaérobie, les composés organiques sont dégradés par différentes bactéries en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en absence d'oxygène[4]. En raison des coûts relativement bas, de la grande flexibilité du processus et la possibilité de la centralisation et de la décentralisation de son application, cette technologie est entrain de susciter un intérêt particulier dans le monde entier [6]. Elle est un processus qui consomme très peu d'énergie pour son exploitation, produit très peu de boues, est une technologie efficace et durable pour le traitement des déchets organiques [7]. Elle provoque le moins de pollution atmosphérique et solide [8]. Elle présente une très bonne efficacité d'élimination de la DCO, une très faible production de boue (5-20%) comparée au système aérobie [4], [9].

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel énergétique des eaux usées d'abattoir, la cinétique de production de biogaz par digestion anaérobie et de réduire la charge organique des eaux usées pour limiter leur impact sur l'environnement et les ressources en eau.

## 2. MATERIELS ET METHODES

### 2.1 Site de prélèvement d'eau usée

Le carde servant d'étude dans notre travail est l'abattoir de la Zone portuaire de Lomé. Il est situé sur le littoral entre l'océan atlantique et la route principale Ghana-Bénin à environ 10 Km de la frontière Ghana-Togo. Cet abattoir fait partie de l'Office National des Abattoirs et Frigorifiques (ONAF) du Togo. Il a commencé ses activités en 1976. Il était installé sur une superficie de 4ha et compte environ 51 personnels. En moyenne 100 bovins, 60 petits ruminants et 10 porcins sont abattus par jour et environ 250 m<sup>3</sup> d'eau sont utilisés par jour pour l'entretien des animaux abattus. Les eaux usées sont essentiellement constituées de fèces, de sang et des onglons. L'unité dispose de deux sources d'approvisionnement en eau : eau de la Togolaise Des Eaux (TDE) et l'eau de forage. Cette dernière est la plus utilisée pour l'entretien des animaux abattus et aussi pour l'entretien des places de l'abattage. Le centre ne dispose pas d'une unité de traitement des eaux usées donc l'eau usée est directement évacuée vers la mer du fait de sa localisation comme le montre la **Figure 14**. Les eaux de pluie (donc de ruissellement) sont canalisées et déversées dans la nature.

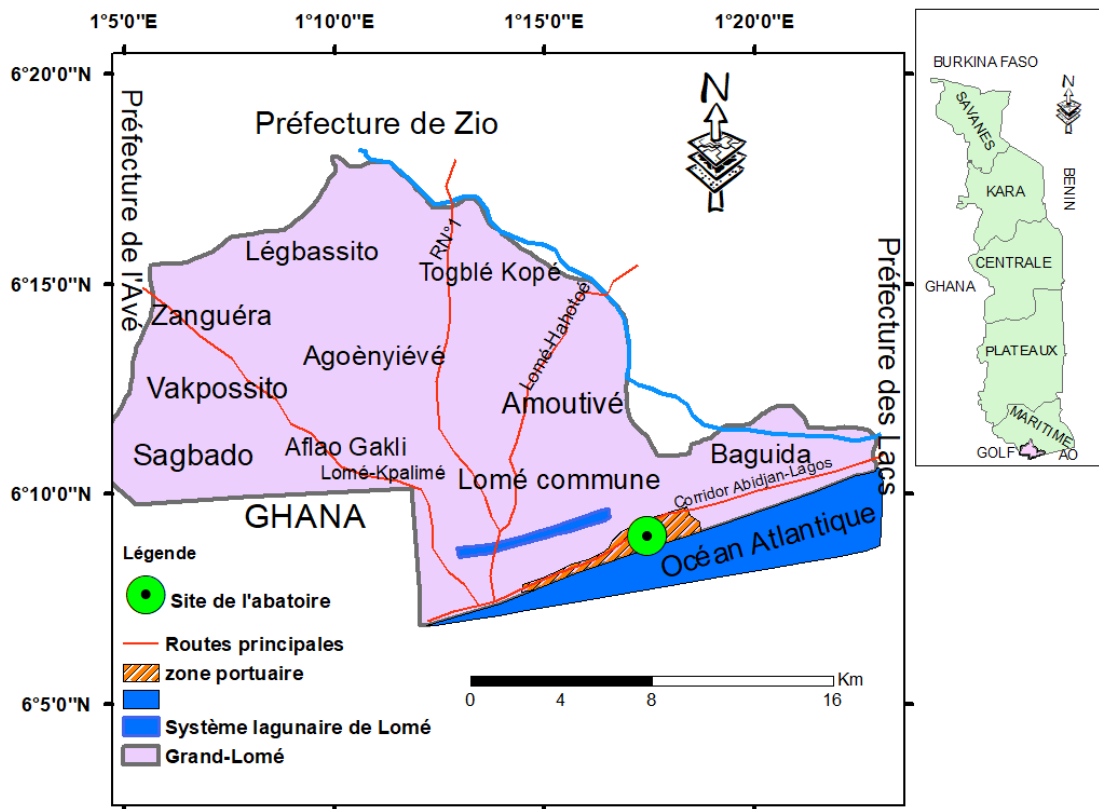


Figure 14: Situation géographique du site de l'abattoir servant de cadre d'étude

### 2.2 Caractérisation physico-chimique de l'eau usée

L'eau usée de l'abattoir est caractérisée suivant les méthodes de l'association française de normalisation (AFNOR)[10]. Au total, seize (16) paramètres physico-chimiques ont été analysés et résumés sur le **Tableau 26** avec leur différente méthode.

**Tableau 26: Paramètres physico-chimiques et les différentes méthodes d'analyse utilisées (n = 28)**

Paramètres physico-chimiques	Méthodes
Potentiel d'hydrogène (pH)	Electrométrie
Température (T)	Thermomètre
Conductivité électrique (EC)	Conductimétrie
Turbidité	Néphélométrie
Potentiel d'oxydoréduction (ORP)	Electrométrie
Azote total Kjeldahl (NTK)	Kjeldahl/Dosage colorimétrique
Azote ammoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	Dosage colorimétrique
Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	Spectrophotométrie
Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N)	Spectrophotométrie
Demande chimique en oxygène (DCO)	Digestion au K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO <sub>5</sub> )	Respirométrie
Phosphore total (Pt)	Spectrophotométrie
Orthophosphates (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P)	Spectrophotométrie
Oxygène dissout	Electrométrie
Matières en suspension (MES)	Filtration/séchage/pesée
Matières volatiles en suspension (MVS)	Filtration/séchage/pesée

### 2.3 Dispositif expérimental et mode opératoire

Pour s'assurer d'un possible traitement par digestion anaérobie de l'eau usée de la zone portuaire de Lomé, le rapport de la demande biochimique en oxygène et la demande chimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>/DCO) est calculé et trouvé supérieur à 0,5, idoine condition pour un traitement biologique [11]. Alors, des digesteurs à l'échelle de laboratoire ont été construits en utilisant des bouteilles en plastique de 1L. Ces bouteilles renferment en leur partie inférieure un robinet qui sert de prélèvement pour des analyses d'eau contenue dans le digesteur. Un volume utile de 0,9L est utilisé. Les digesteurs sont hermétiquement fermés et un tuyau plongeant dans la partie supérieure du digesteur est relié à une éprouvette graduée remplie d'eau et renversée dans un bécher. Ce tuyau sert de canalisation du biogaz produit, qui est mesuré ensuite par déplacement d'eau contenue dans l'éprouvette. Le biogaz produit est ainsi facilement mesuré par la méthode de déplacement d'eau [12], [13]. Dans toute l'expérience, les digesteurs sont utilisés en mode batch et le biogaz produit est mesuré journalièrement. Ainsi les digesteurs sont remplis complètement d'eau usée et fermés pour limiter la dissolution d'oxygène et s'assurer un minimum de condition anaérobie à défaut de saturer le digesteur d'azote. Ensuite un volume de 100 mL est extrait à travers le robinet pour analyse. L'eau usée est maintenue dans le digesteur jusqu'à la fin de l'expérience. L'expérience est considérée comme finie lorsque le biogaz produit journalièrement devient insignifiant. Ainsi, un séjour hydraulique de 48 jours est retenu dans cette expérience. Une à deux agitations manuelles par jour est réalisée sur chaque digesteur. L'expérience est conduite durant tout le séjour hydraulique en condition mésophile (température entre 20 - 45°C) [14] et pH est compris entre 6,5–8,2 [15], [16].

Le pourcentage d'élimination de la matière de l'eau usée a été évalué suivant la formule (E1) :

$$\% \text{d'élimination} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (E1)$$

### 2.4 Optimisation de la production de biogaz

#### 2.4.1 Inoculation

L'inoculation a une influence importante sur la performance de la digestion anaérobie des substrats [17]. L'inoculum est une boue anaérobie activée obtenue d'une industrie agroalimentaire de la place. Il est gardé dans une bouteille fermée à la température ambiante [18]. Avant le test de la digestion anaérobie, la boue activée est caractérisée. Le potentiel d'Hydrogène (pH), les microorganismes représentés par la matière volatile (VS) sont mesurés et le ratio DCO/VS a été utilisé pour étudier l'influence de l'inoculum sur la performance de la digestion anaérobie des eaux usées [5]. Cinq différents biodigesteurs R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> sont utilisés respectivement pour les ratios substrats/ inoculum (S/I) 0,337; 0,505; 1,011; 2,028 et le biodigesteur R<sub>5</sub> est utilisé comme témoin contenant ainsi que de l'eau usée sans inoculum. Pour évaluer la production nette de biogaz à partir des eaux usées de l'abattoir, des tests avec l'inoculum seul

ont été réalisés comme témoins et le biogaz produit à partir de cet inoculum a été soustrait du biogaz global produit par le mélange [19]. Le volume de biogaz produit dans les biodigesteurs R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> est alors corrigé. Le volume de biogaz produit est mesuré chaque jour.

#### 2.4.2 Influence du ratio C/N

Le ratio C/N joue un rôle important dans la performance de la digestion anaérobie à produire du biogaz et réduire la charge organique des eaux usées. La production de biogaz peut être limitée par un ratio non approprié de C/N [20]. L'influence du ratio C/N est ainsi étudiée en maintenant l'azote constant et en variant le carbone. Ce ratio est ici pris en considérant la teneur en DCO et en NTK de l'eau usée [21]. La teneur en carbone est variée en ajoutant dans l'eau de l'acétate de sodium hautement biodégradable comme source de carbone [22], [23]. Au total cinq biodigesteurs R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> avec des ratios C/N respectivement de 6, 14, 17, 19 et 22 ont été étudiés. Aucun ajout d'azote n'a été fait et les biodigesteurs ont opéré en condition de pH naturel c'est à dire sans aucun ajustement de pH. Le biogaz produit est mesuré quotidiennement et la DCO résiduaire est suivie durant le temps de séjour hydraulique de 48 jours. L'efficacité du processus est évaluée au niveau de chaque biodigesteur pour déduire l'impact du ratio C/N. Le volume cumulative et le volume spécifique de biogaz ont été calculés.

#### 2.5 Evaluation de la proportion en méthane

La purification du biogaz produit a été réalisée selon la méthode décrite par Hülsemann et al. [13]. Deux digesteurs R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont ainsi utilisés dans cette partie. Les digesteurs R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont remplis de 800 mL d'eau usée et inoculés avec un ratio S/I de 1. Le digesteur R<sub>1</sub> est hermétiquement fermé, un tuyau plongeant dans sa partie supérieure du digesteur et servant de canalisation du biogaz produit est plongé directement dans une éprouvette graduée remplie d'eau et renversée dans un bécher. Le digesteur R<sub>2</sub> est hermétiquement fermé, un tuyau plongeant dans sa partie supérieure du digesteur et servant de canalisation du biogaz produit plonge dans une bouteille remplie d'une solution de soude de concentration 3M. Un deuxième tuyau quittant la partie supérieure de la bouteille est maintenant plongé dans une éprouvette graduée remplie d'eau et renversée dans un bécher. Le volume de biogaz et de méthane sont mesurés par déplacement d'eau dans l'éprouvette graduée [12]. Le volume de biogaz est ainsi mesuré au niveau du digesteur R<sub>1</sub> et celui du méthane au niveau du digesteur R<sub>2</sub>. Le pourcentage en méthane du biogaz produit est donné par la formule (E2) :

$$\% \text{ Méthane} = \frac{V_{\text{méthane}}}{V_{\text{Biogaz}}} * 100 \quad (\text{E2}).$$

#### 2.6 Evaluation de la capacité bioénergétique de l'eau usée

La capacité bioénergétique des eaux usées de l'abattoir de la zone portuaire de Lomé a été déterminée en prenant en compte la capacité de production de méthane des eaux usées du site de l'abattoir sur un an. Soit V<sub>d</sub> le volume d'eau usée produite par jour (L), t le nombre de jours d'activité de l'abattoir sur un an, A la concentration moyenne en DCO (g/L) de l'eau usée. La quantité de DCO produite sur un an est calculée par la formule (E3) :

$$\chi = A \times V_d \times t \quad (\text{E3}) \quad \text{où } \chi \text{ est la quantité de DCO (g).}$$

L'énergie équivalente à 1 m<sup>3</sup> de biogaz avec un pourcentage en méthane de 60 % est de 19,7 MJ [24]. En prenant en compte cette équivalence, celle du biogaz produit à partir de l'eau usée de l'abattoir de la zone portuaire de Lomé est évaluée par la formule (E4) :

$$\varepsilon = \frac{\% \text{méthane}}{60} * 19,7 \quad (\text{E4}) \quad \text{avec } \varepsilon \text{ en MJ/m}^3.$$

La capacité bioénergétique (E<sub>p</sub>) de l'eau usée de l'abattoir de la zone portuaire de Lomé est alors déterminé par la formule suivante (E4) :

$$E_p = \varepsilon \times SB \times A \times V_d \times t \quad (\text{E5}) \quad \text{avec } E_p \text{ en MJ, SB la production spécifique de biogaz (m}^3 \text{/g DCO).}$$

#### 2.6 Etude cinétique de la production de biogaz

La cinétique de production de biogaz et de biodégradabilité de l'eau usée de l'abattoir a été étudiée. Trois modèles cinétiques couramment utilisés à savoir le modèle modifié de Gompertz, la cinétique de premier ordre et le modèle logistique pour étudier la production en mode batch de biogaz [25] ont été utilisés et la cinétique de réaction de premier ordre pour décrire la biodégradabilité. La valeur du coefficient de corrélation et une comparaison de valeurs calculées aux valeurs expérimentales seront utilisées pour choisir le meilleur modèle qui décrit au mieux la production du méthane [19]. Toutefois

il faut noter que chacun de ces trois modèles fournissent des informations importantes et donc présentent individuellement des avantages spécifiques [26].

### 2.6.1 Cinétique de premier ordre

La cinétique de premier ordre a été étudiée en utilisant l'équation suivante :

$$B_t = B_0(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (E6)$$

avec  $B_t$  le volume cumulé de biogaz exprimé en mL,  $B_0$  le potentiel maximal de production de biogaz (mL),  $t$  le temps de production du biogaz (jr) et  $k$  la constante de vitesse d'hydrolyse ( $\text{jr}^{-1}$ ) [27]. Ce modèle a l'avantage de fournir des informations sur la constante de vitesse d'hydrolyse [26].

### 2.6.2) Modèle modifié de Gompertz et le modèle de fonction logistique

Le modèle modifié de Gompertz et le modèle de fonction logistique ont été étudiés en utilisant respectivement les équations (E7) et (E8) :

$$B_t = B_0 \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \cdot e}{B_0}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (E7)$$

$$B_t = \frac{B_0}{1 + \exp\left(4R_m \frac{\lambda - t}{B_0} + 2\right)} \quad (E8)$$

avec  $B_t$  le volume cumulé de biogaz exprimé en mL,  $B_0$  le potentiel maximal de production de biogaz (mL),  $R_m$  le taux de production maximale ( $\text{mL}/\text{jr}$ ),  $t$  le temps de production du biogaz (jr),  $\lambda$  le temps de la phase de latence (jr) et  $e = 2,718$  [12], [28], [29]. Le modèle modifié de Gompertz a l'avantage de fournir des informations sur le taux de production maximale, le temps de la phase de latence et de prédire la production de biogaz ou de méthane. En revanche, le modèle de fonction logistique est adapté pour une augmentation exponentielle initiale et une stabilisation finale pour les niveaux de production les plus élevés, qui suppose que le taux de production de biogaz est proportionnel à la quantité de biogaz déjà produit [26].

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées agro-industrielles

La mise en place d'une filière de traitement de l'eau doit passer forcément par une caractérisation qu'elle soit physico-chimique ou microbiologique de cette dernière. La caractéristique physico-chimique de l'eau usée de l'abattoir utilisée dans ce travail est résumée sur le **Tableau 27**.

**Tableau 27: Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de l'abattoir de la zone portuaire**

Paramètres	Valeur minimale	Valeur moyenne	Valeur maximale	Ecartype
pH	6,2	6,87	7,85	0,46
Température (°C)	28,2	31,20	34,6	2,01
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1994	3284,22	5780	941,57
Turbidité (NTU)	228	388,70	850	86,40
Potentiel Redox (mV)	-18,2	-2,23	40	10,17
Oxygène dissout (mg/L)	0,01	0,037	0,09	0,023
DCO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	2400	4462,96	10400	1886,27
DBO <sub>5</sub> ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	1350	2604,07	7200	1099,97
NTK (mgN/L)	135	525,05	1060,5	224,11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	124,07	352,54	804,14	170,70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	0,98	2,30	3,42	0,82
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	ND	ND	ND	ND
Pt (mg/L)	103,90	149,77	280,13	40,19
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L)	85,5	130,08	188,4	30,32
MES (mg/L)	1200	2232,60	4500	946,15
MVS (mg/L)	966,67	1953,16	3875	756,78
Huile et graisse (mg/L)	44	83,52	216	46,80

Les valeurs des paramètres montrent que les eaux usées d'abattoir sont très riches en matière organique, azotée et phosphatée, ce qui fait d'elles l'une des plus dangereuses eaux usées agroindustrielles [30]. La

teneur élevée en matière organique de ces eaux usées est à l'origine des déplétions en oxygène dans les eaux de surface et la mort d'organismes aquatiques [31] lorsque ces eaux sont déversées dans les canaux à eau sans aucun traitement adéquat. Les fortes fractions en matière organique de ces eaux usées seraient un autre souci d'émission d'espèces à effet de serre dans l'atmosphère. En effet, selon le GIEC [32], les eaux usées industrielles seraient émettrices de plus de 30 millions de tonnes de méthane, un gaz à fort potentiel d'effet de serre. Le rapport BOD<sub>5</sub>/COD calculé donne une valeur comprise entre 0,56 – 0,69. Ce rapport étant supérieur à 0,5 montre que ces eaux usées sont biodégradables [11]. Cette eau peut être facilement traitée par un processus biologique. De plus la valeur de pH de ces eaux (6,2 - 7,85) constitue un environnement favorable au développement des microorganismes.

### 3.2 Production de biogaz et évaluation du potentiel énergétique

La biodégradation de la matière organique dans les eaux usées a été réalisée en inoculant dans un premier temps le milieu et dans un second temps en apportant une source de carbone supplémentaire.

#### 3.2.1 Inoculation

La boue activée utilisée a été caractérisée. Les paramètres tels que le pH et la matière volatile (VS) sont respectivement 7,2 et 98000 mg/L environ. La **Figure 15** montre les résultats de l'effet de l'inoculum sur la production de biogaz. Les volumes cumulés de biogaz sont de 2150 mL, 1480 mL, 1070 mL et 415 mL, respectivement, pour les ratios de 0,337 (R<sub>1</sub>), 0,505 (R<sub>2</sub>), 1,011 (R<sub>3</sub>) et 2,028 (R<sub>4</sub>) après 48 jours de digestion. En divisant le volume cumulé de biogaz après 48 jours de digestion par la teneur initiale en DCO, les productions spécifiques de biogaz sont de 745 mL/gCOD, 513 mL/gCOD, 372 mL/gCOD, 142 mL/gCOD, respectivement, pour les ratios de 0,337, 0,505, 1,011 et 2,028.

Le volume cumulé et la production spécifique de biogaz augmentent lorsque le rapport S/I diminue. En effet, lorsque le rapport diminue, la quantité de microorganismes dans le digesteur augmente. Par conséquent, il y a suffisamment de micro-organismes pour dégrader la matière organique et améliorer sa conversion en biogaz.

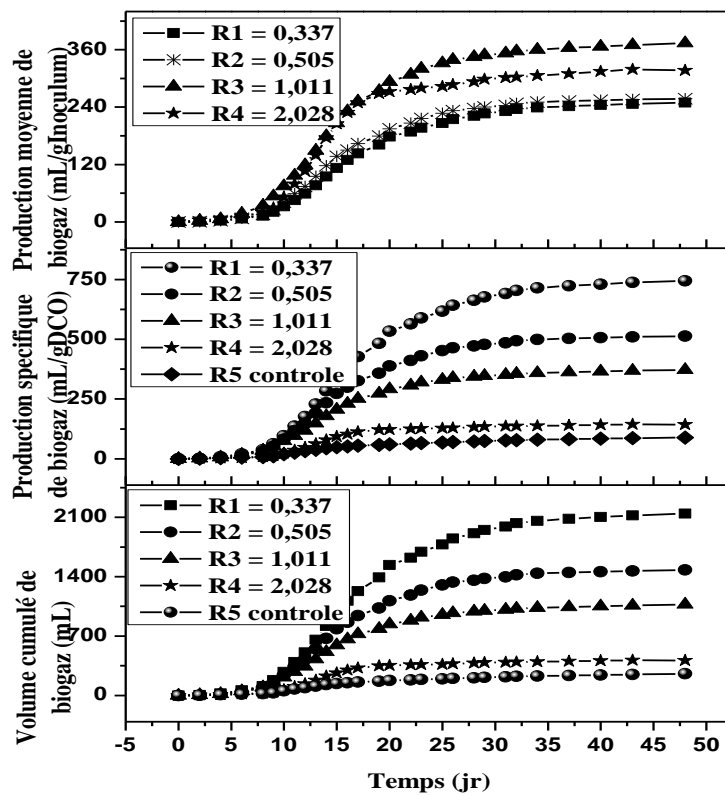


Figure 15: Production de biogaz en fonction du temps pour différents ratios substrat/inoculum.

Une observation similaire a été rapportée par Lawal et al. [33] sur l'augmentation de la production de biogaz avec l'augmentation de la dose d'inoculum. La Erreur ! Source du renvoi introuvable. montre que le taux de production de biogaz a tendance à obéir à une fonction sigmoïde (courbe en S), comme c'est généralement le cas pour les courbes de croissance par lots [25]. Les résultats de la **Figure 15** montrent également que, quel que soit le ratio, il n'y a pas de production significative de biogaz pendant les 5 premiers jours. Cette durée correspondrait à la phase de latence, c'est-à-dire au temps minimum d'adaptation et d'acclimatation des microorganismes dans les biodigesteurs. Pendant cette période, il n'y a pas d'activités significatives des microorganismes conduisant à un volume cumulé significatif de biogaz. Widiassa et al. [25] ont rapporté une phase de latence de 12 jours dans la production de biogaz par digestion anaérobie en mode batch. La différence observée dans la phase de latence est probablement due à la nature du substrat. Ces auteurs ont utilisé du fumier de bovins comme substrat, alors que des effluents (eaux usées) ont été utilisés dans la présente étude. En fait, selon Zerrouki et al. [24] l'utilisation d'effluents liquides comme substrat présente un avantage de temps de démarrage court.

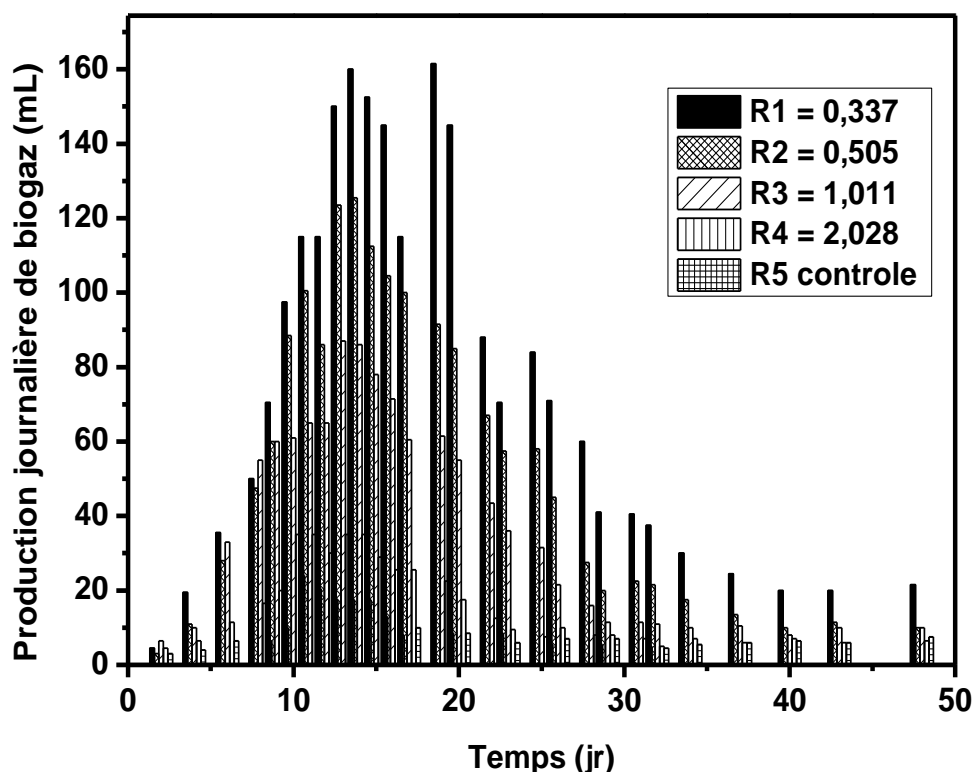


Figure 16: Production quotidienne de biogaz avec différents rapports substrat/inoculum en fonction du temps.

La **Figure 15** montre également la production moyenne de biogaz par gramme d'inoculum ajouté. Le ratio de 1,011 présente une production de biogaz plus élevée, tandis que le ratio de 0,337 conduit à une production de biogaz plus faible. En fait, en diminuant le ratio, on augmente la dose d'inoculum alors que le substrat reste constant. Par conséquent, il y a assez d'inoculum pour que quelques substrats se dégradent ou se transforment en biogaz, ce qui conduit à une production de biogaz plus faible par gramme d'inoculum lorsque la dose d'inoculum est augmentée.

La production journalière de biogaz (**Figure 16**) montre une production maximale entre le 10<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> jour, après quoi la production journalière de biogaz a diminué pour atteindre des valeurs très faibles quel que soit le ratio.

### 3.2.2 Effet du rapport C/N

Le ratio C/N, illustré ici par DCO/TKN, peut affecter de manière significative la performance de la codigestion. La valeur du pH et les concentrations d'azote ammoniacal total (TAN) peuvent être influencées par les rapports C/N [34]. L'effet du rapport C/N sur les performances de la production de

biogaz est illustré par la figure suivante (**Figure 17**). Le volume cumulé (mL) et la production spécifique de biogaz (mL/gCOD) ont augmenté avec l'augmentation du ratio. Des volumes cumulés de 5250 mL et 1140 mL ont été obtenus respectivement pour C/N = 22 (le ratio le plus élevé) et C/N = 6 (le ratio le plus bas).

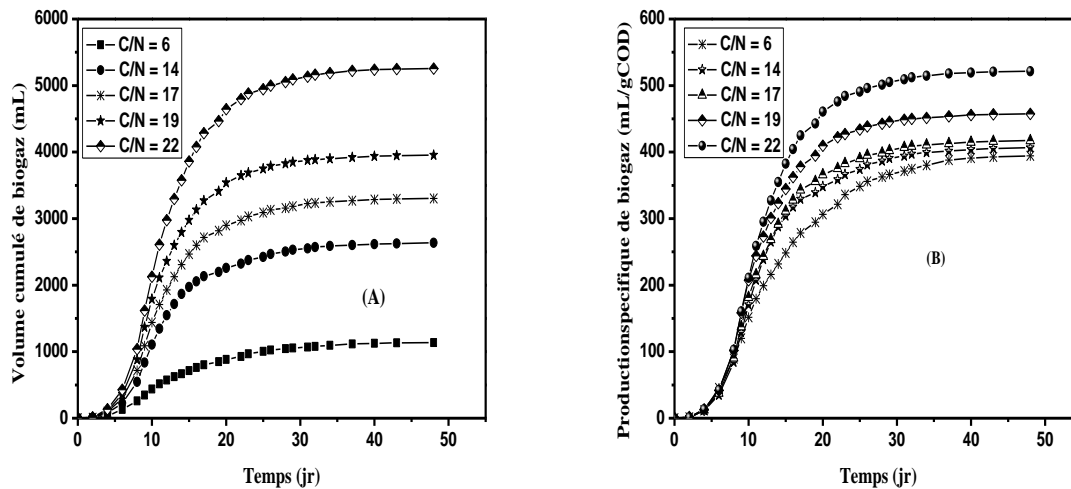


Figure 17: Production de biogaz pour différents rapports C/N en fonction du temps. (A) volume cumulé de biogaz (B) production de biogaz séparée

La même observation a été rapportée par d'autres auteurs. Panizio et al. ont rapporté des valeurs plus élevées et plus basses de production de biogaz, respectivement, pour C/N = 20 et C/N = 11. Nurliyana et al. [20] ont signalé une augmentation de la production de biogaz à partir d'un ratio C/N de 25 à 45, une production maximale avec le ratio de 45 et une diminution de la production de biogaz pour les ratios de 45 à 55. Lorsque le ratio C/N augmente, la teneur en carbone augmente ou la teneur en azote diminue. Ainsi, la formation inutile d'acides gras volatils (AGV) et d'azote ammoniacal total peut être évitée en augmentant le ratio C/N, car la population microbienne anaérobie consomme le carbone 25 à 30 fois plus vite que l'azote [35].

L'augmentation de l'azote pourrait avoir un effet toxique sur les bactéries méthanogènes. Selon Akindele et Sartaj [36] l'augmentation de l'azote pourrait inhiber l'utilisation de la DCO pour la production de biogaz par les microorganismes méthanogènes. Les auteurs ont signalé un effet significatif de l'azote ammoniacal total avec une concentration supérieure à 2500 mg/L. Par conséquent, une valeur élevée du ratio C/N limitera la formation de l'azote ammoniacal total et son effet inhibiteur, ce qui sera favorable à l'activité des bactéries méthanogènes pour une production optimale de biogaz. En revanche, à faible ratio, la population microbienne anaérobie consomme de l'azote car le carbone étant insuffisant, ce qui conduit à la formation d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), qui inhibent l'activité méthanogène [36].

La production quotidienne de biogaz (**Figure 18**) montre également un maximum entre 10 et 15 jours pour tous les ratios. Le ratio C/N = 22 montre une production de biogaz plus élevée de 600 ml au jour de production maximale. En combinant l'inoculation et l'ajustement du ratio C/N, la performance de la production de biogaz a été améliorée. Sa cinétique de production a également été augmentée et la production maximale de biogaz a été obtenue le 10<sup>ème</sup> jour pour la plupart des ratios. Sans ajustement du ratio C/N, cette production maximale de biogaz était obtenue autour du 15<sup>ème</sup> jour d'environ lorsque l'inoculation a été utilisée avec un ratio C/N de 5.



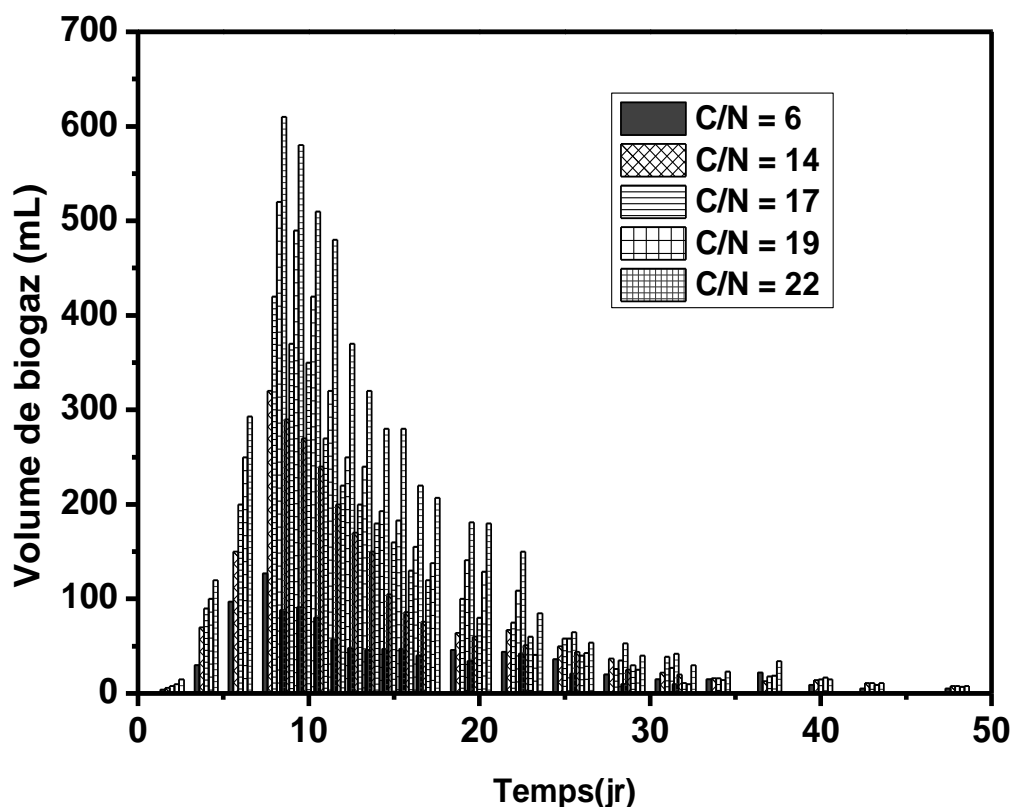


Figure 18: Production quotidienne de biogaz à différents rapports C/N en fonction du temps

### 3.2.3 Évaluation du rendement du biométhane

La **Figure 19** montre le volume cumulé, la production spécifique de biogaz et de méthane pendant 48 jours de codigestion avec un ratio C/N = 10 et un ratio S/I = 1. Comme le volume de biogaz a augmenté, le volume de méthane a également augmenté ainsi que la production spécifique. Le maximum de biogaz produit était environ 2320 mL, tandis que le maximum de méthane était d'environ 1750 mL à la fin de la période de fonctionnement de 48 jours.

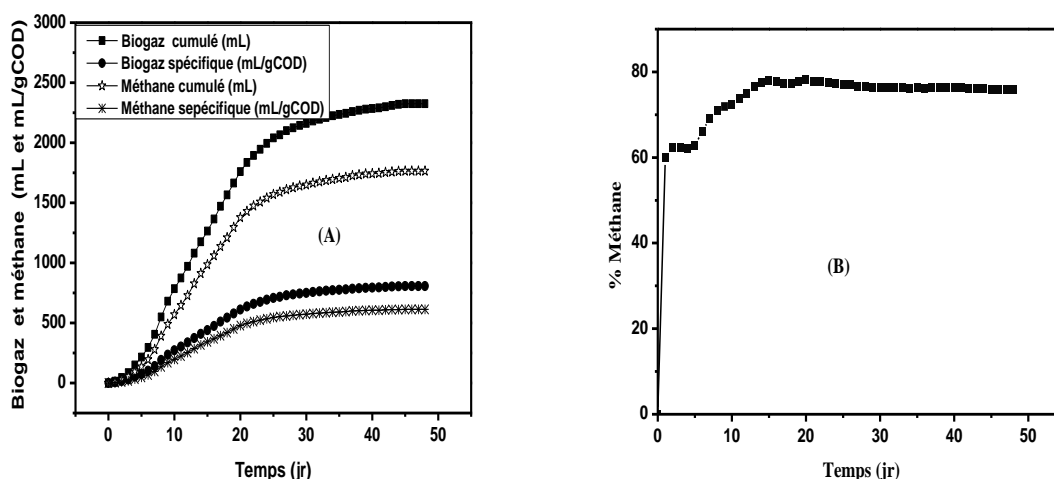


Figure 19: Production de méthane en fonction du temps (rapport S/I = 1 et C/N = 10)

La production spécifique de biogaz et de méthane pour la même période était d'environ 810 et 610 mL/gCOD, respectivement. Les productions spécifiques moyennes étaient de 560 mL/gCOD et 419 mL/gCOD respectivement pour le biogaz et le méthane. Le pourcentage de méthane dans le biogaz

produit a augmenté du premier jour au 25<sup>ème</sup> jour alors que le pourcentage le plus élevé trouvé était d'environ 78%. Après cette période, le pourcentage de méthane a diminué à 75% et est resté constant du 25<sup>ème</sup> jour au 48<sup>ème</sup> jour. Le biogaz produit contient 60 à 78% de méthane avec une moyenne de 74%. Ce pourcentage de méthane dans le biogaz est similaire à celui rapporté par Zawieja et al. [37]. En fait, Zawieja et al. ont rapporté un pourcentage plus élevé de 77% de méthane dans le biogaz produit à partir de boues excédentaires soniques.

### 3.2.4 Évaluation du pouvoir calorifique du biogaz

Le pourcentage moyen de méthane dans le biogaz produit est d'environ 74%. L'équivalent énergétique de 1 m<sup>3</sup> de ce biogaz à 74% de méthane est égal à 24,3 MJ/m<sup>3</sup>. Cette valeur d'équivalent énergétique est dans la gamme de celles rapportées par Forster-Carneiro et al. [38]. En effet, selon ces auteurs, l'équivalent énergétique de 1 m<sup>3</sup> de biogaz est compris entre 19 et 25 MJ/m<sup>3</sup>. Le pouvoir calorifique du biogaz estimé à partir de la codigestion des eaux usées des abattoirs collectées dans la zone portuaire de Lomé est résumé dans le **Tableau 28**. En effet, au Togo, l'abattoir situé dans la zone portuaire consomme jusqu'à 250 m<sup>3</sup> d'eau douce par jour et génère environ la même quantité d'eaux usées par jour. Une gestion efficace des eaux usées de l'abattoir peut générer environ 9,735×10<sup>5</sup> MJ ou 270417 KWh par an.

En prenant en compte l'efficacité standard des systèmes biomasse-électricité uniquement de 20% rapportée par Liu et al. [39], l'électricité transformée en utilisant le potentiel énergétique des eaux usées d'abattoir de 270417 KWh est d'environ 54083 KWh. Par conséquent, l'électricité produite à partir des eaux usées de l'abattoir par digestion anaérobie peut couvrir environ 19,2% des besoins totaux en électricité par an sur le site. Ce pourcentage a été obtenu en divisant l'électricité transformée par la consommation moyenne par an de l'abattoir. En effet, le site de l'abattoir peut utiliser 22000 - 25000 KWh par mois ou 264000 - 300000 KWh par an pour sa consommation interne.

**Tableau 28: Estimation de l'énergie annuelle provenant des eaux usées des abattoirs**

Volume d'eaux usées par jour (L)	Jours d'activité par an	Concentration de DCO (g/L)	Biogaz spécifique (m <sup>3</sup> /g DCO)	Énergie estimée Ep (MJ)/ (KWh)
250*10 <sup>3</sup>	313	3,200	160*10 <sup>-6</sup>	9,735*10 <sup>5</sup> /270417

### 3.2.5 Cinétique de la production de biogaz

Le modèle de Gompertz modifié en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-A semble être plus proche des valeurs expérimentales que le modèle à fonction logistique. La constante de vitesse d'hydrolyse k (1/jour) calculée à partir du modèle cinétique de premier ordre est comprise entre 0,087 et 0,13. À l'exception de la constante de vitesse d'hydrolyse k (1/jour) obtenue pour le ratio S/I = 2,028, toutes les valeurs de k sont hors de l'intervalle 0,13 et 0,56, intervalle rapporté par Mao et al. [40] comme la gamme de bonne dégradation et de production de biogaz. En fait, k décrit les vitesses de dégradation et de production de biogaz [40]. Par conséquent, une valeur élevée de k est synonyme de dégradation et de production de biogaz rapides. Les valeurs de k obtenues sont quand même très proches de 0,13, valeur limite rapportée par Mao et al pour une bonne dégradation et une production rapide de biogaz. Les valeurs de k obtenues lorsque le système est inoculé sont toutes supérieures à celle du système non inoculé. Ceci montre que l'inoculation accélérerait la dégradation et la production de biogaz.

Les paramètres cinétiques estimés pour les trois modèles sont résumés dans le **Tableau 29**. Les valeurs prédites du biogaz sont proches des valeurs expérimentales pour tous les ratios S/I en utilisant le modèle cinétique du premier ordre. Cependant, une corrélation très faible avec une valeur R<sup>2</sup> comprise entre 0,332 et 0,541 pour tous les ratios a été observée, montrant un ajustement inadéquat du modèle cinétique de premier ordre. La même observation a été rapportée par Pramanik et al. [26] sur l'ajustement du modèle cinétique de premier ordre. Les auteurs ont rapporté une prédiction proche des valeurs expérimentales avec un R<sup>2</sup> relativement faible de 0,886. La valeur cumulative prédite du biogaz calculée avec le modèle logistique est proche de la valeur expérimentale avec une corrélation relativement élevée de R<sup>2</sup> entre 0,902 et 0,946 indiquant un ajustement relativement bon du modèle logistique.

La phase de latence obtenue à partir du modèle de Gompertz modifié était comprise entre 4,5 et 7,6 jours. Une phase de latence similaire avec le modèle de Gompertz modifié a été rapportée par Ebrahimi-Nik et al. [28] dans la digestion anaérobie d'un mélange de boues d'eau potable et de déchets

alimentaires. Le taux maximal de biogaz  $R_m$  (mL/d) déterminé avec le modèle de Gompertz modifié a augmenté de 22,86 à 123,6 lorsque le ratio  $S/I$  est passé de 2,028 à 0,337. Le volume cumulé prédit de la production de biogaz est proche du volume cumulé expérimental avec un faible écart-type (SD) et une corrélation élevée entre 0,962 et 0,997. La valeur  $R^2$  pour le volume prédit de biogaz à l'aide du modèle de Gompertz modifié était significativement plus élevée tandis que l'écart-type était plus faible par rapport au modèle cinétique de premier ordre et au modèle de fonction logistique, pour tous les ratios  $S/I$ . Le modèle de Gompertz modifié est plus approprié pour décrire la production de biogaz dans le processus de digestion anaérobie, suivi par le modèle logistique. Des résultats similaires ont été rapportés sur l'adéquation du modèle de Gompertz modifié pour décrire la cinétique de la production de biogaz dans un processus de digestion anaérobie.

**Tableau 29: Paramètres cinétiques estimés pour les trois modèles cinétiques de production de biogaz**

	$S/I = 0,337$	$S/I = 0,505$	$S/I = 1,011$	$S/I = 2,028$	$S/I = 0$
Volume cumulé de biogaz mesuré (mL)	2145	1478,5	1071,5	411,5	255,5
<b>Modèle de Gompertz</b>					
Potentiel maximal de biogaz, $B_0$ (mL)	2145±18,7	1478,5±13,7	1071,5±14	414,5±13,7	255,5±8,68
Volume cumulé de biogaz prédit (ml)	2134,3±2,1	1474,2±1,8	1067,3±2,15	412,7±4,3	250,7 ±1,7
Taux maximal de biogaz $R_m$ (mL/jr)	123,6±0,03	90,89±0,03	61,29±0,04	22,86±0,09	10,75±0,035
Phase de latence $\lambda$ (jr)	7,6±0,066	7,1±0,065	5,87±0,076	4,89±0,16	4,55±0,15
$R^2$	0,997	0,996	0,993	0,962	0,974
<b>Modèle logistique</b>					
Potentiel maximal de biogaz $B_0$ (mL)	2145±85,3	1478,5±58,9	1071,5±39,3	414,5±21,4	255,5±14,48
Volume cumulé de biogaz prédit (mL)	2142,1±30	1477,3±23,4	1070±13	413,8±9	253,5±4,4
Phase de latence $\lambda$ (jr)	10,2±0,41	9,52±0,38	7,74±0,39	6,77±0,42	6,75±0,38
Taux maximal de biogaz $R_m$ (mL/jr)	122,1±0,63	87,4±0,49	57,2±0,27	21,1±0,19	10,6±0,09
$R^2$	0,943	0,936	0,946	0,902	0,908
<b>Cinétique de premier ordre</b>					
Potentiel maximal de biogaz $B_0$ (mL)	2162±274,6	1483,3±167	1075±113	412,3±41,9	259,5±29,3
Volume cumulé de biogaz prédit (mL)	2144±272,4	1478±166,5	1071±112,6	411,5±41,8	255,5±28,85
Constante de vitesse d'hydrolyse $k$ (1/jour)	0,10±0,049	0,12±0,058	0,119±0,054	0,13±0,061	0,087±0,034
$R^2$	0,375	0,332	0,398	0,389	0,541

#### 4. CONCLUSION

Le traitement des eaux usées d'abattoir présenterait deux intérêts. En plus de réduire la charge organique des eaux usées pour la remédiation des problèmes environnementaux, elle permet d'obtenir de biogaz, une énergie renouvelable et écologiquement compatible. Ces eaux usées constituent une source importante de production d'énergie renouvelable et le biogaz produit renferme un taux en méthane pouvant aller jusqu'à 74%. Une gestion efficace des eaux usées d'abattoir peut théoriquement générer environ  $9,735 \times 10^5$  MJ ou 270417 KWh chaque année. En prenant en compte l'efficacité standard des systèmes biomasse-électricité uniquement de 20% l'électricité transformée en utilisant le potentiel énergétique des eaux usées d'abattoir est d'environ 54083 KWh, couvrant ainsi plus de 19% de la consommation en énergie électrique du site.

Trois modèles cinétiques à savoir : le modèle modifié de Gompertz, le modèle logistique et la cinétique de premier ordre ont été utilisés pour décrire la production de biogaz. Parmi les trois modèles, le modèle de Gompertz modifié s'est avéré être le meilleur avec un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) entre 0,962 et 0,997, suivi du modèle logistique avec  $R^2$  entre 0,902 et 0,946 et du modèle cinétique de premier ordre avec  $R^2$  entre 0,332 et 0,541. La constante de vitesse d'hydrolyse  $k$  (1/jour) calculée à partir du modèle cinétique de premier ordre est relativement élevée avec des valeurs comprises entre 0,087 à 0,13. Une courte phase de latence de 4,5 – 7,6 jours trouvée en utilisant le modèle de Gompertz modifié est cohérente avec celle trouvée expérimentalement.

## REFERENCES

- [1] C. Wee and J.-J. Su, 'Biofuel Produced from Solid-State Anaerobic Digestion of Dairy Cattle Manure in Coordination with Black Soldier Fly Larvae Decomposition', *Energies*, vol. 12, no. 5, p. 911, Mar. 2019, doi: 10.3390/en12050911.
- [2] P. W. Gerbens-Leenes, M. M. Mekonnen, and A. Y. Hoekstra, 'The water footprint of poultry, pork and beef: A comparative study in different countries and production systems', *Water Resources and Industry*, vol. 1–2, pp. 25–36, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.wri.2013.03.001.
- [3] S. Tong, S. Wang, Y. Zhao, C. Feng, B. Xu, and M. Zhu, 'Enhanced alure-type biological system (E-ATBS) for carbon, nitrogen and phosphorus removal from slaughterhouse wastewater: A case study', *Bioresource Technology*, vol. 274, pp. 244–251, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.11.094.
- [4] C. F. Bustillo-Lecompte and M. Mehrvar, 'Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances', *Journal of Environmental Management*, vol. 161, pp. 287–302, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.07.008.
- [5] F. Raposo, C. J. Banks, I. Siegert, S. Heaven, and R. Borja, 'Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests', *Process Biochemistry*, vol. 41, no. 6, pp. 1444–1450, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.procbio.2006.01.012.
- [6] K. Fricke, H. Santen, R. Wallmann, A. Hüttner, and N. Dichtl, 'Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW', *Waste Management*, vol. 27, no. 1, pp. 30–43, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.03.003.
- [7] A. Khalid, M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood, and L. Dawson, 'The anaerobic digestion of solid organic waste', *Waste Management*, vol. 31, no. 8, pp. 1737–1744, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.03.021.
- [8] A. J. Kang and Q. Yuan, 'Enhanced Anaerobic Digestion of Organic Waste', in *Solid Waste Management in Rural Areas*, F.-C. Mihai, Ed. InTech, 2017. doi: 10.5772/intechopen.70148.
- [9] Y. J. Chan, M. F. Chong, C. L. Law, and D. G. Hassell, 'A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater', *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, no. 1–2, pp. 1–18, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.06.041.
- [10] Association Française de Normalisation (AFNOR), *EAUX METHODES D'ESSAI*. Paris, 1986.
- [11] A. J. Effendi and R. R. Sandi, 'Removal of COD and NH<sub>3</sub> from Produced Water using Modified Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands', *Reaktor*, vol. 18, no. 3, pp. 166–170, 2018.
- [12] B. Deepanraj, V. Sivasubramanian, and S. Jayaraj, 'Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 121, pp. 100–104, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.051.
- [13] B. Hülsemann, L. Zhou, W. Merkle, J. Hassa, J. Müller, and H. Oechsner, 'Biomethane Potential Test: Influence of Inoculum and the Digestion System', *Applied Sciences*, vol. 10, no. 7, p. 2589, Apr. 2020, doi: 10.3390/app10072589.
- [14] I. M. Ramatsa, E. T. Akinlabi, D. M. Madyira, and R. Huberts, 'Design of the Bio-digester for Biogas Production: A Review', p. 4, 2014.
- [15] M. N. Chollom, S. Rathilal, F. M. Swalaha, B. F. Bakare, and E. K. Tetteh, 'ANAEROBIC TREATMENT OF SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER: EVALUATING OPERATING CONDITIONS', Valencia, Spain, Dec. 2019, pp. 251–262. doi: 10.2495/WS190221.
- [16] T. O. Emmanuel, K. Bawo, and I. E. Lawrence, 'Evaluation of bacterial profile and biodegradation potential of abattoir wastewater', *African Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, no. 2, pp. 50–57, Feb. 2016, doi: 10.5897/AJEST2015.1945.
- [17] H. Caillet, E. Lebon, E. Akinlabi, D. Madyira, and L. Adelard, 'Influence of inoculum to substrate ratio on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests of sugarcane

- distillery waste water', *Procedia Manufacturing*, vol. 35, pp. 259–264, 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.05.037.
- [18] W. Li *et al.*, 'Biomethane production characteristics, kinetic analysis, and energy potential of different paper wastes in anaerobic digestion', *Renewable Energy*, vol. 157, pp. 1081–1088, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.04.035.
- [19] E. Membere and P. Sallis, 'Effect of temperature on kinetics of biogas production from macroalgae', *Bioresource Technology*, vol. 263, pp. 410–417, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.023.
- [20] M. Y. Nurliyana *et al.*, 'Effect of C/N ratio in methane productivity and biodegradability during facultative co-digestion of palm oil mill effluent and empty fruit bunch', *Industrial Crops and Products*, vol. 76, pp. 409–415, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.04.047.
- [21] X. Wang, Y. Tian, H. Liu, X. Zhao, and Q. Wu, 'Effects of influent COD/TN ratio on nitrogen removal in integrated constructed wetland–microbial fuel cell systems', *Bioresource Technology*, vol. 271, pp. 492–495, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.039.
- [22] R. H. Kadlec and S. D. Wallace, *Treatment wetlands*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- [23] T. Sirivedhin and K. A. Gray, 'Factors affecting denitrification rates in experimental wetlands: Field and laboratory studies', *Ecological Engineering*, vol. 26, no. 2, pp. 167–181, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.ecoleng.2005.09.001.
- [24] S. Zerrouki, R. Rihani, F. Bentahar, and K. Belkacemi, 'Anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry: experiments and modeling', *Water Science & Technology*, vol. 72, no. 1, p. 123, Jun. 2015, doi: 10.2166/wst.2015.193.
- [25] I. N. Widiasta and S. Johari, 'The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode', p. 6, 2010.
- [26] S. K. Pramanik, F. B. Suja, M. Porhemmat, and B. K. Pramanik, 'Performance and Kinetic Model of a Single-Stage Anaerobic Digestion System Operated at Different Successive Operating Stages for the Treatment of Food Waste', *Processes*, vol. 7, no. 9, p. 600, Sep. 2019, doi: 10.3390/pr7090600.
- [27] L. Li, Q. He, X. Zhao, D. Wu, X. Wang, and X. Peng, 'Anaerobic digestion of food waste: Correlation of kinetic parameters with operational conditions and process performance', *Biochemical Engineering Journal*, vol. 130, pp. 1–9, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.bej.2017.11.003.
- [28] M. Ebrahimi-Nik, A. Heidari, S. Ramezani Azghandi, F. Asadi Mohammadi, and H. Younesi, 'Drinking water treatment sludge as an effective additive for biogas production from food waste; kinetic evaluation and biomethane potential test', *Bioresource Technology*, vol. 260, pp. 421–426, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.03.112.
- [29] M. O. L. Yusuf, A. Debora, and D. E. Ogheneruona, 'Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung', *Res. Agr. Eng.*, vol. 57, no. No. 3, pp. 97–104, Sep. 2011, doi: 10.17221/25/2010-RAE.
- [30] S. Tong *et al.*, 'Effect of the supernatant reflux position and ratio on the nitrogen removal performance of anaerobic-aerobic slaughterhouse wastewater treatment process', *Environmental Engineering Research*, vol. 25, no. 3, pp. 309–315, May 2019, doi: 10.4491/eer.2019.091.
- [31] T. Saeed and G. Sun, 'A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media', *Journal of Environmental Management*, vol. 112, pp. 429–448, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.08.011.
- [32] GIEC, 'Lignes Directrices du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effets de serre – DECHETS 6.3 Emissions de méthane imputable au traitement des eaux usées'. Version révisée 1996. Manuel simplifié, 1996.
- [33] A. A. Lawal, A. U. Dzivama, and M. K. Wasinda, 'Effect of inoculum to substrate ratio on biogas production of sheep paunch manure', *Res. Agr. Eng.*, vol. 62, no. No. 1, pp. 8–14, Mar. 2016, doi: 10.17221/30/2014-RAE.
- [34] X. Wang, X. Lu, F. Li, and G. Yang, 'Effects of Temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition', *PLoS ONE*, vol. 9, no. 5, p. e97265, May 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0097265.

- [35] M. Shahbaz *et al.*, ‘Impact of C/N ratios and organic loading rates of paper, cardboard and tissue wastes in batch and CSTR anaerobic digestion with food waste on their biogas production and digester stability’, *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 8, p. 1436, Aug. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-03232-w.
- [36] A. A. Akindele and M. Sartaj, ‘The toxicity effects of ammonia on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste’, *Waste Management*, vol. 71, pp. 757–766, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.026.
- [37] I. Zawieja, R. Włodarczyk, and M. Kowalczyk, ‘Biogas Generation from Sonicated Excess Sludge’, *Water*, vol. 11, no. 10, p. 2127, Oct. 2019, doi: 10.3390/w11102127.
- [38] T. Forster-Carneiro, M. Pérez, and L. I. Romero, ‘Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste’, *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 15, pp. 6763–6770, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.01.052.
- [39] W. Liu, C. Liu, P. Gogoi, and Y. Deng, ‘Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches’, *Engineering*, vol. 6, no. 12, pp. 1351–1363, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.eng.2020.02.021.
- [40] C. Mao, X. Wang, J. Xi, Y. Feng, and G. Ren, ‘Linkage of kinetic parameters with process parameters and operational conditions during anaerobic digestion’, *Energy*, vol. 135, pp. 352–360, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.06.050.

## **Etude électrochimique du sélénium sur électrode de carbone vitreux en milieu eutectique chlorure de choline-glycérol (1:2)**

Lassina Soro, Moussa Bougouma, Fousséni Soma, Alassane Sorgho, Adama Kindo  
Laboratoire de chimie des matériaux et de l'environnement, Université Norbert Zongo  
UFR/Sciences et Technologies (ST), BP 376 Koudougou, Burkina Faso

### **Résumé**

Pour une utilisation encore plus accrue du rayonnement solaire, des nouvelles générations de cellules photovoltaïques inorganiques sont élaborés. Parmi celles-ci, on retrouve les films de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{S},\text{Se})_2$  (CIGS) ainsi que  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS), qui constituent la couche absorbante du module. Ces composés contiennent dans leur formulation le sélénium comme précurseur de base pour leur synthèse. Il convient dès lors de mettre en place de meilleures conditions écologiques pour la récupération de ce métalloïde de ces composants en fin de vie.

Etudier le comportement électrochimique du sélénium (Se) sur électrodes de carbone vitreux, dans des milieux non conventionnels notamment le mélange chlorure de choline / glycérol dans les proportions molaires (1 :2).

Des techniques électrochimiques (CV, LSV, CA) ont été utilisées à l'aide d'une cellule à trois électrodes plongées dans l'électrolyte contenant le sel dissous.

Sur carbone vitreux, les couples électrochimiques Se (IV) / Se (0) et Se (IV) / Se (-II) sont mis en évidence par des vagues de réduction cathodiques. On observe également trois réponses anodiques correspondant respectivement à la formation de Se (0), Se (IV) et d'un complexe de sélénium lié à la cinétique de réaction. Les études chronoampérométriques réalisées sur le dépôt de Se (0) ont permis de comprendre que le mode de transfert de matière en solution est contrôlé par diffusion et suit un processus de type 3D progressive.

Ces résultats mettent en évidence le comportement électrochimique du sélénium dans le mélange chlorure de choline/glycérol dans les proportions molaires (1 :2). On note la possibilité de récupérer le sélénium par électrodéposition. Le dépôt semble avoir les caractéristiques d'une monocouche. Ce qui est intéressant pour des applications industrielles pour la synthèse des binaires, ternaires et quaternaires dans un milieu non conventionnel.

La caractérisation par XPS et par MEB des dépôts réalisés est nécessaire pour mieux cerner la qualité des dépôts afin d'évaluer leurs potentialités d'applications **industrielles**.

**Mots clés** : Electrochimie, sélénium, solvant eutectique profond, vague cathodique, vague anodique, études chronoampérométriques, diffusion.

## **Comparative study of gold electrochemistry on vitreous carbon and platinum electrodes in choline chloride-Oxalic acid (1:1) base deep eutectic solvent**

### **Abstract**

For an even greater use of solar radiation, new generations of inorganic photovoltaic cells are being developed. Among these, we find the films of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{S},\text{Se})_2$ , (CIGS) as well as  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS), which constitute the absorbent layer of the module. These compounds contain selenium in their formulation as a basic precursor for their synthesis. It is therefore necessary to put in place better ecological conditions for the recovery of this metalloid from these components at the end of their life.

To study the electrochemical behavior of selenium (Se) on glassy carbon electrodes, in unconventional media, in particular the choline chloride / glycerol mixture in molar proportions (1 : 2).

Electrochemical techniques (CV, LSV, CA) were used using a cell with three electrodes immersed in the electrolyte containing the dissolved salt.

On vitreous carbon, the electrochemical couples Se (IV) / Se (0) and Se (IV) / Se (-II) are demonstrated by cathodic reduction waves. Three anodic responses are observed, corresponding respectively to the formation of Se (0), Se (IV) and a selenium complex linked to the reaction kinetics. A convolutional study carried out on the deposit of Se (0) made it possible to understand that the mode of transfer of matter in solution is controlled by diffusion.

These results demonstrate the electrochemical behavior of selenium in the choline chloride / glycerol mixture in molar proportions (1: 2). We note the possibility of recovering selenium by electrodeposition. The deposit seems to have the characteristics of a monolayer. What is interesting for industrial applications for the synthesis of binary, ternary and quaternary in an unconventional medium

The characterization by spectrometry, SEM and XPS of the deposits is necessary to shed more light on the nature of the selenium deposit.

**Keywords:** Electrochemistry, selenium, deep eutectic solvent, cathode wave, anode wave, chronoamperometry, diffusion.

## Introduction

Les problèmes énergétiques liés à l'utilisation excessive des énergies fossiles et leurs corollaires de conséquences sur la santé des populations humaines et sur l'équilibre climatique de la planète orientent les acteurs scientifiques vers la recherche de nouvelles alternatives énergétiques basées sur les énergies renouvelables et en particulier l'énergie solaire. Ainsi plusieurs technologies sont en exploration pour l'élaboration de matériaux plus performants notamment les cellules à base de couches minces de chalcogénures de métaux de transition de deuxième génération type tellure de cadmium (CdTe), cuivre-indium-séléniure (CIS), cuivre-indium-gallium-séléniure (CIGS) et les cellules photovoltaïques de troisième génération (cellule photovoltaïque de Grätzel, pérovskites, multi jonction, concentration) [1]. Cependant la préparation de ces cellules composées d'éléments inorganiques présente de nombreuses difficultés qui nécessitent une bonne compréhension des éléments individuels qui sont les précurseurs de base pour la formation des cellules mixtes. En particulier, le sélénium, un élément incontournable dans l'élaboration des cellules binaires (ZnSe, CuSe, CdSe, MoSe<sub>2</sub>), ternaires (CuInSe, CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) et quaternaires (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Cu(Zn,Sn)Se<sub>2</sub>) [2,3] de ces matériaux mérite une attention particulière [4]. Plusieurs techniques sont utilisées pour la fabrication de ces cellules mais [5] mais l'électrodéposition s'impose comme une méthode alternative à moindre coût. [6]. Cependant la nature de l'électrolyte est capitale dans le processus d'élaboration des cellules photovoltaïques par électrodéposition. Les milieux aqueux présentant des limitations majeurs [7,8], les solvants eutectiques profonds [6] sont des alternatives électrolytiques aux propriétés physicochimiques et écologiques très intéressantes à explorer [9,10] [11–13].

Ainsi dans le présent travail, le comportement électrochimique du sélénium a été effectué en milieu solvant eutectique profond chlorure de choline- glycérol (ChCl-GLY). Il convient toutefois de rappeler que le comportement électrochimique du sélénium a été étudié dans différents milieux aqueux [14–16], liquide ionique [17] et solvants eutectiques profonds [4,17]. Cependant, son étude dans le milieu en milieu ChCl-Gly n'a pas été encore rapportée dans la littérature. Dans la présente étude, le précurseur choisi est le dioxyde de sélénium (SeO<sub>2</sub>). Les mesures ont été effectuées à 110°C avec une électrode de travail au carbone vitreux (GC). Deux techniques électrochimiques (voltampérométrie, chronoampérométrie) ont été utilisées.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Réactifs

L'électrolyte ChCl-GLY ou la glycéline® est un solvant eutectique obtenu en mélangeant le chlorure de choline (Alfa Aesar 98+%; MM: 139,63 g/mol) et la glycérol bidistillée (VWR 99,5%; MM: 92,09 g/mol ; D : 1,26 Kg/L) dans les proportions 1/2 en moles. Le précurseur utilisé pour la préparation du bain électrochimique est le dioxyde de sélénium (SeO<sub>2</sub>) (Merck KGaA, 64271 Darmstadt). La température du bain est stabilisée à 110°C ± 5°C sur une plaque chauffante (VWR VMS-C10) équipée d'un capteur de température et d'un dispositif régulateur de



température. La plaque est munie d'un agitateur magnétique et le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à fusion complète de tous les constituants au bout de deux heures.

## 2.2 Dispositif expérimental et méthode

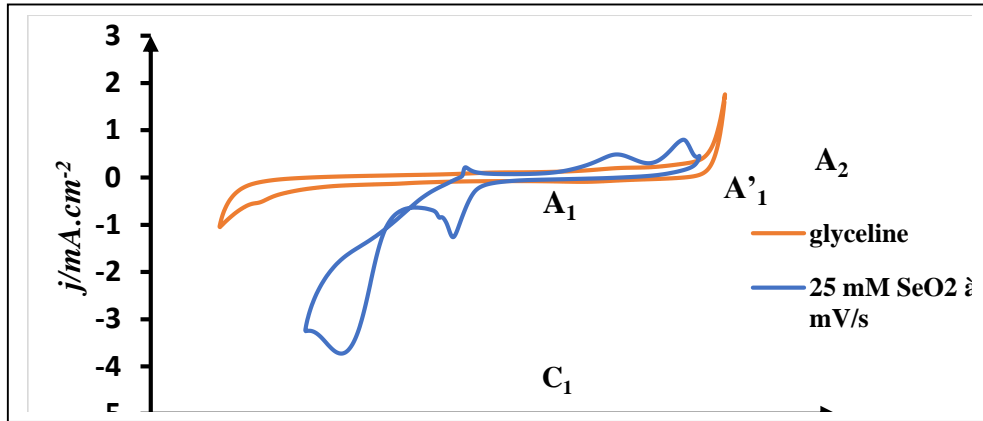
Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un système à trois électrodes connectées à un potentiostat de type AUTOLAB AUT87466 (Metrohm). Le logiciel NOVA 2.2 a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (BASI, aire géométrique =  $0,0707 \text{ cm}^2$ ) et la contre-électrode est une grille de platine de grande surface. Un fil d'argent isolé dans un tube capillaire contenant un électrolyte constitué d'un mélange de chlorure de choline -glycérol (ChCl-Gly) dans les proportions molaires 1 /2) a été utilisé comme pseudo-électrode de référence. Avant chaque série d'expériences, l'électrode de travail est polie avec une suspension d'alumine-eau de  $1,0 \mu\text{m}$  sur un chiffon de polissage lisse. L'électrode est ensuite traitée dans un bain aux ultrasons deux fois pendant dix minutes avant d'être rincée avec de l'eau Milli-Q, pour éliminer toutes les traces d'alumine, puis séchée sous azote. La contre-électrode en platine est nettoyée à la flamme à l'aide d'un chalumeau. Le fil d'argent utilisé comme pseudo électrode de référence est poli avec du papier de polissage au carbure de silicium et isolé dans un tube en verre

## 3. Résultats et discussion

### 1. Etude du système $\text{SeO}_2 + \text{ChCl-GLY}$ en fonction du potentiel

Avant toutes mesures électrochimiques, il est nécessaire de connaître le domaine de potentiel électrochimique idéalement polarisable de l'électrode de carbone vitreux (GC) dans le solvant eutectique constitué du mélange chlorure de choline- glycérol. L'étude donne une plage de potentiel tel que  $\Delta E = 2,5 \text{ V}$  avec des murs de  $-1,25 \text{ V}$  et  $1,25 \text{ V}$  respectivement en réduction et en oxydation dont la densité de courant cathodique correspondant est  $0,07 \text{ mA}$  et un courant anodique de  $-0,1 \text{ mA}$  (figure 1). En deçà de  $-1,25 \text{ V}$ , la densité de courant cathodique augmente et correspond à la limite négative du milieu. Aux potentiels supérieurs à  $1,25 \text{ V}$ , la densité de courant anodique augmente significativement limitant ainsi la borne positive du milieu.

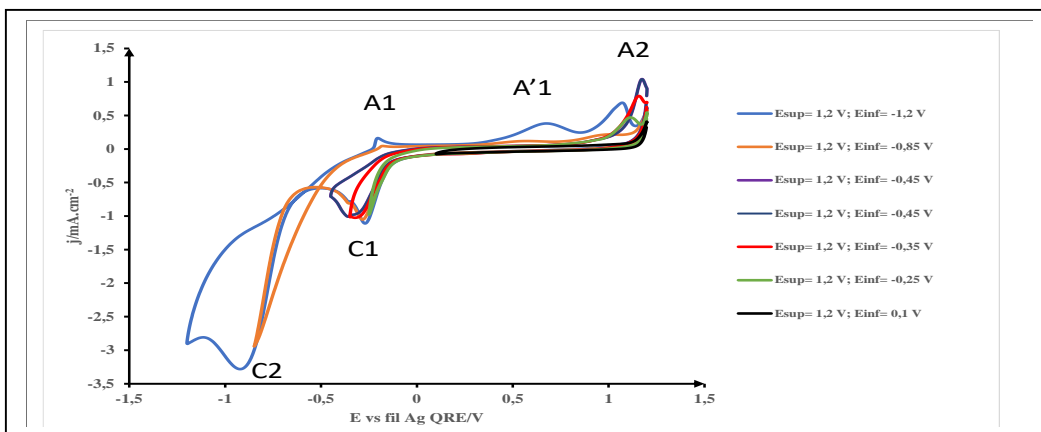
Le voltampérogramme en bleu de la figure 1 montre le comportement électrochimique de  $25 \text{ mM}$  de  $\text{SeO}_2$  dissous dans le mélange ChCl-GLY. Sur ce voltampérogramme, on note deux réponses cathodiques nommées C1 et C2 respectivement à  $-0,23 \text{ V}$  et  $-0,87 \text{ V}$  lors du balayage aller. On observe clairement la formation d'une boucle de courant juste après l'apparition du pic C1. Au balayage retour, on note trois réponses anodiques nommées A1, A'1 et A2 respectivement à  $-0,12 \text{ V}$  ;  $+0,75 \text{ V}$  et  $+1,12 \text{ V}$ .



**Figure 1 :** Voltampérométrie cyclique de 25 mM SeO<sub>2</sub> + ChCl+ Gly sur GC à  $v = 50 \text{ mV/s}$  ;  $T = 110^\circ\text{C}$ .

Dans l'optique de mieux comprendre les différentes réponses électrochimiques de la figure 1, une étude de l'interdépendance des pics de réduction et d'oxydation a été effectuée (figure 2).

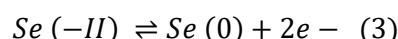
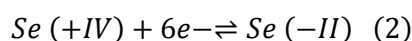
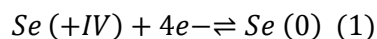
Lorsque l'excursion en potentiel s'arrête avant le pic cathodique C1, aucune des trois réponses anodiques n'est détectée. Lorsque le balayage en potentiel se situe dans la plage d'apparition du pic C1, on observe l'apparition du pic anodique A2 avec une intensité très faible au départ mais qui augmente légèrement lorsque la limite du potentiel devient de plus en plus négative. Cette observation nous permet d'établir une interdépendance entre le pic cathodique C1 et le pic anodique A2. Lorsque le balayage en potentiel va au-delà du domaine d'apparition du pic cathodique C1 et se trouve dans la plage d'apparition du pic cathodique C2, plus exactement à partir de -0,9 V, on observe l'apparition des pics A1 et A'1. Ces pics augmentent légèrement en intensité au fur et à mesure que le potentiel devient de plus en plus négatif. Ce qui permet d'établir l'interdépendance du pic C2 avec A1 et A'1.



**Figure 2 :** Voltampérogrammes cycliques en fonction de la limite de balayage en potentiel en présence de 25 mM SeO<sub>2</sub>, 25mM + ChCl-GLY sur GC ;  $T = 110^\circ\text{C}$  ;  $v = 50 \text{ mV/s}$

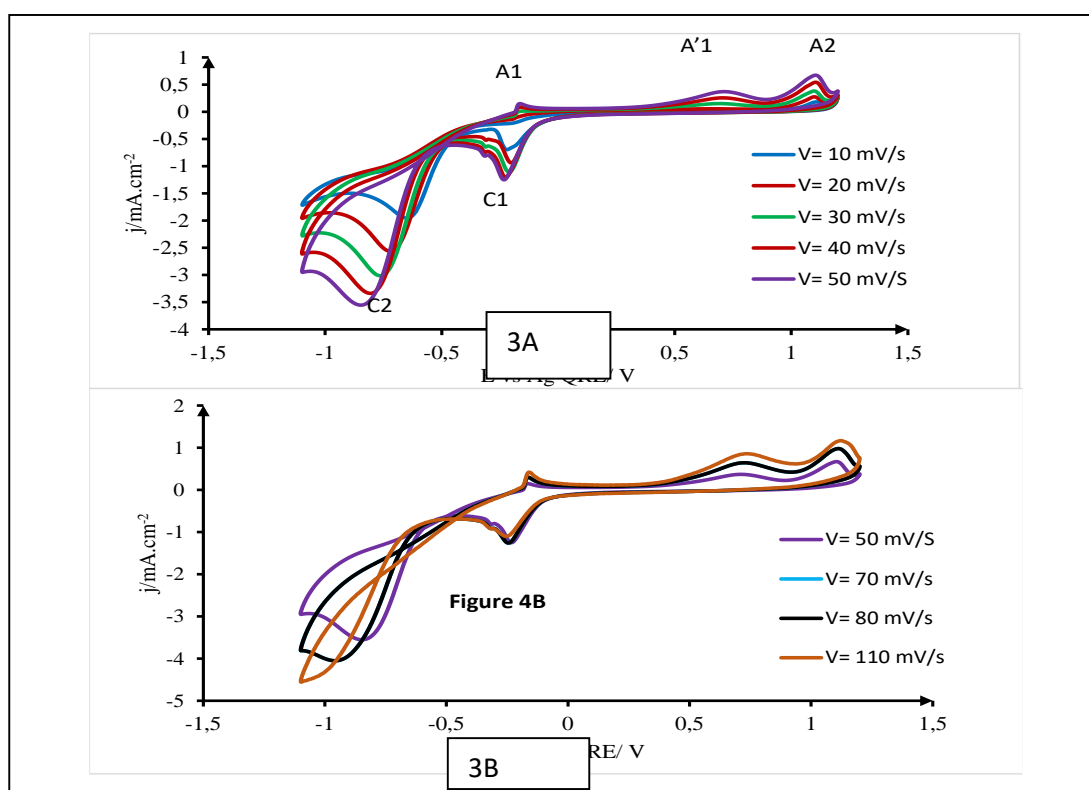
L'existence de plusieurs degrés d'oxydation du sélénium notamment Se (-II), Se(0), Se (+IV) et Se (+VI) [15] répertoriés dans la littérature permet de mieux comprendre l'interdépendance des pics cathodiques (C1, C2) et anodiques (A1, A'1, A2). Ainsi l'analyse de ces pics conformément à la littérature [4,18] permet de conclure que

la réponse cathodique C1 peut être attribuée au passage du sélénium Se (+IV) en sélénium Se (0) selon l'équation 1. Le pic C2 serait attribué à la réduction du sélénium Se (IV) en sélénium Se (-II) selon l'équation 2. Quant aux réponses anodiques, le pic A1 serait dû à l'oxydation du sélénium Se (-II) en sélénium Se (0) selon l'équation (3). Le pic A'1 serait lié en partie au pic C2 mais dépend également de la vitesse de balayage.



## 2. Etude du système $SeO_2 + ChCl-GLY$ en fonction de la vitesse de balayage

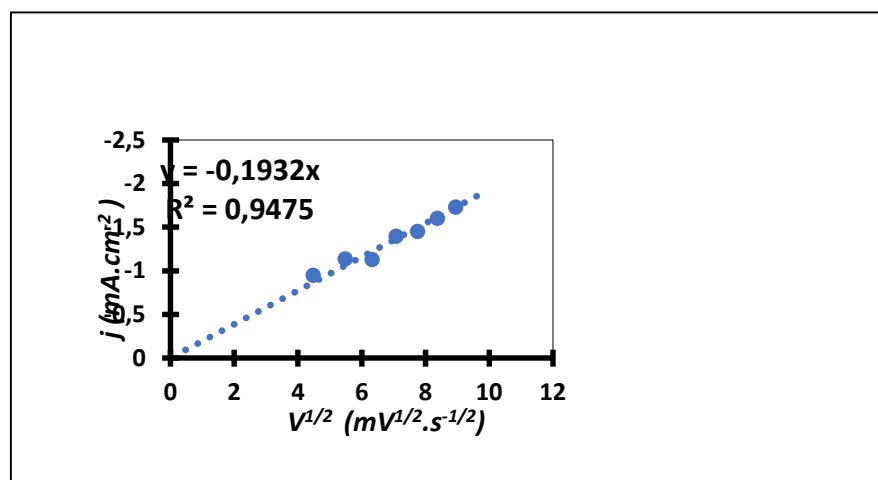
L'étude du comportement électrochimique du sélénium a été faite en fonction de la vitesse de balayage afin de voir son influence sur les résultats voltampérométriques (Figure 3). Toutes les réponses anodiques et cathodiques sont mises en évidence. Ainsi, l'intensité du pic C1 croît pour des vitesses inférieures à 50 mV/s (Figure 3A). Lorsque la vitesse devient supérieure à 50 mV/s (Figure 3B), on observe une diminution de l'intensité de ce pic. Pour l'ensemble des pics cathodiques C1 et C2, on observe un léger déplacement de leurs positions vers les potentiels négatifs. Quant aux pics anodiques A2 et A'1, on observe une évolution progressive de leurs différentes intensités alors que l'intensité du pic A1 reste quasiment constant.



**Figure 3 :** Voltampérogrammes cycliques en fonction de la vitesse de balayage de 25 mM  $SeO_2 + ChCl-GLY$  à différentes vitesses de balayage sur GC;  $T= 110^\circ C$ .

La courbe densité de courant  $j = f(v^{\frac{1}{2}})$  pour le pic C1 (figure 4) présente une tendance linéaire. Le coefficient de corrélation obtenu par la construction de cette courbe a une valeur 0,9981. Cette dépendance linéaire de la

courbe densité de courant de pic C1 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage indique que le processus de réduction de Se (IV) en Se (0) est contrôlé par la diffusion d'espèces Se (IV) vers la surface de l'électrode. De plus, le déplacement des différents pics observés en C1 traduit l'irréversibilité du système.



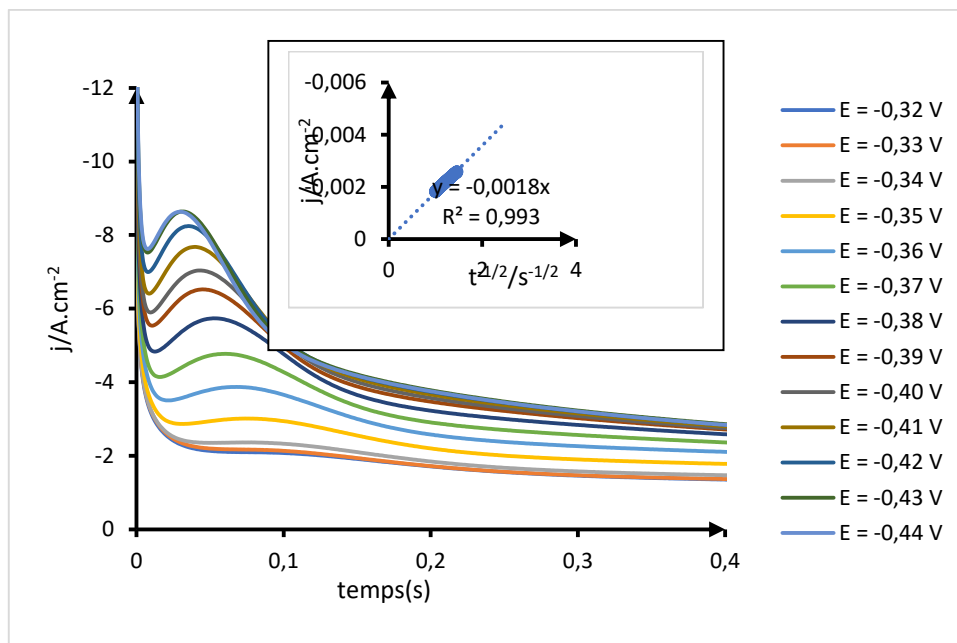
**Figure 4 :** Densités de courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse pour le pic C1

### 3. Étude de la cinétique de dépôt par Chronoamperometrie

Le mécanisme de dépôt du sélénium a été étudié à 110 °C sur l'électrode au carbone vitreux par chronoampérométrie et les résultats ont été interprétés grâce aux modèles théoriques de Scharifker et Hills. Ainsi, les transitoires représentés à la figure 5 ont été enregistrés pour des potentiels situés entre -0,30 V et -0,47 V dans le but d'étudier le mécanisme de dépôt de sélénium métallique (Se (0)) observé en C1. Les transitoires  $j = f(t)$  obtenus présentent un profil typique d'une nucléation et croissance. On observe une partie ascendante du courant qui atteint un maximum et à partir duquel il décroît avec le temps. Cette partie définit l'évolution des noyaux de sélénium. La superposition de la partie descendante des courbes suggère un processus de diffusion de la matière. A des temps courts, on observe un phénomène de nucléation et croissance tandis qu'aux temps long, on observe un phénomène contrôlé par diffusion. Le coefficient de diffusion déterminé dans ces conditions à l'aide de la pente (encart) de la tracé  $j=f(t^{-1/2})$  vaut  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ .

$$D = \left( \frac{a}{0,564nFC} \right)^2$$

où  $D$  : le coefficient de diffusion,  $C$  : la concentration de l'ion en mol/cm<sup>3</sup>,  $F$  : la constante de Faradique (96500 C.mol<sup>-1</sup>),  $n$  : nombre d'électrons échangés correspondant à la réduction de Se (+4) en Se (0) et  $a$  pente de la droite.



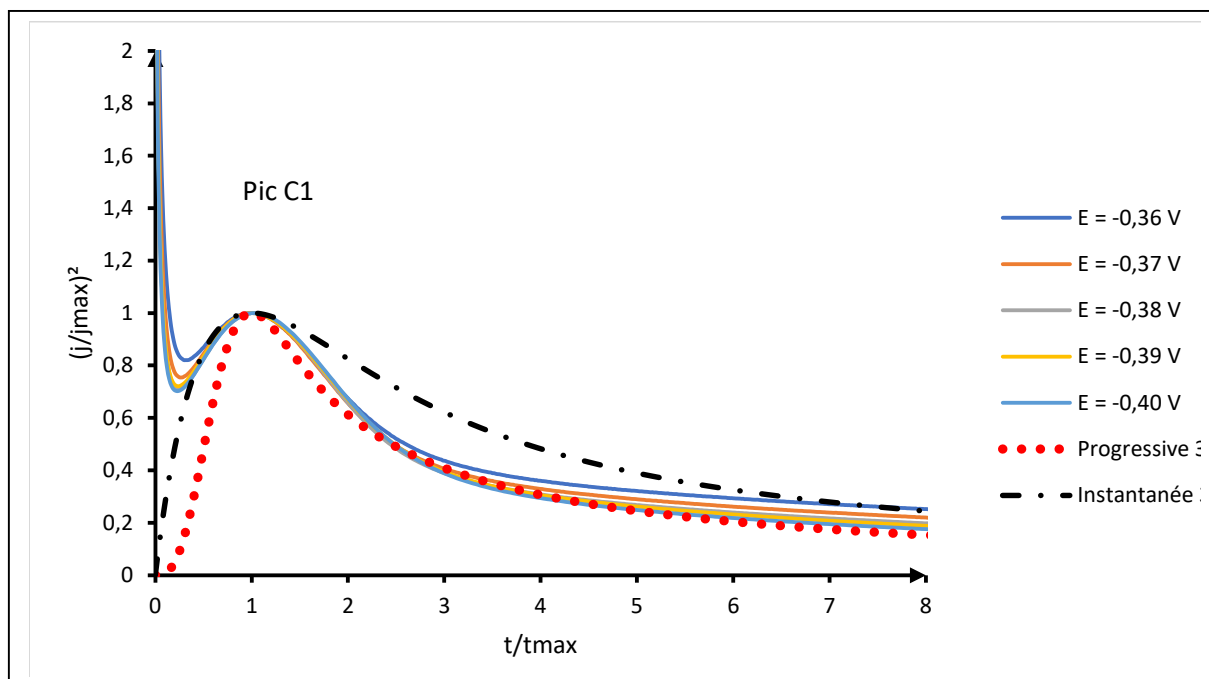
**Figure 5 :** Chronoampérogrammes enregistrés sur GC dans ChCl-GLY + 25 mM SeO<sub>2</sub> T= 110°C. Encart : tracé de la densité se courant en fonction de la racine carrée du temps

Afin d'identifier le type de nucléation, les courants de transitoires ont été représentés par des courbes sans dimension de type  $\frac{j^2}{j_{max}^2} = f\left(\frac{t}{t_{max}}\right)$  (**figure 6**). Les équations établies par Scharifker et Hills relatives à la nucléation instantanée (4) et à la nucléation progressive (5) sont données ci-dessous :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \dots\dots(4)[16]$$

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \dots\dots(5)[16]$$

La comparaison des courbes expérimentales aux courbes théoriques de Scharifker et Hills est représentée à la figure 8. Les courbes obtenues pour des potentiels situés entre -0,32 V et -0,45 V présentent une allure semblable à la courbe pour un processus de type nucléation 3D progressive.



**Figure 6 :** Courbes sans dimensions de la densité de courant des transitoires dans une solution de Chlorure de choline-glycérol contenant 20 mmolal de  $SeO_2$  et comparer au cas limite de S-H

#### 4. Conclusion

Les résultats obtenus par voltampérométrie mettent en évidence deux réponses cathodiques C1 et C2 lors du balayage aller en présence du précurseur  $SeO_2$ . Au balayage retour, on note trois réponses anodiques A1, A'1 et A2. Une boucle de nucléation et croissance caractéristique d'un processus de nucléation est observé au balayage retour après l'apparition du pic C2. Les analyses issues du traitement des données voltampérométriques cumulées aux résultats obtenus pour la voltampérométrie à balayage linéaire indique que la cinétique de la réaction est contrôlée par diffusion. La réduction de l'espèce Se (IV) en Se (0) se fait selon un processus irréversible.

De l'analyse des résultats de l'étude chronoampérométrie, il ressort que la formation des nucléi à la surface de l'électrode se fait de manière progressive selon un mécanisme de croissance 3D contrôlé par diffusion suite à la réduction de l'espèce Se (IV).

#### Bibliographie

- [1] C David B.Mitzi, OkiGunawan, TeodorK.Todorov, KejiaWang, SupratikGuha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, Journal homepage Wwelseviercomlocatesolmat. (2011) 16.
- [2] C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Technological status of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  thin film solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 119 (2013) 276–277. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.027>.
- [3] P.J. Dale, L.M. Peter, A. Loken, J. Scragg, Towards Sustainable Photovoltaic Solar Energy Conversion : Studies Of New Absorber Materials, ECS Trans. 19 (2009) 179–187. <https://doi.org/10.1149/1.3120699>.
- [4] M. Bougouma, A. Van Elewyck, M. Steichen, C. Buess-Herman, Th. Doneux, Selenium electrochemistry in choline chloride–urea deep eutectic electrolyte, J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 527–536. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1955-5>.

- [5] M. Bougouma, T. Doneux, J.B. Legma, C. Buess-Herman, Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée, (2014) 15.
- [6] M. Bougouma, T. Doneux, J.B. Legma, C. Buess-Herman, Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée, (2014) 15.
- [7] E. L. Smith, Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now?, *Maney Behalf Inst.* 91 (2013) 247. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000120>.
- [8] Frank Endres, Andrew Abbott, Douglas MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, University Clausthal Institute of Metallurgy, University of Leicester, Monash University, 2017.
- [9] A.P. Abbott, Model for the Conductivity of Ionic Liquids Based on an Infinite Dilution of Holes, *ChemPhysChem.* 6 (2005) 2502–2505. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500283>.
- [10] A.P. Abbott, K.J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *JPhys Chem Chem Phys.* 8 (2006) 4265–4279. <https://doi.org/DOI: 10.1039/b607329h>.
- [11] Q. RAYÉE, Dépôts électrochimiques d'argent, de palladium et d'alliages argent-palladium en solvants eutectiques profonds, Université libres de Bruxelles, 2019.
- [12] V. Constantin, A.K. Adya, A.-M. Popescu, Density, transport properties and electrochemical potential windows for the 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chlorides based ionic liquids at several temperatures, *Fluid Phase Equilibria.* 395 (2015) 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.025>.
- [13] F.S. Mjalli, O.U. Ahmed, Ethaline and Glyceline binary eutectic mixtures: characteristics and intermolecular interactions: Ethaline-Glyceline, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 12 (2017) 313–320. <https://doi.org/10.1002/apj.2074>.
- [14] J. C Rojas-Montes, R. Pérez-Garibay, A. Uribe-Salas, S. Bello-Teodoro, selenium reaction mechanism in manganese electrodeposition process, *J. Electroanal. Chem.* (2017) 803.
- [15] Monika Wojtysiak, Anna Jędraczka, Michał Stępien, Dawid Kutyla, Remigiusz Kowalik, Electrodeposition of Pd–Se thin films, *Electrochem. Commun.* (2021).
- [16] Yanqing Lai, Fangyang Liu \*, Jie Li, Zhian Zhang, Yexiang Liu, Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode, *J. Electroanal. Chem.* (2009) 6.
- [17] A. Cojocar, I. Sin, C. Agapescu, A. Cotarta, T. Visan, ELECTRODE PROCESSES AND SEM/EDX ANALYSIS OF SELENIUM FILMS ELECTRODEPOSITED FROM IONIC LIQUIDS BASED ON CHOLINE CHLORIDE, (n.d.) 12.
- [18] A. Cojocar, I. Sin, C. Agapescu, A. Cotarta, T. Visan, ELECTRODE PROCESSES AND SEM/EDX ANALYSIS OF SELENIUM FILMS ELECTRODEPOSITED FROM IONIC LIQUIDS BASED ON CHOLINE CHLORIDE, (n.d.) 12.

## Réduction de la concentration de deux paramètres globaux de pollution d'une eau résiduaire par une argile locale du BURKINA FASO

Loukou Sawadogo<sup>1</sup>, Ibrahim Tchakala<sup>2</sup>, Mohamed Seynou<sup>1</sup>, Samuel Paré<sup>4</sup>, Lamine Zerbo<sup>1</sup>, Moustapha Sawadogo<sup>1</sup>, Olivier Yaméogo<sup>3</sup>, Robert Bouda<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM), UFR/ Sciences Exactes et Appliquées, Université Joseph KI-ZERBO, 03 B.P. 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>2</sup>Laboratoire de chimie des Eaux, Faculté Des Sciences, Université de Lomé ; Tel : (+228) 23 20 24 30, TOGO.

<sup>3</sup>Laboratoire Central de l'ONEA ;(00226) 25 31 74 31 ; 01 BP 170 Ouagadougou 01, Burkina Faso.

<sup>4</sup>Laboratoire d'Hydrobiologie et Aquaculture (LHA), UFR/ Sciences de la Vie et de la Terre, Université Joseph KI-ZERBO, 03 B.P.7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

**Résumé :** Une argile du Burkina Faso (Rouko) a été utilisée à l'état purifié pour la réduction de la DCO et de la DBO d'une eau résiduaire. Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cette argile ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique gravimétrique couplée à la différentielle thermogravimétrique (ATG-DTG) et l'analyse chimique. Il ressort de cette étude que cette argile est composée de kaolinite (44%), de quartz (32%), d'illite (25%), de goethite (6%) et de montmorillonite (2%). Les expériences d'adsorption, réalisées à partir de cette argile, montrent un temps de contact optimal de 25 heures pour l'ensemble des polluants organiques et inorganiques et une masse d'essai optimale de 3 g. Le modèle cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre est mieux adapté pour décrire le phénomène d'adsorption de ces paramètres globaux de pollution. L'isotherme d'adsorption pour la DBO<sub>5</sub> est de type Langmuir et celle de DCO de type de Freundlich. Les valeurs moyennes de  $K_F$  ( $K_F = 0,275$  mg/g pour la DCO et  $K_F = 3,88$  mg/g pour la DBO) indiquent une affinité moyenne de l'argile utilisée pour l'ensemble des polluants organiques et inorganiques du fait qu'elle renferme un important pourcentage de fraction argileuse.

**Mots clés :** Argile ; adsorption ; isotherme ; cinétique.

### Reduction of the concentration of two global waste water pollution parameters by local Burkina Faso clay

**Abstract:** The physicochemical and mineralogical characteristics of a BURKINA FASO (Rouko) clay were studied using X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, gravimetric thermal analysis coupled with thermogravimetric differential and chemical analysis. This study shows that this clay is composed of kaolinite (44%), quartz (6%), illite (25%), goethite (6%) and montmorillonite (2%). The purified clay was used to reduce two overall pollution parameters. The adsorption experiments show an optimal contact time of 25 hours for all organic and inorganic pollutants and an optimal test mass of 3g. The kinetic model of the pseudo first order is better adapted to describe the phenomenon of adsorption of these global parameters of pollution. The adsorption isotherm for BOD<sub>5</sub> is of Langmuir type and that of COD of Freundlich type. The average values of  $K_F$  ( $K_F = 0.275$  mg / g for COD and  $K_F = 3.88$  mg / g for BOD) indicate an average affinity of the clay used for all organic and inorganic pollutants because it contains a large percentage of clay fraction.

**Key words:** Clay; adsorption; isotherm; kinetic.

#### 1- Introduction

L'eau est indispensable à la vie sur terre. Pourtant, diverses activités humaines (industrielles, urbaines ou agricoles) provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile et les pesticides sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable [1]. Suite à cet impact négatif sur l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. En effet plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée. Des chercheurs ont ainsi montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes de polluants organiques présents dans l'eau [2].

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité. Son utilisation reste cependant limitée à cause des difficultés de sa régénération, de son coût élevé et de la boue produite qui est elle-même une menace environnementale [3]. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques [4]. Notre choix s'est porté sur l'argile qui se trouve en abondance au



Burkina Faso. Les argiles qui ont des propriétés hydrophobiques et organophyliques très importantes ainsi qu'un bon pouvoir adsorbant font d'elles des matériaux qui se prêtent bien aux traitements des eaux usées. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface. Ces potentialités d'utilisation à l'état naturel selon les variétés présentes dans les différentes régions sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés [5, 6].

L'argile étant une matière première abondante au Burkina Faso, son utilisation dans l'épuration des eaux usées va nous permettre non seulement de réduire le coût de l'épuration mais aussi de contribuer à la préservation de l'environnement et à la valorisation de cette ressource naturelle.

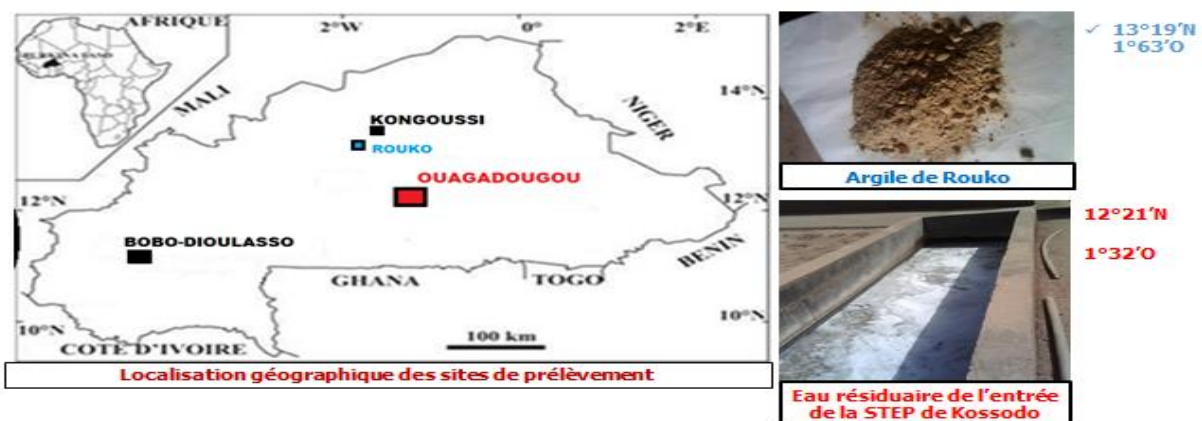
La présente étude a pour but d'éliminer certains paramètres globaux de pollution tels que la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) des eaux usées de la station d'épuration de Kossodo (Ouagadougou) par adsorption sur une argile de Rouko (Burkina Faso). Les influences du temps de contact, de la masse d'essai, de la température et du pH ont été étudiées et les isothermes d'adsorption à l'équilibre ont été établies.

## 2. Matériels et méthodes

### Localisation du site argileux et de l'eau résiduaire

L'étude est portée sur l'adsorption des polluants organiques et minéraux oxydables en ébullition par un excès de dichromate de potassium en milieu acide d'une eau résiduaire par une argile provenant de Rouko, localité située à environ 25km au Sud-Ouest de Kongoussi (Centre Nord du Burkina Faso)(**Figure 1**). Les échantillons d'argile sont nettoyés, finement broyés, tamisés jusqu'à 100µm et purifiés par l'eau distillée à la température ambiante.

L'eau résiduaire a été prélevée à l'entrée de la station d'épuration des eaux usées située dans la zone industrielle de Kossodo au secteur 20 de la ville de Ouagadougou de coordonnées géographiques 12°21' latitude Nord et 1°32' longitude Ouest (**Figure** ). Elle est située à environ un kilomètre de la route nationale N°3 (axe Ouagadougou-Kaya).



**Figure 1:** Localisation des sites sur la carte du Burkina Faso et présentation des matières premières.

## 2.1. Méthodes de caractérisation de l'argile

La caractérisation physico-chimique et géotechnique, l'analyse chimique élémentaire, la caractérisation minéralogique et l'analyse microstructurale de l'argile ont été faites.

Le taux d'humidité et la perte au feu (PF) à 1000 °C ont été évalués avec un four de type NABERTHERM C250. La densité a été évaluée à l'aide d'un pycnomètre borosilicaté. La surface spécifique des particules a été déterminée à l'aide de la méthode BET. L'analyse granulométrique a été réalisée avec un granulomètre laser de type Malverne 2000. La microstructure a été observée grâce à un microscope électronique à balayage de type HITACHI SC-2500.

La composition chimique élémentaire est déterminée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES- Inductively Coupled plasma-Atomic Emission Spectrometry) après une mise en solution des échantillons par du tétraborate de lithium  $\text{LiBO}_4$ .

Les phases minérales au sein de l'échantillon ont été identifiées en couplant la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie (ATG/TG). Le diffractogramme de poudre a été enregistré avec un diffractomètre de type Siemens D500 (Rayonnement monochromatique avec  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , arrière en graphite) fonctionnant sous 40 kV-40 mA. Le spectromètre infrarouge utilisé pour l'identification des groupements fonctionnels des espèces minérales est de type Perkin Elmer FT-IR utilisant du KBr comme matrice. Les couples ATD/TG ont été enregistrés avec un appareil Linseis et fonctionnant sous atmosphère d'air avec la vitesse de Chauffage de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$

## 2.2. Etude de l'adsorption

L'élimination des paramètres globaux de pollution par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs. Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

Dans le présent travail, nous avons suivi l'évolution de la DCO et de la DBO par adsorption sur une argile brute en fonction du temps, de la masse, de la température et du pH. Des isothermes d'adsorption de l'argile utilisée en termes de DCO et de DBO et des capacités d'adsorption ont été déterminés.

Afin d'éviter toute pollution supplémentaire de l'eau résiduaire par l'argile de traitement, une purification de cette argile a été nécessaire.

Les polluants organiques et minéraux ont été dosés globalement par mesure de DCO. Le principe de cette détermination est basé sur l'oxydation par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et à l'ébullition des matières oxydables contenues dans la solution aqueuse analysée, en présence de sulfates d'argent comme catalyseur et du sulfate de mercure comme agent complexant [9].

La Demande Biochimique en Oxygène détermine la quantité d'oxygène, exprimée en milligramme qui est consommée dans les conditions d'essai (Incubation durant cinq jours, à 20 °C et à l'obscurité) par certaines matières présentes dans un litre d'eau, notamment pour assurer leur dégradation. Le principe de cette détermination est basé sur la consommation en oxygène du milieu étudié compensée par un apport d'oxygène pur. La mesure de la quantité d'oxygène par rapport au temps correspond à la Demande Biochimique en Oxygène du milieu dans les conditions données [9].

Le mode statique ou batch est utilisé pour les expériences d'adsorption. Le dispositif expérimental est un système d'agitation va-et-vient qui permet de réaliser jusqu'à 15 essais en même temps. Il comporte un plateau mobile sur lequel sont fixées à l'aide de pinces des fioles identiques en verre

fermées. Chaque fiole contient 100 mL de solution de polluant et une masse donnée d'argile. La capacité maximale d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g) des polluants est calculée selon la **relation II.6** :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Relation I}$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  (mg/L) représentent respectivement la concentration initiale et à l'équilibre dans la solution,  $V$  le volume de la solution et  $m$  la masse d'argile sèche utilisée [10].

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Analyses physico-chimiques, chimiques et minéralogiques de la matière première minérale

Le **tableau 1** rassemble les valeurs de quelques paramètres physico-chimiques de l'échantillon argileux

Paramètres	TH(%)	PF (%)	Densité	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Valeurs	1,05	7,25	2,73	8,54

La valeur du taux d'humidité (1,05 %) indique que l'échantillon est peu hydraté par l'eau atmosphérique [11]. Elle suggère la présence de minéraux peu gonflants ou de minéraux gonflants en très faible proportion dans le matériau étudié [12].

La perte au feu (7,25 %) est relativement faible et traduit une coexistence de minéraux argileux avec des non argileux tel le quartz dans l'échantillon [12]. La perte au feu correspond essentiellement à la déshydroxylation des minéraux argileux, notamment l'illite et la kaolinite qui sont sensibles à la plage de température utilisée. Elle peut être également liée à la décarboxylation ou à la décomposition des matières première organiques qui pourraient être présents dans l'échantillon [11].

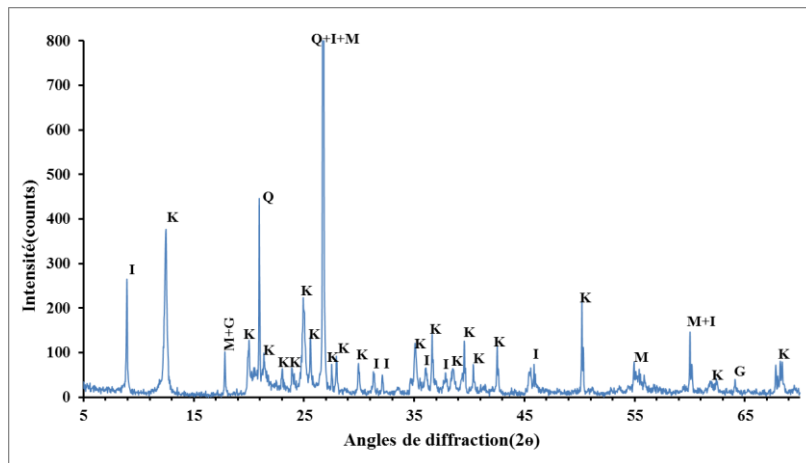
La densité de l'échantillon est de 2,73. Cette valeur est proche de la densité de phases argileuses comme la kaolinite pure (2,5 - 2,6) et de phases non argileux comme le quartz (2,67). La surface spécifique de l'échantillon vaut 8,54 m<sup>2</sup>/g et indique que l'échantillon serait une argile hétérogène avec une prédominance en minéraux de type kaolinitique coexistant avec du quartz [13]

Les résultats de l'analyse chimique (**Tableau 2**) de l'échantillon argileux indiquent une prédominance de silice et d'alumine caractéristique de phases argileuses. Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 2,64 et est largement supérieur à celui de la kaolinite pure (1,18) et indique une présence de silice libre comme le quartz dans l'échantillon [13]. Ces résultats sont en accord avec la perte au feu et la surface spécifique. La teneur en oxyde de fer est importante et traduit la présence probable de goéthite dans l'échantillon [12]. La présence relativement appréciable d'oxyde de potassium (1,77%) est attribuable à la présence de phases micacées telles l'illite ou la muscovite dans l'échantillon [14, 13].

**Tableau 2** : Composition chimique de l'échantillon en % massique.

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF	Total
% en masse	60,29	22,8	5,08	0,00	0,68	1,78	0,22	7,25	100

Les phases majeures détectées dans l'échantillon sont la kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), la montmorillonite ((Al<sub>1,67</sub>Mg<sub>0,33</sub>)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>Na<sub>0,33</sub>), le quartz (SiO<sub>2</sub>), l'illite ((K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), et la goéthite (FeOOH). Ces résultats corroborent ceux de l'analyse chimique élémentaire et expliquent les résultats de perte au feu, et de la surface spécifique.



**Figure 2 : Diffractogramme de l'échantillon argileux**

### **3.2. Influence du temps de contact, de la masse d'argile, de la température et du pH sur l'abattement de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>**

#### **3.2.1. Temps de contact**

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout 25 h, correspondant à plus de 15,6 % pour l'abattement de la DBO<sub>5</sub> contre 16,4 % pour l'abattement de la DCO. Par ailleurs l'extension du temps de contact au-delà de 25 h ne conduit à aucune amélioration des pourcentages d'abattement de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>. En effet, les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent l'existence de deux tendances au cours du temps. Les vingt premières heures montrent une diminution rapide de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>. Après cet intervalle de temps, les abattements de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> sont faibles et se stabilisent pratiquement après vingt-cinq heures de contact.

Les argiles adsorbent les matières organiques, les micro-organismes par échange d'ions de l'argile avec les micro-organismes et composés organiques, substitution de groupements (OH<sup>-</sup>) de l'argile avec les anions des composés organiques, et la formation de liaisons hydrogènes par attraction polaire.

L'abattement de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> est l'action de l'argile sur les microorganismes par un ou une combinaison de mécanismes précités. L'abattement est faible à cause de la nature de l'argile. La faible proportion des minéraux de type 2 : 1 diminue la possibilité d'échange cationique. L'argile kaolinitique réagit alors par une adhésion par les forces de type Vander Waals et par substitution des OH externes [16].

Par ailleurs, une réduction de la conductivité avec le temps montre clairement que l'échange ionique n'a pas eu lieu. Il s'agit d'une réduction des microorganismes par formation de liaisons (adhésion) ou par substitution [17].

#### **3.2.2. Masse d'argile**

De manière logique et comme déjà rapporté par de très nombreux auteurs, on constate que les pourcentages d'adsorption augmentent avec la masse d'argile utilisée, allant ici jusqu'à plus de 70 % d'abattement de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>.

La masse de l'argile représente l'un des paramètres qui a une grande influence sur l'adsorption. Les abattements de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> augmentent à mesure que la masse de l'argile augmente. Par exemple avec 5 g d'argile comme adsorbant d'essai on obtient des abattements appréciables d'environ 73 % et 69 % respectivement pour la DCO et de DBO<sub>5</sub>. L'augmentation de la quantité d'argile augmente le nombre de sites (OH<sup>-</sup> externes..) d'adsorption et permet ainsi la neutralisation d'un nombre important

de microorganismes d'où la diminution de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> [17]. On constate que la réduction est très importante jusqu'à 3 g d'argile pour les 100 mL d'eau usée. Ceci peut être attribué aussi à la surface spécifique de l'argile et une disponibilité accrue des sites d'adsorption résultant de l'augmentation de la masse de l'argile [10]. Au-delà de 3 g il y'a toujours une réduction mais elle est moindre. L'augmentation de la quantité d'argile pour le même volume d'eau usée (100 mL) augmente la viscosité de la solution. Les particules argileuses sont moins suspendues et leur pouvoir d'adsorption est réduit. Ce phénomène couplé à la probable formation de liaisons entre l'argile et certains microorganismes rend difficile l'adsorption des sites non occupés. Elle pourrait aussi s'expliquer par un relargage de microorganismes déjà fixés.

### 3.2.3. Température

L'élévation de la température entraîne l'augmentation des pourcentages d'abattement de la DCO et la DBO<sub>5</sub>. L'effet sur l'abattement de DBO<sub>5</sub> est très remarquable avec des valeurs avoisinant 100 % à la température 35-40 °C.

L'élévation de la température a un effet double. Elle agit à la fois sur les propriétés de l'adsorbant et celles de l'adsorbat. En effet une élévation de la température diminue la viscosité de la solution et facilite une adhésion des micro-organismes. Son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [18]. L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions des composés organiques et produirait un effet de gonflement de la structure des minéraux argileux. Elle permettra aussi aux molécules organiques de pénétrer plus loin. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et les molécules adsorbées. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores. A températures élevées, l'adsorbant contribuerait à l'adsorption des composés organiques puisque la diffusion est un processus endothermique [18].

### 3.2.4. pH

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des composés organiques. Nous constatons que l'adsorption augmente légèrement entre les valeurs de pH comprises entre 7 et 10. A des valeurs de pH supérieures à 10, la DCO augmente légèrement tandis que la DBO<sub>5</sub> diminue fortement. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des composés organiques.

En milieu basique la capacité d'adsorption est pratiquement nulle et cela est dû à la quantité ultramajoritaire des ions OH<sup>-</sup> qui ne permettent l'adsorption de certains composés organiques. La forte diminution de la DBO<sub>5</sub> s'expliquerait par le fait que les milieux fortement basiques ne sont favorables au développement et à la survie des microorganismes [5].

### 3.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'abattement des DBO<sub>5</sub> et DCO a été examinée en utilisant les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre dont les équations sont respectivement :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Relation III}$$

et

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Relation IV}$$

Avec  $q_e$  et  $q$  (mg /g) représentant les quantités de polluants adsorbés respectivement à l'équilibre et à un temps  $t$ , et  $K_1$ (h<sup>-1</sup>) et  $K_2$  (g/mg.h) constantes cinétiques de la réaction d'adsorption. Les constantes cinétiques sont regroupées dans le **tableau 5**.

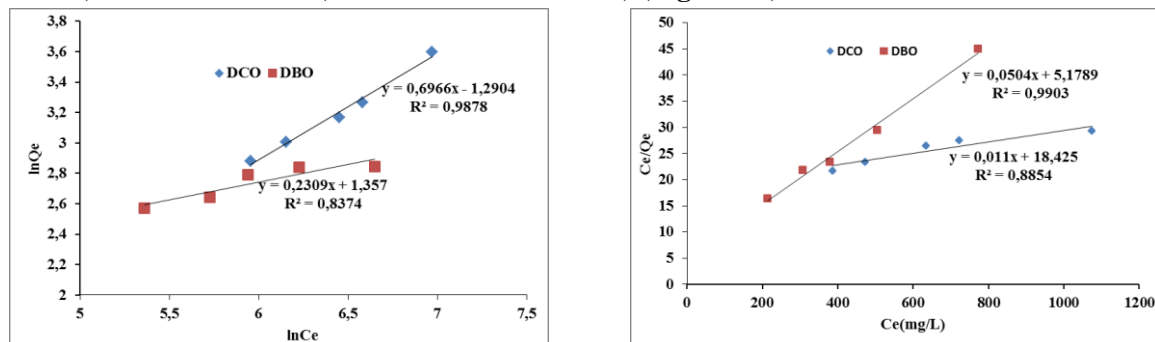
Les valeurs des coefficients de détermination  $r_1^2$  et  $r_2^2$  des deux modèles cinétiques sont supérieures à 0,85. Malgré ces valeurs, les valeurs de  $q_{e_{exp}}$  déterminées expérimentalement dans les essais à l'équilibre ne sont pas en accord avec celles de  $q_{e_{2th}}$  déterminées avec le modèle de pseudo second ordre. Par contre, les valeurs du  $q_{e_{exp}}$  déterminées expérimentalement dans les essais à l'équilibre sont plus proches de celles de  $q_{e_{1th}}$  déterminée avec le modèle de pseudo premier ordre. Par conséquent nous pouvons conclure que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption de la DBO et de la DCO sur l'argile.

**Tableau 5 : Constantes cinétiques du pseudo premier et second ordre pour l'abattement de DCO et DBO<sub>5</sub>**

Paramètres	Cinétique Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Cinétique Pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre			$q_{e_{exp}}$ (mg /g)
	$r_1^2$	$k_1$ (min)	$q_{e_{1th}}$ (mg /g)	$r_2^2$	$k_2$ (mg/g.min)	$q_{e_{2th}}$ (mg /g)	
DCO	0,920	0,1928	26,62	0,985	0,0349	28,69	20,99
DBO <sub>5</sub>	0,989	0,0818	13,52	0,850	0,0019	23,75	13,54

### 3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenus par la représentation à l'équilibre de  $Q_e$  (teneur en polluants sorbés) en fonction de  $C_e$  (concentration en solution) (**Figure 12**).



Le résultat obtenu expérimentalement (**Figure 12**) montre que la forme de l'isotherme d'adsorption pour DBO<sub>5</sub> est de type Langmuir et celle de DCO de type de Freundlich.

**Tableau 6 : Valeurs des paramètres d'adsorption  $Q_0$ ,  $K_L$ ,  $n$  et  $K_F$  pour la DCO et  $DBO_5$** 

	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	N	$K_F$ (mg/g)	$R^2$	$Q_0$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$
<b>DCO</b>	<b>1,43</b>	<b>0,275</b>	<b>0,987</b>	<b>90,90</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,885</b>
<b>DBO5</b>	<b>4,33</b>	<b>3,88</b>	<b>0,837</b>	<b>19,80</b>	<b>0,0097</b>	<b>0,990</b>

Ces résultats montrent que l'isotherme d'adsorption pour la  $DBO_5$  est de type Langmuir et celle de DCO de type de Freundlich. Ces types d'isothermes sont caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimensions trop faibles pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Les valeurs des intensités d'adsorption  $n$  sont égales à 1,43 et 4,33 respectivement pour la DCO et pour la  $DBO_5$ . Ces valeurs des intensités d'adsorption ( $n$ ) trouvées satisfont à la condition d'hétérogénéité c'est-à-dire  $1 < n < 10$  [20]. La capacité maximale d'adsorption  $Q_0$  exprimée en DCO (90,90 mg  $O_2$ /g Argile) est plus élevée que celle exprimée en  $DBO_5$  (19,80 mg  $O_2$ /g Argile). Tchakala et al, [9] ont obtenu DCO (12,66 mg  $O_2$ /g CA) et DBO (11,24 mg  $O_2$ /g CA) sur un charbon actif préparé à partir des tourteaux de karité, Sekirifa M.L. et Hadj-Mohammed M. [21] ont obtenu 51,4 mg  $O_2$ /g CA en DCO et 50,0 mg  $O_2$ /g CA en DBO sur un charbon actif commercial. Les valeurs moyennes de  $K_F$  ( $K_F = 0,275$  mg/g pour la DCO et  $K_F = 3,88$  mg/g pour la DBO) indiquent une affinité moyenne de l'argile pour l'ensemble des polluants organiques et inorganiques.

### Conclusion

Cette étude a permis de caractériser un site argileux du Burkina Faso et d'évaluer sa capacité à adsorber les polluants organiques et minéraux en termes de DCO et de DBO des eaux usées de la station d'épuration de Kossodo. La caractérisation physico-chimique de l'argile utilisée révèle la présence de la kaolinite (44 %), de l'illite (25 %) et de la montmorillonite (2 %). A ces phases argileuses sont associées des phases non argileuses que sont le quartz (32 %) et la goethite (6 %).

Après la caractérisation de la matière première argileuse, les eaux résiduaires de l'entrée de la station d'épuration de kossodo (Ouagadougou) ont été utilisées pour mettre en évidence les performances épuratoires de cette argile.

Ce travail, nous a permis de suivre l'influence du temps de contact, de la masse, de la température et du pH sur l'évolution de la DCO et de la  $DBO_5$ . De façon générale l'abattement de la DCO et de la  $DBO_5$  croit en fonction du temps, de la masse d'argile et de la température. L'adsorption est meilleure en milieu neutre et acide et quasi nulle en milieu basique.

Les cinétiques d'adsorption des polluants sur l'argile montrent qu'elle est un adsorbant des polluants organiques en solution aqueuse. Cependant, avec des valeurs moyennes de  $K_F$  ( $K_F = 0,275$  mg/g pour la DCO et  $K_F = 3,88$  mg/g pour la DBO), l'argile utilisée apparaît comme un adsorbant d'efficacité moyenne.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants. Ainsi, une grande contribution à la protection de l'environnement, en particulier à la purification de l'eau et la valorisation des argiles du Burkina Faso a été mise en évidence au cours de ce travail.

## Références bibliographiques

- [1] **Sadki H., Ziat K., Saidi M.** : Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile une argile locale activée. *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) 2014, 2060-2065
- [2] **AMIROUCHE L.**, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Magister de l'université de MOULOUD MAMMAERI DE TIZI-OUZOU, 2011.
- [3] **El-Qada E., Allen S. et Walker G.** Influence of preparation conditions on the characteristics of activated CARBONS PRODUCED IN LABORATORY and PILOT SCALE SYSTEMS. 01 Aug 2008 in : *Chemical Engineering* 142. 1. p.1-13.
- [4] **G. G. Stavropoulos and A. A. Zabaniotou**, "Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-Seed Waste Residue," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 82, No. 1-2, 2005, pp. 79-85. doi:10.1016/j.micromeso.2005.03.009
- [5] **Paradas E.G., Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C., Perez M.** Removal of 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurea from aqueous solution by nature and activated bentonite. *Chemical Technology and Biotechnology* (1993), p56-67.
- [6] **Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.** *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier Science, Amsterdam, (2006), pp1246.
- [7] **BOUAZZA, F.** : Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2012.
- [8] **MEÇABIH, Z.**, Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II), *Rev. Sci. Eau* (2005) 19, 23-31.
- [9] **I. Tchakala, T. Kodom, M.S-L. Alfa-Sika, M.L. Bawa, G. Djaneye-Boundjou**, Traitement d'une eau naturelle polluée par adsorption sur du charbon actif (CAK) préparé à partir de tourteaux de karité, doi:10.4267/dechets-sciences techniques. (2016).p3497
- [10] **TCHAKALA I.** : Contribution à l'étude de la préparation des charbons actifs à partir des résidus carbonés des industries de transformations agroalimentaires (Cas des tourteaux de karité et des tourteaux de coton) : Caractérisation et application en traitement des eaux. Thèse de l'université de Lomé, 2013.
- [11] **SAWADOGO M.** : Formulation de briques réfractaires à partir d'argiles locales du Burkina Faso. Thèse de l'université Joseph KI-ZERBO, 2017.
- [12] **SEYNOU M.** : Caractérisation de matières premières argileuses des sites de Loulouka et de Korona (BURKINA FASO) : valorisation dans la céramique du carreau. Thèse de l'université de Ouagadougou, 2009.
- [13] **SANOUI I.** : Influence du mélange ciment-pouzzolane sur quelques propriétés physiques et mécaniques des adobes. Thèse de l'université Joseph KI-ZERBO, 2017.
- [14] **SORGHO B.** : Caractérisation et valorisation de quelques argiles du Burkina Faso : application au traitement des eaux et aux géomatériaux de construction. Thèse de l'université Joseph KI-ZERBO, 2013.
- [15] **BAMOGO H.** : Influence des fibres végétales sur les propriétés physiques et mécaniques des adobes. Mémoire de DEA, Université Joseph KI-ZERBO, 2015.
- [16] **Mohammad Raouf Hosseini, Ali Ahmadi.** : Biological beneficiation of kaolin: A review on iron removal; *Appl. Clay Sci* (2015), 01.012.
- [17] **UNUABONAH I. E, UGWUJA G.C, OMOROGIE O.M, OLADOJA A.N.**: Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water; *Appl. Clay Sci* (2018). 211-223.
- [18] **SOUHEILA B.** : Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Magister de l'université Mohamed Cherif Messaadia-Souk-Ahras ; 2013.
- [19] **C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [20] **N. Khalid, S. Ahmad, A. Toheed, J. Ahmed**, Potential of rice husks for antimony removal, *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000) 31-38.
- [21] **Sheikha SA**, Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010, 14, p: 47-53.



# Contrôle de la qualité microbiologique et physico-chimique de l'eau de l'océan indien

BOUARE Y.<sup>1</sup>, TOLOFOUDYE A.<sup>1</sup>, Alpha Seydou YARO<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Faculté des Sciences et Techniques/Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako

[Yayabouare17@gmail.com](mailto:Yayabouare17@gmail.com)

## Résumé :

Les océans et mers occupent 96,5 % des réserves d'eau à la surface de la Terre [1]. L'origine du sel de la mer date de 1715 [2]. L'écoulement des eaux de surface, chargées d'ions, sont entraînés jusqu'à l'océan, où ils restent concentrés. La salinité moyenne des océans est stable depuis plusieurs milliards d'années [3]. L'eau d'océan est composée de 92 éléments chimiques naturels dont deux tiers sont difficilement décelables [4]. L'eau de l'océan est utilisée dans la thalassothérapie, équilibre le pH de la peau et la rend douce et lisse [5]. Ce pendant elle n'est pas buvable. L'eau des océans est susceptible de contenir des micro-organismes, des éléments chimiques, responsables des maladies, des anomalies. Les objectifs sont d'évaluer la charge microbienne et la concentration en éléments chimiques de l'eau de l'océan indien. Dans cette étude la charge microbienne et des constituants chimiques sont quantifiés par culture microbienne, et par spectrophotométrie. Les cultures microbiennes étaient stériles avec un PH : 7,45. 40 constituants dont : Na, Cl, As, Hg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup> etc... ont été décelés avec un taux variant de 0 à 145 550 ppm. L'eau de l'Océan indien a des vertus exploitable mais pas potable.

**Mots clés :** Eaux, Océan, Qualité, Thalassothérapie.

## Microbiological and physico-chemical quality control of indian water.

### Abstract

The oceans and seas occupy 96.5% of the water reserves on the Earth's surface [1]. The origin of sea salt dates back to 1715 [2]. The flow of surface waters, charged with ions, are carried to the ocean, where they remain concentrated. The average salinity of the oceans has been stable for several billion years [3]. . Ocean water is made up of 92 natural chemical elements, two thirds of which are difficult to detect [4]. Ocean water is used in thalassotherapy, balances the pH of the skin and makes it soft and smooth [5]. However, it is not drinkable. The water of the oceans is likely to contain micro-organisms, chemical elements, responsible for diseases, anomalies. The objectives are to assess the microbial load and the concentration of chemical elements in the water of the Indian Ocean. In this study, the microbial load and chemical constituents are quantified by microbial culture and by spectrophotometry. The microbial cultures were sterile with a pH: 7.45. 40 constituents including: Na, Cl, As, Hg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup> etc. were detected with a rate varying from 0 to 145,550 ppm. The water of the Indian Ocean has exploitable but not drinkable virtues.

Keywords: Waters, Ocean, Quality, Thalassotherapy.

### 1. Introduction

Les océans et mers occupent environ un volume de 1 338 millions de km<sup>3</sup> d'eau salée, soit 96,5 % des réserves d'eau de surface terrestre [1]. Ce volume n'inclut pas les eaux souterraines (aquifères), dont environ 85 % sont salées à différents degrés. Les premières théories scientifiques sur l'origine du sel de la mer datent de 1715 [2]. L'écoulement de l'eau en surface (eau de pluie) et dans les rivières dissout des ions par dissolution des roches. Les eaux douces souterraines et de surface sont donc très légèrement « salées » à cause de ces ions qui sont entraînés jusqu'à l'océan. Au cours du cycle de l'eau, l'évaporation permet la concentration des ions. Depuis lors le sodium est capturé dans les couches de sédiments couvrant les fonds des Océans. D'autres théories affirment que la tectonique des plaques entraîne une partie du sel sous les masses continentales, où il remonte lentement à la surface [3]. L'eau d'océan de Ph neutre 7 est composée de 92 éléments chimiques naturels dont deux tiers sont difficilement décelables [4]. L'eau d'Océan contient environ 27g/L de NaCl, qui lui confère une grande portabilité [5] et peut être extrait en produisant le sel de table. En plus du sel elle contient de nombreux autres minéraux dont notre organisme a besoin tels que : Mg, Ca, P. Grâce à sa composition en minéraux et oligo-éléments, l'eau des Océans se rapproche d'un sérum physiologique et constitue un élément de base de nombreuses cures dont l'hydrothérapie la thalassothérapie et la **thalasso anti-stress**, depuis l'Antiquité. Les bénéfices les plus significatifs de l'eau des Océans sont la remise en forme, l'énergie au travers des éléments naturels (sel, sable, galets, algues, animaux), les soins doux ou plus toniques, régénérants ou reminéralisants, l'éclat de la peau. La cure thalasso santé est un véritable bain de jeunesse pour l'ensemble du corps [6]. Ce pendant elle n'est pas buvable. En

2005, une recherche a montré que des bains avec de l'eau d'océan, riche en magnésium, améliorent l'hydratation de la peau et sa fonction de barrière tout en réduisant l'inflammation chez des personnes à la peau sèche. Les bienfaits de l'eau des Océans sont exploités dans de nombreux cosmétiques mais aussi dans le cadre de la cure de thalassothérapie ou de la balnéothérapie. L'eau de mer est une aide précieuse pour apaiser les articulations et détendre les muscles [7]. La peau a besoin de minéraux pour son fonctionnement et sa régénération naturelle. Si elle en manque, elle peut s'assécher, s'irriter et devenir inconfortable. L'eau salée de mer est connue dans l'apport de différents bénéfices à la peau tels que la cicatrisation, la lutte contre la bactérie responsable de l'acné, la desquamation débarrassant des vieilles peaux, rendant ainsi la peau plus douce et lisse, et équilibre le pH de la peau. [8]. Aujourd'hui, les centres de bien-être proposent souvent dans leurs programmes des cures fondées sur l'utilisation de l'eau de mer. Les bains marins hydromassants sont des décontractants du dos. [9]. Dans certains centres de thalassothérapie, les programmes dermatologiques agissent à la fois sur les cellules mortes présentes sur la surface (bains, enveloppements, gommages ...) mais aussi sur les cellules internes avec les techniques de drainage lymphatique par exemple pour réactiver la circulation du sang et du système lymphatique. Lorsqu'elle est utilisée sous forme de soin, l'eau de mer filtrée agit contre l'acné, l'eczéma, le psoriasis, les irritations, les démangeaisons. Elle doit être équivalente à l'eau du large, avec un écart sur le niveau de salinité équivalent à 2%. Autrement dit, l'eau pompée doit avoir la même salinité à l'arrivée, elle est puisée et acheminée directement par canalisations à l'établissement qui délivre les soins. L'eau de mer sera ensuite utilisée dans les 48 heures, voire 24, qui suivront sa captation. Dans un autre contexte, il est également possible de réaliser une cure détox avec de l'eau de Quinton. Il s'agit d'une eau de mer riche en oligo-éléments et en minéraux qui a été préalablement filtrée et qui peut être assimilée sous forme de capsule en cure de revitalisation. Ce liquide, que l'on l'appelle également « plasma marin », est puisé en Bretagne. Il permet entre autres de reminéraliser les cellules de l'organisme ce qui peut avoir des effets notables pour contrer les problèmes de peau comme l'eczéma et le psoriasis [10]. La problématique est que l'utilisation des cosmétiques en pommade cause énormes problèmes de santé et économiques. La peau perd ses propriétés engendrant les multiples infections cutanées.

L'utilisation de l'eau de mer naturelle intarissable pourrait résoudre le problème de dépigmentation sans danger et avec soin. L'eau des océans est susceptible de contenir des micro-organismes, des éléments chimiques, responsables des maladies, des anomalies. Cette activité a consisté les approches microbiologiques et physico-chimiques pour contrôler la qualité de l'eau de l'Océan indien. Les tests des échantillons de nature : eau, sable, galets, de l'Océan indien ont nécessité les méthodes de culture microbienne, l'antibiogramme et la spectrophotométrie. Les objectifs sont d'évaluer la charge microbienne et la concentration en éléments chimiques de l'eau de l'océan indien. Les objectifs de l'étude est de contrôler la qualité de l'eau de mer et en faire usage de ces vertus. Dans cette étude la charge microbienne et des constituants chimiques sont quantifiés par culture microbienne, et par spectrophotométrie. Les cultures microbiennes étaient stériles avec un PH : 7,45. 40 constituants dont : Na, Cl, As, Hg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup> etc... ont été décelés avec un taux variant de 0 à 145 550 ppm. L'eau de l'Océan indien a des vertus exploitable mais pas potable. Tous les types d'échantillons sont exempts de microorganismes, zéro colonie. Les échantillons sont plus bactériostatiques (zone d'inhibition) que bactéricides (zone d'inhibition). Les concentrations physico-chimiques obtenues en moyenne sont : sels minéraux 42,87g/L, Ph 7,45, conductivité 5580 µs/cm, turbidité 0,56 NTU. Ces résultats montrent que l'eau de l'Océan indien est sans danger bactériologique sur la santé humaine et a des vertus sanitaires.

### **Les objectifs :**

L'objectif global de l'étude est de contrôler la qualité de l'eau de mer et en faire usage de ces vertus. Les objectifs spécifiques consistent à évaluer la charge microbienne et la concentration en éléments chimiques de l'eau de l'océan indien.

## 2. Matériel et Méthodes

### 2-1. Matériel :

Le matériel d'étude se compose en matériel de prélèvement et en matériel d'analyse.

Les flacons, les sachets en plastique, les boîtes de Pétri, les suspensions de culture microbienne Salmonella Shigella agar, Streptococcal agar, Désoxycholate agar et de Sabouraud + Chloramphénicol, Macconkey pour la recherche respective des micro-organismes salmonella, Shigella Gram-, Streptocoques Gram+, des coliformes totaux et fécaux Gram- des moisissures et levures. Chloramphénicol éliminent les bactéries, Escherichia coli, les incubateurs réglés à 25°C, 37°C, et 44°C, une hotte à flux laminaire, des microscopes binoculaires, des lames et lamelles, des colorants de gram, ont été utilisés pour réaliser les tests microbiologiques. Le Niton XRF a servi de traiter les échantillons composés de 1kg de sable formé de grains blancs, noirs, rose ; 1kg de galets blanchâtres, marrons, noirs et de 2 litre d'eau d'océan indien

### 2-2. Méthodes :

Le contrôle de la qualité de l'eau de l'océan indien est prospectif et analytique.

Cette activité de contrôle de qualité d'eau de l'Océan indien a consisté les approches microbiologiques et physico-chimiques. Les tests des échantillons ont nécessité les méthodes de culture microbienne, l'antibiogramme et la spectrophotométrie.

Les paramètres évalués étaient les des contaminants microbiologiques en UFC/ml ( Unité Formant Colonie en millilitre), en espèces microbiennes par la méthode de culture microbienne,

Chaque milieu de culture solide en suspension a été pesé avec la balance, préparé selon les consignes du fabricant dans un bécher sur multi plaque chauffante-agitante.

Les flacons de 250 ml contenant les solutions ont été soumis à la stérilisateur à 121°C pendant 15 minutes. Les milieux non autoclavables ont été surfusionnés dans le bain mari

Dans chaque boîte de pétri 20 ml de milieu de culture stérilisé ont été distribué et 1000 µl d'échantillon d'eau de l'océan homogénéisée avec le vortex étaient prélevés à l'aide d'un micropipette à embout stérile, déposés sur le milieu et étalés avec le râteau sous la hotte.

Les milieux de culturesensemencés ont été placés dans des incubateurs réglés à 25°C, 37°C, et à 44°C pour la recherche respective de moisissures-levures en (72 à 96 h), coliformes totaux,

coliformes fécaux et de E. coli en 24 h. Les disques d'antibiogramme de papier Wattman ont été coupés, imprégnés d'eau d'océan indien et déposés sur milieu de culture Muller Hintonensemencé de bactéries ou placés sur des colonies déjà formées et incubées aux mêmes températures.

L'observation macroscopique a commencé à partir de 24 heures d'incubation pour dénombrer les colonies avec le compteur colonie.

L'identification, et la quantification des constituants de nos échantillons ont été réalisées par la méthode de spectrophotométrie et par la technique XRF qui consiste à utiliser des composés standards contenant des éléments identifiés, à des concentrations connues. L'irradiation des standards et des échantillons par un rayonnement X issu d'une source d'un tube à rayon X, permet le calcul des concentrations inconnues des éléments constituant l'échantillon. L'analyse qualitative des métaux lourds a été faite par mesure d'énergie du rayonnement de fluorescence permettant d'identifier les différents éléments constituant de l'échantillon irradié [11]. En ce qui concerne l'analyse quantitative, l'intensité de la raie caractéristique d'un élément e présent dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration. S'il n'y a aucune interaction du rayonnement avec la matrice (milieu entourant l'élément e), l'intensité mesurée sera directement proportionnelle à la concentration selon la relation suivante :  $I_e = K C_e$ . K= sensibilité du dispositif XRF2. Le dispositif, le Niton XRF Analyzer utilisé est constitué principalement d'un tube à rayons X de type SIEMENS délivrant une tension de 45 KV et un courant de 5 Ma doté d'une cible primaire de molybdène et d'un détecteur semi-conducteur de type Si (Li) de résolution 175 eV pour la raie Ka (5.9 KeV) pour du Mn. Deux cibles secondaires ont été utilisées: Zn (8.638 KeV) pour les métaux de  $Z < 26$ ; et Mo (17.478 KeV) pour les métaux de  $Z > 26$ . Les cibles ont été irradiées avec le faisceau de protons de 2.5 MeV avec un courant de 10 Na. Les concentrations en ppm (poids par milligramme) de Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, et Pb ont été mesurées par la technique XRF. La méthode des paramètres fondamentaux a été utilisée en tenant compte du facteur d'absorption tiré à partir de la composition de la matrice [12].

### 3- Résultats et discussion

Les résultats de culture microbienne montrent que les d'échantillons d'eau de l'océan indien sont exempts de microorganismes, stériles, c'est-à-dire zéro colonie sur la gélose de culture des 12 boîtes ensemencées et sur 2 boîtes témoins, incubées pendant 72 heures. Ce qui signifie que la hotte et les incubateurs répondent aux conditions aseptiques. L'eau de l'océan indien est plus bactériostatique que bactéricides, car elle empêche les bactéries de se multiplier sur milieu de culture. Les sites de disques d'antibiogramme ne présentent aucun signe de spectre d'inhibition

Les résultats des tests physicochimiques ont montré que les échantillons d'origine océan indien sont très salés (P<sup>H</sup> 7,45) et contiennent trente quatre (34) constituants de teneurs différentes. Du point de vue phénotypique on distingue des Galets grossiers blanchâtres, noirs ou marrons ; des cristaux de sable fin noir, blanc ou noir. Qualitativement nous avons obtenu de l'eau, des sels minéraux répartis en anions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et en cations (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), des oxydes dans du sable et dans des galets (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>).

**Tableau 1: concentrations des constituants de l'eau d'Océan indien Durban 2021**

Eau Océan Indien	pH	Cond	Turb	TA	TAC
Unité		μS / Cm	NTU	mg /L	mg /L
Valeurs	7,45	5580	0,56	0	500

L'eau de l'océan indien de pH neutre (7,45) est légèrement basiques par à l'eau de forage Miniji (7), [13]. Les constituants confèrent à l'eau de l'océan indien une turbidité de 0,56NTU faible par rapport à l'eau de forage Miniji (5,81NTU) et de conductivité (5580 μS/Cm) supérieure à celle de l'eau Miniji (77,8μs/cm). Le TA est 0 pour les deux types d'eau, mais de TAC (500 mg /L) supérieur pour l'eau de l'océan indien qu'à l'eau de forage Miniji (80 mg /L).

**Tableau 2: concentrations des constituants ioniques de l'eau d'Océan indien Durban 2021**

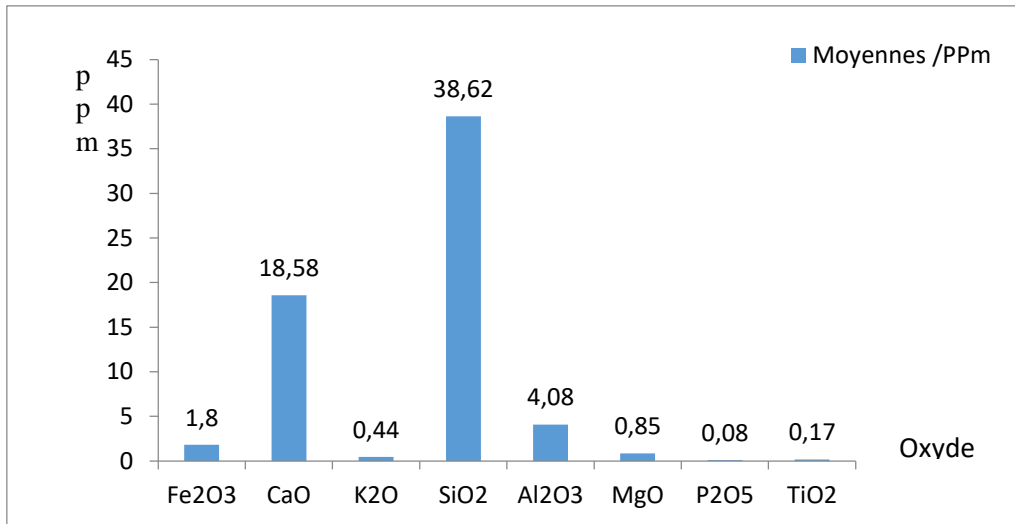
Eau Océan Indien (teneur des ions)	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
mg /L	94300	44160	16000	145550	101,46	0	0

Selon les données de (l'UNESCO. Septembre 1994) la teneur en eau, anions, cations et salinité de nos échantillons sont comparables :

La teneur de l'anion Cl<sup>-</sup>(145550 mg /L) soit 145,55 g/L (2,05mol) obtenue est supérieure à (0,54586 mol/kg),. L'anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (101,46 mg/L) soit 0,10146g/L (0,0022mol) obtenue est inférieure à 2,7123g/kg (0,02824 mol/kg). La concentration des anions NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenue est nulle. L'absence de nitrate étant cancérigène en présence de la forte teneur de chlore fait de l'eau d'océan n'est pas cancérigène en cas de consommation. La teneur du cation Na<sup>+</sup> (94300 mg /L) soit 94,300 g/L (2,050 mol)obtenue est supérieure à 10,7837g/kg. (0,46907mol/kg). Celle du cation Mg<sup>2+</sup> (44160mg/L) soit 44,160g/L (0,3384 mol/kg) est supérieure à 1,2837g/kg (0,05282 mol/kg) et celle du cation Ca<sup>2+</sup> (16000 mg/L) soit 16g/L (0,2mol) est supérieure à 0,4121g/kg (0,01028 mol/kg). La salinité de nos échantillons d'eau (239,85g/L) est supérieure à la moyenne de celle des océans (30g/L). La teneur en eau de nos échantillons est de 957,13g/L soit (53,174 mol) inférieur à 965g/kg (53,57 mol/k). L'eau de l'océan indien n'est pas potable bien vrai que les activités bactériennes ne sont pas observables à travers nos cultures bactériennes.

Sur un navire ou sur une île au milieu de l'océan il y a manque d'eau selon la plainte du vieux marin : << L'eau, l'eau partout, Et pas une goutte à boire>>. La quantité d'eau nécessaire pour élimer les sels grâce aux reins est supérieur à la quantité d'eau salée consommée selon [14].

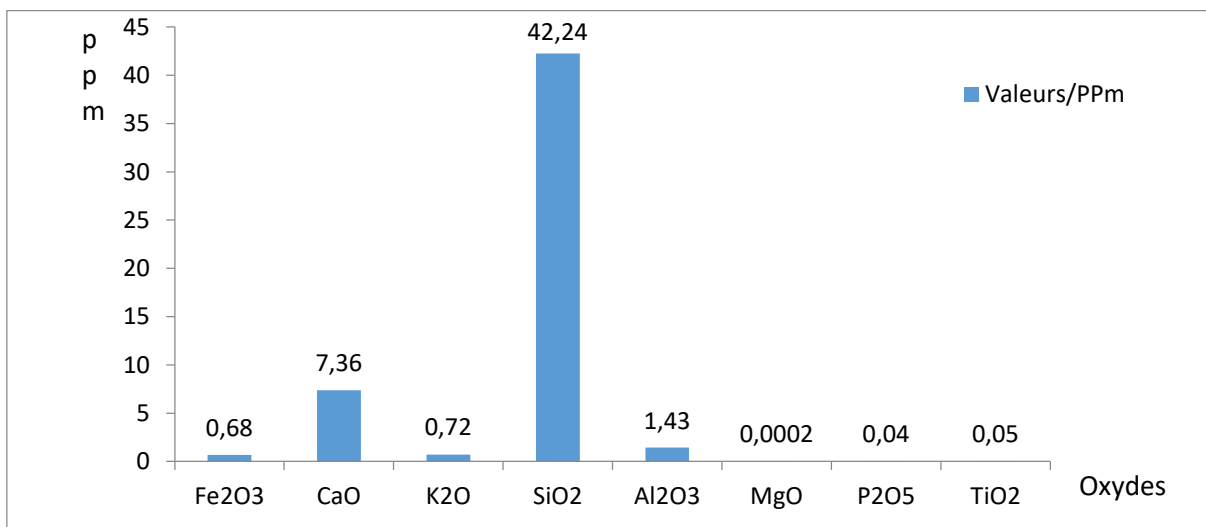
#### La moyenne des concentrations des oxydes des galets



**Fig 1:** diagramme de la moyenne des concentrations en oxydes des galets de l’Océan indien Durban 2021

Dans les échantillons de galets **huit (08) oxydes on été identifiés et quantifiés d’une teneur variant de 38,62 PPM en SiO<sub>2</sub> à 0,08PPm en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. La concentration en SiO<sub>2</sub> 38,62, est 2 ou 30 fois que la concentration des autres oxydes.

**La moyenne des concentrations des oxydes du sable :**

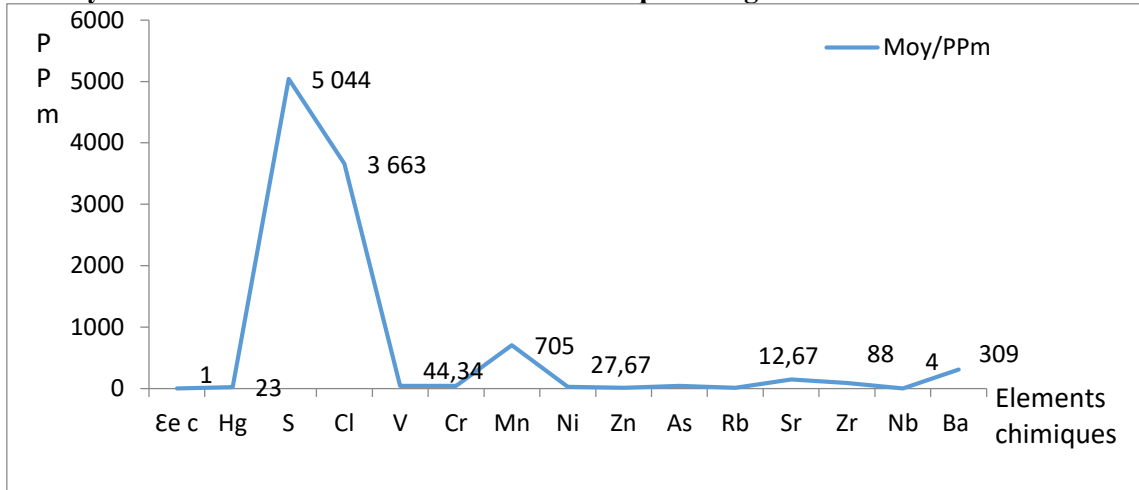


**Fig2 :** diagramme de la moyenne des concentrations en oxydes de sable de l’Océan indien Durban 2021

Dans les échantillons de sable huit (08) oxydes on été aussi identifiés et quantifiés d’une teneur variant de 42,24 PPM en SiO<sub>2</sub> à 0,0002 PPM en MgO. Le sable est légèrement riche en SiO<sub>2</sub> (42,24 PPM ) que les galets SiO<sub>2</sub> (38,62 PPM). Mais Il y a plus de 2 fois de CaO (18,58ppm) dans les galets que dans le sable.

La présence des ions tels que : Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, montre que l’eau de l’océan indien est une source de minéralisation de la peau . Une des raisons des multiples bains des indiens et des touristes à la plage de Durban en Afrique du sud. Cette pratique se classe dans le cadre de la thalassothérapie.

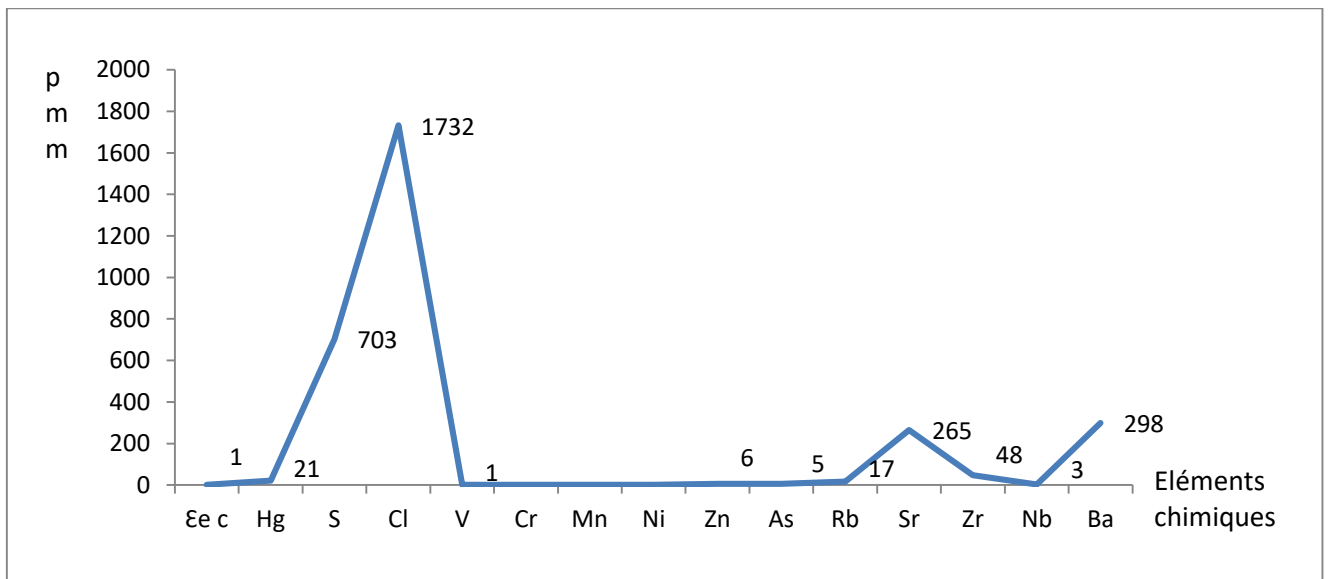
### La moyenne de concentrations des éléments chimiques des galets de l'Océan indien Durban 2021



**Fig3 :** diagramme de la moyenne de concentrations des éléments chimiques dans les galets de l'Océan indien Durban 2021

Ensemble d'élément chimique (Ee c) = Mo, Co, Cu, Cd, Sn, Sb, Se, Pb, Pd, Ag, Au, W, Bi dont des métaux (exemples Cu, Pb, Ag, Au etc...) : ont en moyenne 1 PPM. La teneur en élément chimique est de 5 044 PPM en soufre à 4 PPM en Nb.

### La moyenne de concentrations des éléments chimiques du sable de l'Océan indien



**Fig 4:** diagramme de la moyenne de concentrations des éléments chimiques du sable de l'Océan indien Durban 2021

Ensemble d'élément chimique (Ee c) = Mo, Co, Cu, Cd, Sn, Sb, Se, Pb, Pd, Ag, Au, W, Bi dont des métaux (exemples Cu, Pb, Ag, Au etc...) ont en moyenne 1 PPM.

ON rencontre des éléments chimiques très rare tels que : Sb, Se, Pd, W, Bi, Rb, Sr, Zr et Nb.

Dans les échantillons de galet comme dans ceux de sable 27 éléments chimiques ont été identifiés et quantifiés de concentrations différentes d'amplitude [5 044 (S)- 1]. La présence du soufre est un des facteurs de la mauvaise odeur de l'eau de l'océan indien. La présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fer [ $>0,5$ ]) et de la teneur en sel sont les facteurs du mauvais goût. Le plomb [ $>0,05$ ] a un effet neurologique [15]. La plupart de ces mêmes métaux sont retrouvables dans les poissons d'océan consommés.

Les galets contiennent plus d'As (41,67) qui est un violent poison toxique mortel que le sable (05 ppm)

**Conclusion :** L'eau de l'Océan indien à travers nos analyses bactériologiques est bactériostatique et non bactéricide. Elle contient beaucoup des éléments chimiques minéraux (Cu, Pb, Ag, Au etc...) des ions (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>) utiles à la minéralisation de peau. et des composés chimiques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>). Elle n'est pas buvable mais ne constitue pas un danger bactériologique pour la santé humaine. La thalassothérapie dans l'eau de l'Océan indien ou son application sur la peau est meilleure que l'utilisation des produits cosmétiques

### Références bibliographiques :

- [1]-Pierre Barthélémy. « Combien d'eau y a-t-il sur Terre ? », sur *Passeur de sciences* (consulté le 20 Mars 2022) (<http://pas-seurdesciences.blog.lemonde.fr/2012/05/20/combien-y-a-t-il-d-eau-sur-terre/>)
- [2]-E. Halley. « Un bref exposé de la cause de la salinité de l'océan, et des plusieurs lacs qui n'émettent pas de rivières ; avec une proposition, à l'aide de celle-ci, de découvrir l'âge du monde », *Phil. Trad.*, vol. 29, 1715, p. 296-300
- [3]-Paul R. Pinet. 1996. Invitation à l'océanographie, (ISBN 978-0763740795), p. 133.
- [4]-UNESCO. Septembre 1994. Tables océanographiques internationales, citées par Andrew W. Dickson et Catherine Goyet (éds.), version 2, ORNL/CDIAC-74, chap. 5, partie 6.1, p. V-10 [lire en ligne] (<http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/cdiac74/chapter5.pdf>)
- [5]- (JOHN JOLY. 19 Sept 2017. Le calcul de John Joly – Fiche professeur. *Acces.ens-lyon.fr*. Consulté le 06/05/2022. 25P
- [6]-Bénodet. 2022. Relais Thalasso. Corniche de la plage 29950. Consulté le 06/05/2022 benedoet@relaisthalasso.com
- [7]-Myriam Gorzkowski. 13/09/2021. Eau de mer : quels sont les bienfaits sur la santé ? Consulté le 06/05/2022. 6p
- [8]-Marie-celine Ray. 31 Octobre 2018. Infection-le traitement de la dernière chance Broché-Livre de grand format. 34 pages.
- [9]- S.Vaisman et B.Tanson Capone. 2016. Mal de dos :les cures pour soulager la douleur.3p.Consulté le 06/05/2022. 6p
- [10]. Estelle Priam.13/10 2019. Eczema ou psoriasis, dermite séborrhéique. 5p
- [11]- Benamar M.A. 31 Jan. -02 Fév.1999. Les techniques XRF et PIXE. Applications COMENA-CDTN.Alger 127P
- [12] Benazzouz C., Boussaa N., Zilabdi M., Benamar M.A., Behli S., et Tamert I. (1997), X-ray Spetrometry 26, 179- 181
- [13]BOUARE.Y et al. 2020 . Etude des contaminants microbiologiques et chimiques de trois types de poissons : *Boops boops*, *Caranx crysos* de mer et *Brycinus leuciscus* d'eau douce consommés à Bamako (communication CISA OUAGADOUGOU 2020).
- [14] Ask A Scientist - Biology Archive lien (<http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/bio99/bio99416.htm>). Consulté le 06/05/2022
- [15] [Quebec.ca. 2018]. Conseils et prévention, santé et environnement, effet du plomb sur la santé. 10P

# Mise au point de capteurs électrochimiques pour l'analyse indirecte du 3-méthyl-4-nitrophénol dans les eaux

BAKO Yibor Fabrice Roland<sup>1,2</sup>, Tapsoba Issa<sup>1</sup>, Pontié Maxime<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Environnementale et Bio-Organique (LCAEBiO), Département de Chimie, UFR/SEA, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>2</sup>Institut des Sciences et de Technologie, Ecole Normale Supérieure, 01 BP 1757 Ouagadougou 01, Burkina Faso

<sup>3</sup>Université d'Angers, SFR Santé, Laboratoire GEIHP EA 3142, Institut de Biologie en Santé, PBHIRIS, CHU, 4 Rue Larrey, 49933 Angers Cedex 9, France

## Résumé

Le développement des capteurs électrochimiques est actuellement l'un des domaines les plus actifs de la recherche analytique avec d'importantes applications notamment les analyses environnementales.

Ce travail est donc une contribution au développement de ces outils, avec une attention particulière sur le 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP), principal métabolite du fénitrothion, un insecticide très utilisé au Burkina Faso dans la lutte anti acridienne. Pour ce faire, des ultramicroélectrodes à fibre de carbone (UMEs) ont été conçues, puis modifiées par la phtalocyanine de nickel (UME/p-NiTSPc) et des nanoparticules d'or (UME/AuNPs) pour la détection du MNP. Les résultats obtenus montrent que le MNP présente en voltammétrie cyclique, un pic d'oxydation à -0,09 V/ECS correspondant à oxydation indirecte de l'hydroxylamine formé à la suite de la réduction du nitro. Le pH du tampon ainsi que les paramètres de la voltammétrie à ondes carrés utilisée pour les analyses quantitatives ont été optimisés afin d'avoir les meilleures réponses électrochimiques des capteurs. Avec les paramètres optimisés, les UME/p-NiTSPc et UME/AuNPs se sont montrées très sensibles à la détection du MNP avec des limites de détection respectives de 1,1 µg/L et 0,12 µg/L. Ces valeurs relativement faibles montrent que ces capteurs peuvent être utilisés pour la détection du MNP dans les eaux.

**Mots clés :** Ultramicroélectrode, 3-méthyl-4-nitrophénol, Phtalocyanine, Nanoparticule

## Development of electrochemical sensors for the indirect analysis of 3-methyl-4-nitrophenol in water

### Abstract

The development of electrochemical sensors is currently one of the most active areas of analytical research with important applications including environmental analysis.

This work is therefore a contribution to the development of these tools, with particular attention to 3-methyl-4-nitrophenol (MNP), the main metabolite of fenitrothion, an insecticide widely used in Burkina Faso in the fight against locusts. To do this, carbon fiber ultramicroelectrodes (UMEs) were designed and then modified by nickel phthalocyanine (UME/p-NiTSPc) and gold nanoparticles (UME/AuNPs) for the detection of MNP. The results obtained show that the MNP presents in cyclic voltammetry, an oxidation peak at -0.09 V/ECS corresponding to the indirect oxidation of the hydroxylamine formed following the reduction of nitro. The pH of the buffer as well as the parameters of the square wave voltammetry used for the quantitative analyzes have been optimized in order to have the best electrochemical responses of the sensors. With the optimized parameters, UME/p-NiTSPc and UME/AuNPs were shown to be very sensitive to the detection of MNP with detection limits of 1.1 µg/L and 0.12 µg/L, respectively. These relatively low values show that these sensors can be used for the detection of MNP in waters.

**Keywords:** Ultramicroelectrode, 3-methyl-4-nitrophenol, Phthalocyanine, Nanoparticle

### 1. Introduction

Les composés organophosphorés (OP) sont des pesticides largement utilisés pour lutter contre les insectes afin d'améliorer les rendements de la production agricole<sup>1,2</sup>. Ainsi, selon les statistiques de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), au Burkina Faso plus de 500 tonnes de pesticides sont utilisées chaque année depuis 2010<sup>3</sup>. Parmi eux, le fénitrothion (FT), un insecticide organophosphoré est largement utilisé dans la culture du coton dans le nord de ce pays. FT comme les autres organophosphorés, agit en inhibant l'acétylcholinestérase puis en perturbant la transmission de l'influx nerveux<sup>4</sup>. La FT a la propriété d'une dégradation rapide et d'une accumulation généralement faible dans l'environnement<sup>5</sup>. Le 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP) est le principal sous-produit de la dégradation de la FT, en particulier dans le sol<sup>5</sup> et est très persistant dans l'environnement, en particulier dans l'eau. Le MNP est hautement toxique car il s'agit d'un perturbateur endocrinien<sup>2</sup> et peut donc avoir des effets néfastes sur les systèmes biologiques. Par conséquent, en raison de leurs impacts potentiels élevés sur la santé et l'environnement, il est nécessaire de développer des méthodes analytiques pour la détermination de ces polluants dans l'environnement. Bien que différentes méthodes



analytiques aient été utilisées pour la détermination des OP<sup>6</sup>, les techniques électroanalytiques sont un choix plus attrayant, en raison de leur fonctionnement simple, de leur haute sensibilité et de leur bonne sélectivité<sup>7</sup>. Plusieurs travaux ont été rapportés sur l'utilisation des ultramicroélectrodes (UME) dans les méthodes électroanalytiques pour la quantification des pesticides OP et/ou de leurs métabolites<sup>8</sup>. Les UME sont largement utilisés car leur petite taille leur confère des propriétés très intéressantes telles que : une chute de potentiel ohmique réduite, une constante de temps diminuée, un établissement rapide des signaux en régime permanent, un rapport signal sur bruit augmenté, des volumes restreints et une courte durée analyse dans des solutions de haute résistance<sup>9</sup>. Nous rapportons ici la modification électrochimique d'UME par la phtalocyanine de nickel (p-NiTSPc) et des nanoparticules d'or (AuNPs) pour la détection du 3-méthyl-4-nitrophénol (MNP) dans l'eau.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Appareillage

Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat de marque Digi-Ivy piloté par un ordinateur portable équipé du logiciel DY2300. Une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes a été utilisée avec une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence, des UME nues et modifiées comme électrode de travail et une électrode de platine comme contre électrode.

### 2.2 Méthodes

#### 2.2.1 Modification des ultramicroélectrodes par la phtalocyanine de nickel

Avant la modification, l'UME a été nettoyée électrochimiquement dans du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avec de l'éthanol (1:1) en effectuant 10 cycles voltamétriques à la vitesse de balayage de 50 mV/s. Après nettoyage, l'UME a été modifiée par électrodéposition de la p-NiTSPc<sup>10</sup>. Brièvement : l'électrodéposition est d'abord initiée en effectuant cinq cycles voltamétriques dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de NaOH dans la plage de potentiel allant de 0 à 1,3 V à une vitesse de balayage de 100 mV/s, après quoi la p-NiTSPc est électrodéposée en effectuant 50 cycles voltamétriques dans une solution aqueuse de NiTSPc 2 mM préparée dans du NaOH 0,1 M, dans la même gamme de potentiel.

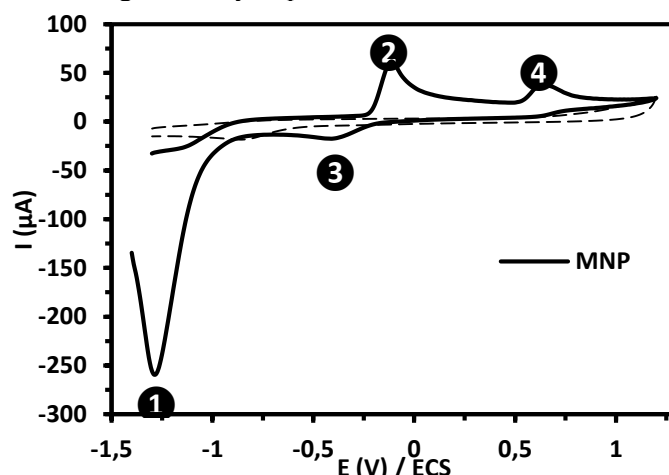
#### 2.2.2 Modification des ultramicroélectrodes par les nanoparticules d'or

La modification des UMEs par les AuNPs a été réalisée à potentiel constant dans une solution de HAuCl<sub>4</sub> 0,25 mM en imposant un potentiel de 0 V pendant une durée de 600 s.

## 3. Résultats et discussion

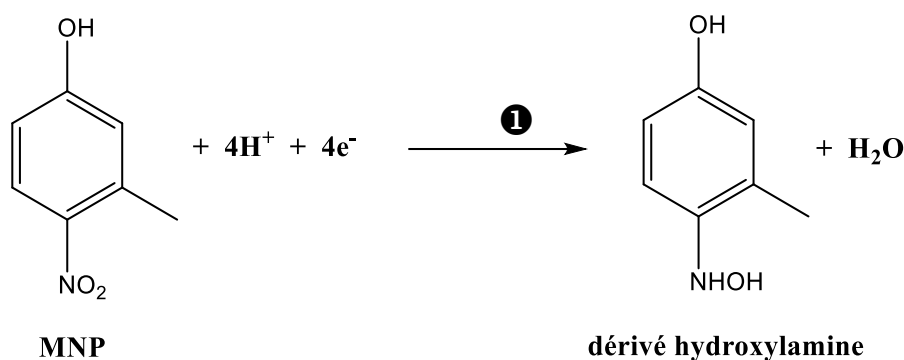
### 3.1 Comportement électrochimique du 3-méthyl-4-nitrophénol

L'enregistrement du voltammogramme cyclique du MNP avec une UME est illustré sur la figure 1 :



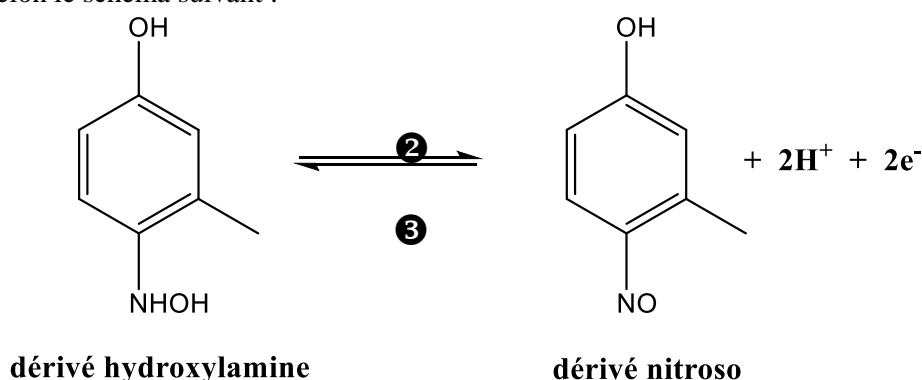
**Figure 20** : VC du MNP à 40 mg/L dans un tampon phosphate pH 6,5 de force ionique 0,1M ; électrode de travail : GCE ; vitesse de balayage :  $v = 300$  mV/s.

Un examen de ce voltammogramme indique la présence de quatre pics caractéristiques du MNP. Le pic 1 à -1,28 V/ECS irréversible est attribuable à la réduction de groupement nitro selon la réaction redox ci-dessous :



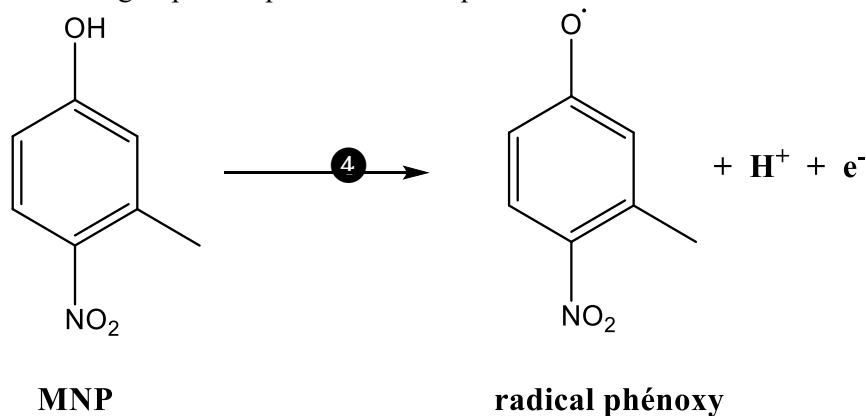
*Schéma 1 : Réaction redox de réduction du MNP*

Ce résultat est comparable aux données de la littérature <sup>1,11-13</sup>. Les pics 2 à -0,09 V/ECS et 3 à -0,37 V/ECS sont dus à l'oxydation réversible de l'hydroxylamine électrogénérée après la réaction précédente en nitroso selon le schéma suivant :



*Schéma 2 : Réaction redox d'oxydation du dérivé hydroxylamine du MNP*

La présence de ces pics redox est en accord avec les travaux de la littérature pour les dérivés du nitrophénol <sup>10,14-17</sup>. Par ailleurs, dans le domaine anodique, on observe la présence d'un quatrième pic irréversible à un potentiel de +0,75 V/ECS. Conformément aux travaux de la littérature <sup>18,19</sup>, ce pic est attribuable à l'oxydation du groupement phénol selon l'équation redox suivante :

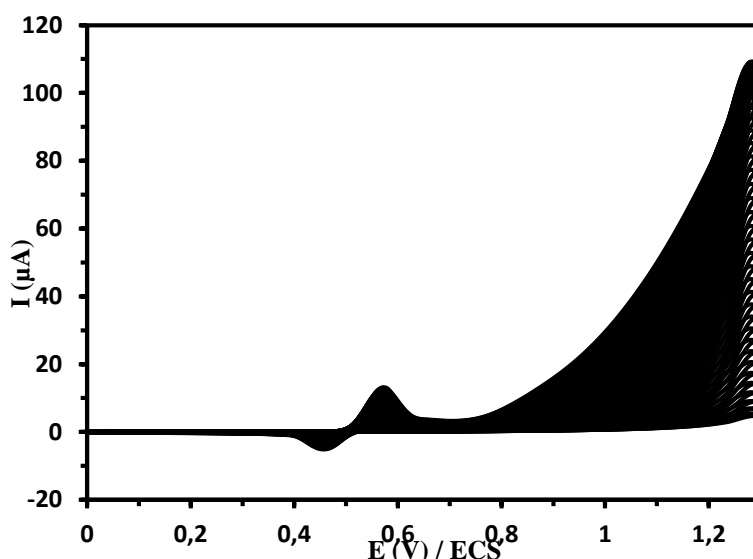


*Schéma 3 : Réaction redox d'oxydation du MNP*

Selon les données de la littérature, l'analyse de phénols en oxydation conduit à une passivation de l'électrode dont l'origine est la formation d'un polymère à la surface de l'électrode et qui empêche la diffusion du phénol de la solution vers la surface de l'électrode. Afin de contourner cette difficulté d'analyse, la suite des travaux se sont portés sur le pic de d'oxydation indirect du MNP (Pic 2 et Pic 3) au moyen de la voltammétrie à ondes carrées (VOC) qui est beaucoup plus sensible que la voltammétrie cyclique (VC).

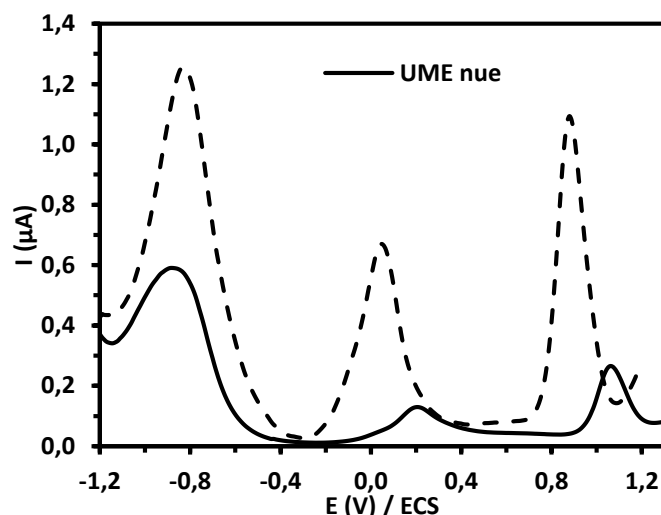
### 3.2 Modification des ultramicroélectrodes par la phthalocyanine de nickel

Le voltammogramme obtenu lors de l'électrodéposition du film de p-NiTSPc sur l'UME est présenté sur la figure 2.



**Figure 21 :** VC de NiTSPc 2 mM dans NaOH 0,1M ; électrode de travail : UME ; vitesse de balayage :  $v = 100$  mV/s ;  $n = 50$  cycles.

Pendant le processus d'électrodéposition, nous observons sur la figure 19 qu'au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, le courant d'oxydation du mur de solvant augmente également, preuve de l'initiation de cette réaction de polymérisation via la formation de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\cdot$ . Par ailleurs, il apparaît au cours du temps, un pic d'oxydation réversible à environ 0,55 V/ECS qui augmente d'intensité au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Selon les travaux rapportés par Ordaz et al.<sup>20</sup>, la première étape est l'oxydation des anions  $\text{OH}^-$  de la solution au-delà de 1 V pour produire des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  qui conduisent à la fonctionnalisation de la surface de l'électrode. Cette étape est suivie de la formation de ponts oxo Ni-O-Ni-O avec le macro complexe NiTSPc (deuxième étape). Ainsi, le complexe immobilisé est électroactif du fait de la présence de cation Ni (II) et donne lieu à l'apparition d'un couple redox, visible dès le troisième cycle du balayage de potentiel à environ 0,5 V, lorsque suffisamment de film se forme à la surface de l'électrode (troisième étape). Le film ainsi formé continue de croître par l'oxydation de nouveaux ions  $\text{OH}^-$  de la solution, produisant de nouvelles couches au moyen de ponts oxo (quatrième étape), ce qui est démontré avec la croissance générale des pics observés sur le voltammogramme de la figure 20. La formation du film est confirmée par la présence du pic d'oxydation réversible à un potentiel de 0,6 V/ECS caractéristique du couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ . L'UME modifiée par la p-NiTSPc et une UME nue ont été utilisées pour enregistrer la réponse électrochimique du MNP en VOC et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

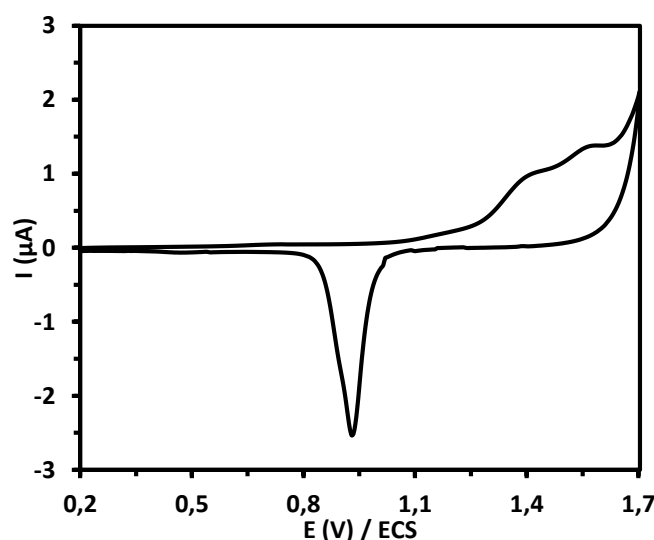


**Figure 22 :** VOC de MNP à 1 mg/L dans un tampon phosphate (pH = 6) ; électrodes de travail : UME nue et UME/p-NiTSPc (50 cycles d'électrodéposition). Paramètres : fréquence = 25 Hz ; amplitude des pulsations = 50 mV ; incrément de potentiel = 10 mV.

Nous notons sur cette figure, la présence des différents pics rédox du MNP observés en VC, avec la particularité d'un seul pic redox (à 0,2 V et 0,05V pour l'UME nue et l'UME/p-NiTSPc respectivement) en VOC pour l'oxydation réversible du dérivé hydroxylamine en dérivé nitroso (pics 2 et 3 en VC). De plus, il ressort de cette figure que les signaux obtenus avec l'UME/p-NiTSPc sont plus intenses et mieux résolus que ceux obtenus avec l'UME nue. Ces intensités de pics plus élevées, comparées aux travaux rapportés dans la littérature<sup>10</sup>, peuvent s'expliquer par un effet catalytique apporté par le film de p-NiTSPc. En effet, pour l'oxydation de l'hydroxylamine, l'intensité de pic est passée de 0,10 µA sur UME nue à 0,58 µA sur UME/p-NiTSPc. Ainsi, ces résultats confirment qu'il est possible d'obtenir un microcapteur plus sensible pour l'analyse par voie indirecte du MNP par modification d'une UME par un film de p-NiTSPc.

### 3.3 Modification des ultramicroélectrodes par les nanoparticules d'or

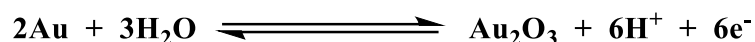
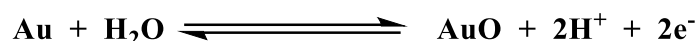
Après l'électrodéposition de AuNPs à potentiel imposé, la mise en évidence de la présence de ces AuNPs sur l'UME a été faite en voltammétrie cyclique et le résultat obtenu est illustré sur la figure 4.



**Figure 23 :** VC de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M ; électrode de travail : UME/AuNPs (15 cycles d'électrodéposition) ; vitesse de balayage :  $v = 100$  mV/s.

On constate sur ce voltammogramme la présence de deux pics anodiques à 1,40 V/ECS et 1,55 V/ECS attribuables selon les données de la littérature à l'oxydation de l'or. La présence de ces deux pics confirme la formation de plusieurs types d'oxydes d'or résultant d'un mécanisme très complexe de

sorption des ions OH<sup>-</sup> sur les différentes faces cristallographiques de l'or<sup>21</sup>. Toutefois, les oxydes d'or qui se forment selon les équations redox ci-dessous, sont majoritairement de type AuO<sup>22</sup> :

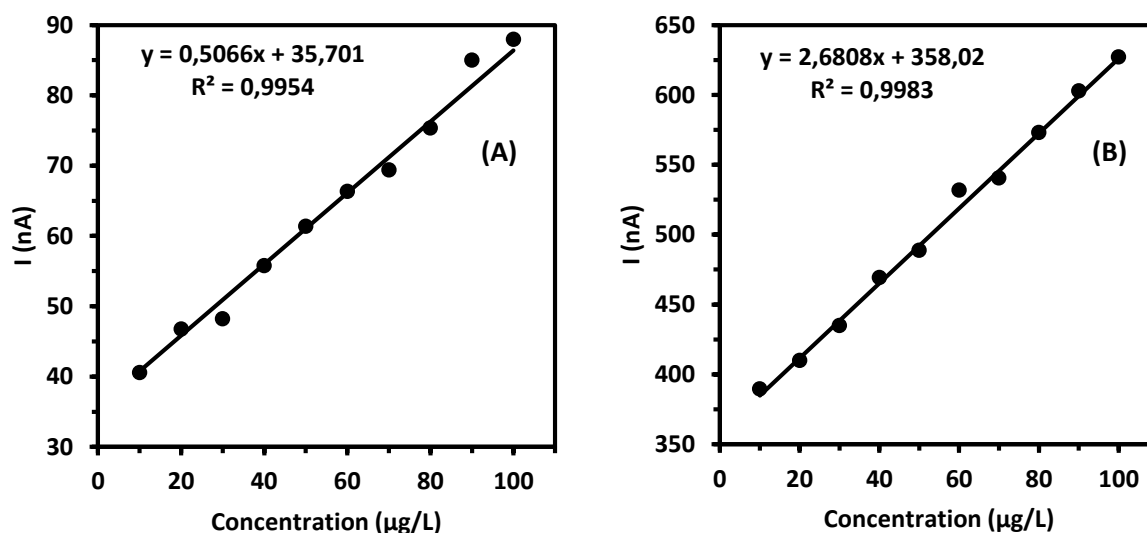


Par ailleurs, on observe lors du balayage retour, la présence d'un pic cathodique à 0,9 V/ECS qui correspond à la réduction ultérieure des oxydes d'or précédemment formés.

### 3.4 Analyse quantitative du 3-méthyl-4-nitrophénol

#### 3.4.1 Cas des ultramicroélectrodes nue et modifiée par la phtalocyanine de nickel

A partir des paramètres optimisés (données non montrées), le signal de MNP a été enregistré à différentes concentrations avec une UME nue et une UME/p-NiTSPc. L'exploitation de l'intensité de pic en fonction de la concentration est représentée sur les figures 5A et 5B.

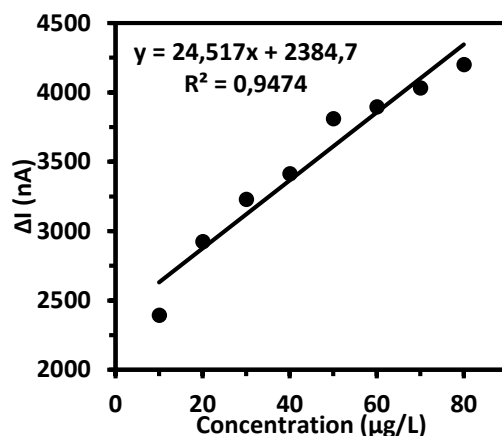


**Figure 24 :** Représentation de l'intensité de pic en fonction de la concentration ; électrodes de travail : (A) l'UME nue, (B) l'UME/p-NiTSPc.

Un examen des figures 5A et 5B révèle que l'intensité de pic ( $I_p$ ) varie linéairement avec la concentration de MNP et la pente obtenue avec l'UME/p-NiTSPc est supérieure à celle obtenue avec l'UME nue. En effet, la sensibilité de l'UME/p-NiTSPc est de 2,68 nA.L/µg tandis que celle de l'UME nue est de 0,51 nA.L/µg ; ce qui signifie que l'UME/p-NiTSPc est environ cinq fois plus sensible que l'UME nue. Ainsi, le film de p-NiTSPc améliore fortement la sensibilité du microcapteur. Les limites de détection (LD) ont été calculées et les valeurs obtenues sont de 5,9 µg/L et 1,1 µg/L pour l'UME nue et l'UME/p-NiTSPc respectivement.

#### 3.4.2 Cas des ultramicroélectrodes modifiées par les nanoparticules d'or

Après avoir optimisés les paramètres d'analyse avec l'UME/AuNPs, l'effet de la concentration du MNP sur le courant du pic d'oxydation indirect a été étudié. La figure 6 montre la représentation de l'intensité de pic en fonction de la concentration de MNP.



**Figure 25 :** Représentation de l'intensité de pic en fonction de la concentration. Paramètres : fréquence = 50 Hz ; amplitude des pulsations = 70 mV ; incrément de potentiel = 20 mV.

Une analyse de cette figure montre que l'intensité de pic varie linéairement avec la concentration de MNP avec une pente 24,52. Comparativement aux microcapteurs précédents (UME nue, UME/p-NiTSPc), la pente de la courbe de calibration est plus élevée ; ce qui signifie que le microcapteur UME/AuNPs est plus sensible que les deux autres électrodes pour l'analyse indirecte de MNP. En effet, la sensibilité de l'UME/AuNPs est de 24,52 nA.L/μg alors que celles de l'UME/p-NiTSPc et l'UME nue sont de 2,68 nA.L/μg et 0,51 nA.L/μg respectivement.

Ce résultat montre que la présence de nanoparticules d'or permet d'améliorer la sensibilité du capteur d'un facteur 10 par rapport à l'UME/p-NiTSPc et d'un facteur 50 par rapport à l'UME nue.

La limite de détection ainsi calculée est de 0,12 μg/L. Cette valeur est comparable à la valeur seuil autorisée par l'Union Européenne dans les eaux de boisson, preuve que la modification des UMEs à l'aide des AuNPs permet d'obtenir un microcapteur très sensible, stable et durable. Ce microcapteur pourrait être utilisé pour le suivi des résidus de MNP dans l'environnement.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible d'analyser le MNP par voie indirecte à l'aide d'une UME à fibre de carbone nue et modifiée chimiquement. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la modification des UMEs par le film de p-NiTSPc améliore la sensibilité du capteur d'un facteur 5 par rapport à l'électrode nue. En effet, la sensibilité d'une UME nue est de 0,51 nA.L/μg avec une limite de détection de 5,9 μg/L tandis que pour une UME/p-NiTSPc la sensibilité est de 2,68 nA.L/μg et la limite de détection est de 1,1 μg/L. Par ailleurs, la modification d'UME par des AuNPs s'est avérée plus intéressante que celle effectuée par un film de p-NiTSPc, comme le montre la sensibilité et la limite de détection obtenues qui sont respectivement de 24,5 nA.L/μg et 0,12 μg/L. Les futurs travaux porteront sur l'abaissement de la limite de détection à travers d'autres modifications et l'exploitation du pic de réduction directe du MNP.

#### 5. Références

1. Geremedhin, W., Amare, M. & Admassie, S. Electrochemically pretreated glassy carbon electrode for electrochemical detection of fenitrothion in tap water and human urine. *Electrochimica Acta* **87**, 749–755 (2013).
2. Seebunrueng, K., Santaladchaiyakit, Y. & Srijaranai, S. Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples. *Chemosphere* **103**, 51–58 (2014).
3. FAO. No Title. faostat.fao.org (2013).
4. Diaz, A. N., Sanchez, F. G., Aguilar, A., de Vicente, A. B. M. & Bautista, A. Fast stopped-flow enzymatic sensing of fenitrothion in grapes and orange juice. *Journal of Food Composition and Analysis* **42**, 187–192 (2015).
5. Galeano-Díaz, T., Guiberteau-Cabanillas, a., Espinosa-Mansilla, a. & López-Soto, M. D. Adsorptive stripping square wave voltammetry (Ad-SSWV) accomplished with second-order multivariate calibration. Determination of fenitrothion and its metabolites in river water samples. *Analytica Chimica Acta* **618**, 131–139 (2008).

6. Kameya, T. *et al.* Detection of Fenitrothion and its Degradation Product 3-Methyl-4-nitrophenol in Water Environment. *Journal of Water and Environment Technology* **10**, 427–436 (2012).
7. Bako, Y. F. R., Kabore, B. & Tapsoba, I. Electrochemical Sensors Based on Modification of Carbon Fiber Microelectrode by Nickel Phthalocyanine Polymer for 3-Methyl-4-Nitrophenol Analysis in Water. *Materials Sciences and Applications* **08**, 798–810 (2017).
8. Sbai, M., Essis-Tome, H., Gombert, U., Breton, T. & Pontié, M. Electrochemical stripping analysis of methyl-parathion (MPT) using carbon fiber microelectrodes (CFME) modified with combinations of poly-NiTSPc and Nafion® films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **124**, 368–375 (2007).
9. Forster, R. J. & Keyes, T. E. Ultramicroelectrodes. *Handbook of Electrochemistry* 155–171 (2007).
10. Tapsoba, I., Bourhis, S., Feng, T. & Pontié, M. Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). *Electroanalysis* **21**, 1167–1176 (2009).
11. Tefera, M., Admassie, S., Tessema, M. & Mehretie, S. Electrochemical Sensor for Determination of Fenitrothion at Multi-wall Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* **2**, 139–150 (2015).
12. Shams, N. *et al.* Electrochemical sensor based on gold nanoparticles/ethylenediamine-reduced graphene oxide for trace determination of fenitrothion in water. *RSC Adv.* **6**, 89430–89439 (2016).
13. Sreedhar, N. Y., Sunil Kumar, M. & Krishnaveni, K. Enhanced electrocatalytic determination of fenitrothion at graphene and silver–zirconia nanosensor. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **146**, 1385–1393 (2015).
14. Tang, Y. *et al.* Electrochemical detection of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide/Au nanoparticle composite. *Analytical Methods* **5**, 5508–5514 (2013).
15. Tang, Y.-Y. & Chen, P.-Y. Gold Nanoparticle-electrodeposited Electrodes Used for p-Nitrophenol Detection in Acidic Media: Effect of Electrodeposition Parameters on Particle Density, Size Distribution, and Electrode Performance. *Journal of the Chinese Chemical Society* **58**, 723–731 (2011).
16. Pontié, M. *et al.* Direct Electroanalysis of p-Nitrophenol (PNP) in Estuarine and Surface Waters by a High Sensitive Type C/p-NiTSPc Coating Carbon Fiber Microelectrode (CFME). *Electroanalysis* **23**, 433–441 (2011).
17. Liu, Z. *et al.* Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. *Electrochemistry Communications* **11**, 1365–1368 (2009).
18. Pontié, M., Thouand, G., DeNardi, F., Tapsoba, I. & Lherbette, S. Antipassivating electrochemical process of glassy carbon electrode (GCE) dedicated to the oxidation of nitrophenol compounds. *Electroanalysis* **23**, 1579–1584 (2011).
19. Yang, X., Kirsch, J., Fergus, J. & Simonian, A. Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds. *Electrochimica Acta* **94**, 259–268 (2013).
20. Ordaz, A. A., Bedioui, F. & Grandos, S. G. Electroformacion de peliculas de macrocomplejos de niquel. Aplicacion a la electrocatalisis de la oxidacion de fenoles. *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica* **43**, 375–390 (1998).
21. Hezard, T. *et al.* Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg(II) trace analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **664**, 46–52 (2012).
22. Angerstein-Kozłowska, H., Conway, B. E., Hamelin, A. & Stoicoviciu, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. *Electrochimica Acta* **31**, 1051–1061 (1986).

# Élimination de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique dans l'eau par du charbon actif dérivé de la coque de noix de palme (*Elaeis guineensis*)

Diyakadola D. BAFAI<sup>1</sup>, Lekbira EL MERSLY<sup>2</sup>, Moursalou KORIKO<sup>1</sup>, Sanonka TCHEGUENI<sup>1</sup>, Gado TCHANGBEDJI<sup>1</sup>, Salah RAFQAH<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Gestion Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), BP: 1515, Lomé, Togo

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Analytique et Moléculaire (LCAM), Faculté Polydisciplinaire de Safi, Université Cadi Ayyad, Safi 46000, Maroc.

## Résumé

Au Togo, l'utilisation intensive des engrais et pesticides est devenue incontournable dans la production agricole. La part des pesticides aux principes actifs homologués ne représente que 8 % (Kanda, 2011). De nombreuses études ont montré la persistance de résidus de pesticides dans les produits récoltés, dans le sol et dans l'eau à des concentrations variables (Djaneye-Boundjou et al., 2000, Mawussi, 2008, Kanda et al., 2012). L'objectif principal de notre étude est de proposer un traitement à faible coût pour l'élimination de ces polluants par le charbon actif. Le charbon actif (CA) est préparé à partir de coque de noix de palme. On obtient un rendement massique de 74 %. Les charbons actifs obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (SEM) à haute résolution. Des études sur le traitement des eaux contaminées par un pesticide, le 2,4 D, ont été menées. Les paramètres influençant le processus d'adsorption ont été étudiés. Les premiers résultats permettent de trouver des pourcentages élevés de polluants absorbés (plus de 90%) pour un temps d'équilibre de 15 minutes. Le charbon actif préparé a une bonne efficacité d'adsorption à des valeurs de pH et de température basses.

**Mots clés:** pesticides, acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, charbon actif, adsorption

## Abstract

In Togo, the intensive use of fertilizers and pesticides has become essential in agricultural production. The share of pesticides with approved active ingredients represents only 8% (Kanda, 2011). Many studies have shown the persistence of pesticide residues in harvested products, in the soil and in water at varying concentrations (Djaneye-Boundjou et al., 2000, Mawussi, 2008, Kanda et al., 2012). The main objective of our study is proposing a low-cost treatment for the elimination of these pollutants by activated carbon. The activated carbon (AC) is prepared from Palm nut shell. We obtain a mass yield of 74%. The activated carbons obtained were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, high resolution scanning electron microscopy (SEM). Studies on the treatment of water contaminated with a pesticide, 2,4 D, have been carried out. The parameters influencing the adsorption process have been studied. The first results show high percentages of pollutants absorbed (more than 90%) for an equilibrium time of 15 minutes. The prepared activated carbon has good adsorption efficiency at low pH and temperature values.

**Key words:** pesticides, activated carbon, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, adsorption

## Introduction

En Afrique notamment au Togo, l'utilisation intensive des pesticides est essentielle pour la production agricole. Cependant les effets secondaires des pesticides amènent à s'interroger sur leurs risques pour l'environnement (pollution des sols et des eaux de surface) et surtout pour la santé humaine. De nombreuses études ont montré la persistance de résidus de pesticides dans les produits récoltés, dans le sol et dans l'eau à des concentrations variables (Djaneye-Boundjou et al., 2000, Mawussi, 2008, Kanda et al., 2012, N. Añasco et al., 2010, B. Ouattara et al., 2010, A. M. Toé et al., 2004). Notre objectif principal est de proposer un traitement à faible coût pour l'élimination de ces polluants par le charbon actif. Nous avons étudié le 2,4 D qui un herbicide classé comme perturbateur endocrinien et interdit dans plusieurs pays. Le Centre international de recherche sur le cancer, l'a classé en 2015 comme « possiblement cancérigène ».

Nous présenterons ici, la voie de synthèse ainsi que la caractérisation du matériau. De plus, des études cinétiques ont été réalisées pour estimer l'efficacité du charbon actif synthétisé pour l'élimination du 2,4 D par adsorption.



## 1. Matériel

### 1.1. Coques de noix de palme

Les noix de palme sont les fruits du palmier à huile (*Elaeis guineensis*). La coque de noix de palme ou la coque de palmiste est produite au cours du processus de craquage des noix de palme dans l'huilerie de palme avant l'extraction de l'huile de palmiste. La coque des noix de palme peut être utilisée comme combustible car elle a un pouvoir calorifique élevé.

Les coques utilisées ont été recueillies auprès d'une unité traditionnelle de production d'huile de palmiste.

### 1.2. L'herbicide 2,4 D

L'acide 2,4-D ou 2,4-dichlorophénoxyacétique (acide (2,4-dichlorophénoxy)acétique selon la nomenclature IUPAC) est un herbicide systémique de la famille des herbicides phénoxy de formule moléculaire :  $C_8H_6Cl_2O_3$ . Nous avons utilisé de l'acide 2,4-D de qualité analytique.

## 2. Méthode

### 2.1. synthèse de charbon actif (CA)

Le charbon actif (CA) est préparé à partir de coquilles de noix de palmier (*Elaeis guineensis*). Les coquilles ont été broyées finement et mélangées avec de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 50% (en proportion m/v de 2:1) à l'aide d'un broyeur à billes de marque FRITSH. Les mélanges ont été séchés à l'étuve à  $120^\circ C$  pendant une nuit puis carbonisés dans un four à  $600^\circ C$  pendant 1h. Après la sortie du four, les résidus carbonés ont été rapidement rincés plusieurs fois à l'eau. Ils sont ensuite séchés. Le charbon obtenu est lavé avec de l'eau bouillante, du HCl (0,1 M) et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour neutraliser le pH. Le produit lavé a été séché à l'étuve à  $120^\circ C$  pendant une nuit, puis broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

### 2.2. Expérience d'adsorption

Des expériences d'adsorption par des charbons actifs sont réalisées par « la méthode batch » dans des béchers de 100 mL, à une vitesse d'agitation de 600 rpm. Les effets du temps de contact, de la concentration initiale de l'herbicide 2,4 D, de la température et de la masse de charbon actif ont été testés. Les concentrations initiale et résiduelle de 2,4 D ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis à une longueur d'onde de 228 nm. L'efficacité d'adsorption (A %) a été calculée sur la base de l'équation suivante :

$$A (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

où  $C_0$  et  $C_e$  (mg/L) sont les concentrations initiale et finale de 2,4 D (mg/L)

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Rendement massique



Coques de noix de



Charbon actif

Le rendement massique a été calculé à partir de l'équation (1). On obtient un rendement massique de 74,25%.

### 3.2. Caractérisation du CA- $H_3PO_4$

- Spectroscopie infrarouge

L'analyse des groupes fonctionnels a été enregistrée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

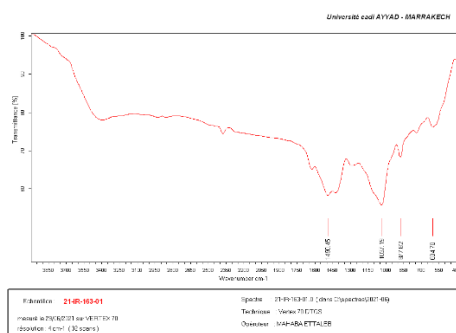


Figure 1: Spectre FTIR du CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

- Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'EDX

La morphologie superficielle et l'analyse élémentaire ont été obtenues par des expériences SEM/EDX.

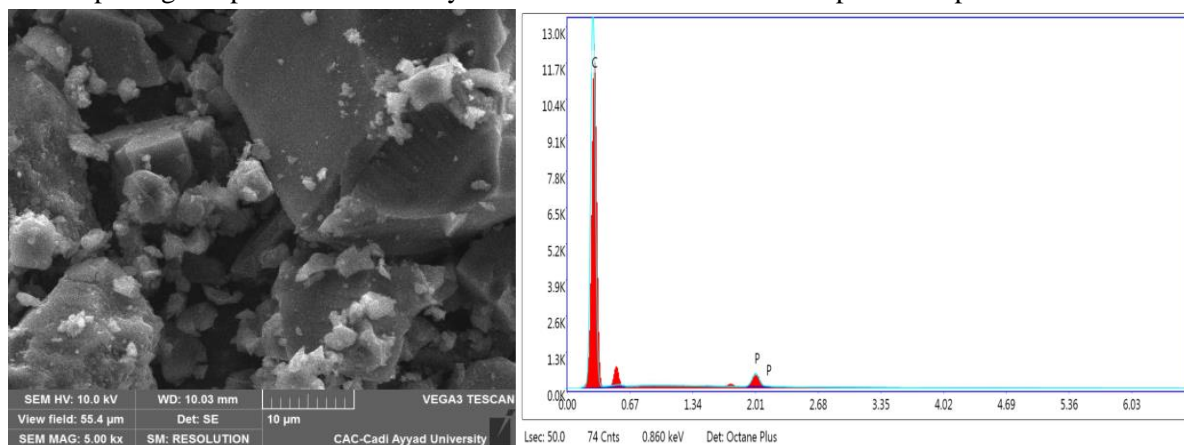


Figure 2: Image MEB et spectre EDX du CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### 3.3. Élimination du 2,4 D par CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La figure 3 présente l'évolution de l'efficacité d'adsorption en fonction de la masse de CA pour une solution de volume égal à 100 mL, de concentration de 2,4 D C<sub>0</sub>=50 mg/L pour un temps de contact de 20 minutes.

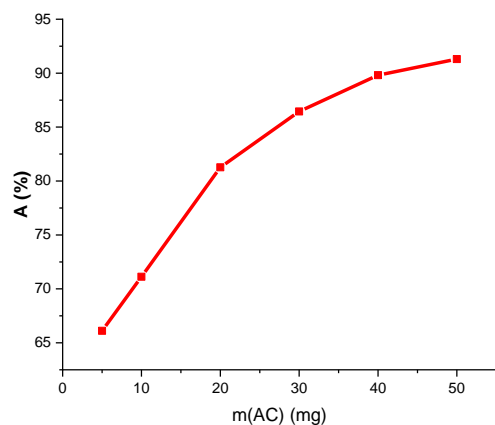


Figure 3: Effet de la masse de charbon actif sur l'efficacité d'adsorption

L'efficacité d'adsorption augmente avec la masse de charbon actif.

La figure 4 présente l'évolution de l'efficacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale en 2,4 D pour une solution de volume égal à 100 ml pour un temps de contact de 20 minutes.

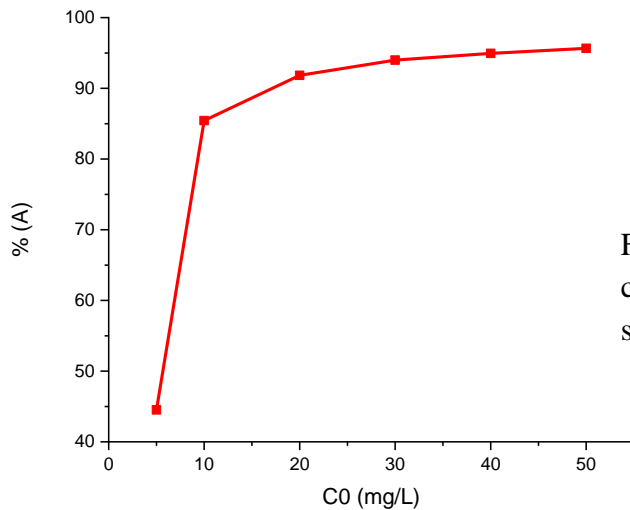


Figure 4: Effet de la concentration initiale en 2,4 D sur l'efficacité d'adsorption

L'efficacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale en 2,4 D.

La figure 5 présente l'évolution de l'efficacité d'adsorption en fonction du temps de contact pour une solution de volume égal à 100 ml et de la concentration en 2,4 D  $C_0=50$  mg/L

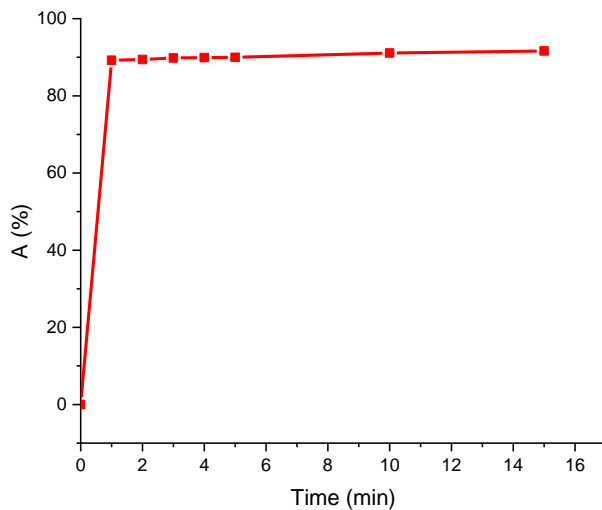


Figure 5: Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption

Nous remarquons une efficacité d' environ 90% dès les 1ères minutes du contact entre la solution et le charbon actif.

La figure 6 présente l'évolution de l'efficacité d'adsorption en fonction du pH pour une solution de volume égal à 100 ml, de concentration en 2,4 D  $C_0=50$  mg/L et de temps de contact 30 min

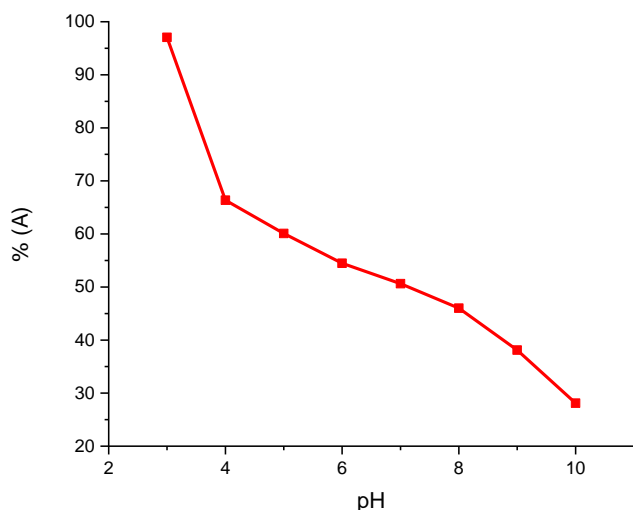


Figure 6: Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption

L'efficacité d'adsorption diminue avec le pH. Nous avons obtenu la meilleure efficacité pour des faibles valeurs de pH.

La figure 7 présente l'évolution de l'efficacité d'adsorption en fonction de la température pour une solution de volume égal à 100 ml, de concentration en 2,4 D C0=50 mg/L et de temps de contact 30 min

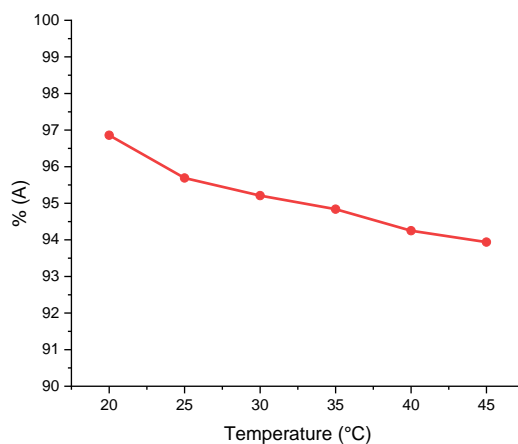


Figure 7: Effet de la température sur l'efficacité d'adsorption

L'efficacité d'adsorption diminue avec la température. Nous avons obtenu la meilleure efficacité pour une température de 20°C.

#### 4. Conclusion

Nous avons préparé un adsorbant à faible coût pour l'élimination des pesticides: du charbon actif issu d'un déchet biosourcé (coque de noix de palme). Nous avons démarré des essais de traitement de l'eau avec l'étude de l'adoption sur les charbons actifs. Les premiers résultats permettent de trouver un rendement massique de 74,25% et des pourcentages élevés de polluants absorbés (plus de 90%) pour un temps d'équilibre de 15 min. L'efficacité d'adsorption augmente avec la masse de charbon actif et la concentration initiale en 2,4 D ; mais elle diminue avec le pH et la température.

Nous pouvons conclure que le charbon actif que nous avons préparé a une bonne efficacité d'adsorption à des valeurs de pH et de température basses

#### Références bibliographiques:

- A. M. Toé, M. L. Kinané, S. Koné and E. Sanfo-Boyrm, "Le non respect des bonnes pratiques agricoles dans l'utilisation de l'endosulfan comme insecticides en culture cotonnière au Burkina Faso: quelques conséquences pour la santé humaine et l'environnement", *Revue Africaine De Santé et de Production Animales*, vol. 2, pp. 275-278, 2004.
- B. Ouattara, O. W. Savadogo, O. Traore, B. Koulibali, M. P. Sedogo and A. S. Traore, "Effet des pesticides sur l'activité microbienne d'un sol ferrugineux tropical du Burkina Faso.", *Cameroon Journal of Experimental Biology*, vol. 6, no.1, 2010.
- Djaneye-Boundjou G., Bawa L.M. and Boukari Y., 2000. Organochlorinated pesticide residues in vegetable food. *Microbiologie et Hygiène Alimentaire*, 12: 42-46.
- Kanda M., 2011. Agriculture Maraîchère au Togo: Analyse Systémique et Environnementale. Thèse de doctorat de l'université de Lomé, 153 p.
- Kanda M., Djaneye-Boundjou G., Wala K., Gnandi K., Batawila K., Sanni A., & Akpagana K. 2012. Assessment of pesticide residues and trace elements contamination in market gardens of Togo. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 6 (10): 380-390.
- Mawussi G., 2008. Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café (*Hypothenemus hampei* Ferrari). Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 154 p +annexe.
- N. Añasco, S. Uno, J. Koyama, T. Matsuoka and N. Kuwahara, "Assessment of pesticide residues in freshwater areas affected by rice paddy effluents in Southern Japan", *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 160, pp. 371-383, 2010.

# Électrodéposition du cadmium dans le solvant eutectique profond ChCl-U

Moussa Bougouma<sup>ab</sup>, Alassane Sorgho<sup>a, b</sup>, Françoise Diendéré<sup>a</sup>, Claudine Buess-Herman<sup>b</sup>, Thomas Doneux<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de chimie des matériaux et de l'environnement, Université Norbert Zongo  
UFR/Sciences et Technologies (ST), BP 376 Koudougou, Burkina Faso

<sup>b</sup>Chemistry of Surfaces, Interfaces and nanomaterials, Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles (ULB),  
Boulevard du Triomphe, 2, CP 255, B-1050 Bruxelles, Belgique.

## Résumé

Les solvants eutectiques profonds (SEPs) sont une alternative intéressante aux solvants aqueux toxiques pour la récupération des métaux tel que le cadmium en raison de leur non-toxicité et de leurs propriétés physico-chimiques adéquates.

Etudier le comportement électrochimique du cadmium (Cd) sur électrodes de carbone vitreux et d'or dans le chlorure de choline-urée (1 :2). Des mesures de voltampérométrie cyclique, de voltampérométrie hydrodynamique et de chrono-ampérométrie ont été réalisées à l'aide d'une cellule à trois électrodes plongées dans les SEPs.

Le système  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ChCl-U}$  sur électrode GC et Au(poly) met en évidence le couple Cd(II)/ Cd(0) correspondant respectivement à la réduction de Cd(II) en Cd (0) métallique via un processus de transfert à deux électrons puis à la réoxydation du cadmium électrodéposé. Les résultats de la voltampérométrie cyclique, de la voltampérométrie hydrodynamique et de la chronoampérométrie révèlent que l'électrodéposition du cadmium est un processus contrôlé par diffusion associé à un processus de nucléation et croissance typique. Les transitoires enregistrés présentent le profil typique d'un phénomène de nucléation et croissance 3D de type instantanée.

Le processus de nucléation du Cd électrodéposé dépend du potentiel appliqué et tous ces résultats sont clairement influencés par la température, la nature de l'électrode et l'électrolyte utilisé.

La caractérisation physico-chimique des dépôts réalisés est nécessaire pour accorder une importance industrielle à ces travaux.

**Mots Clés :** Electrochimie, Cadmium, solvant eutectique profond, voltampérométrie cyclique, voltampérométrie hydrodynamique, chronoampérométrie

## Electrodeposition of cadmium by use of non-traditional electrolytes based on ChCl-U

### Abstract

Deep Eutectic Solvents (SEPs) are an alternative attractive electrolyte to toxic aqueous solvents for the recovery of metals such as cadmium due to their non-toxicity and adequate physico-chemical properties.

Study of the electrochemical behavior of cadmium (Cd) on glassy carbon and gold electrodes in the non-traditional electrolytes based on choline chloride and urea ChCl-U.

Cyclic voltammetry, hydrodynamic voltammetry and chronoamperometry measurements have been performed in a three-electrode configuration.

The  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ChCl-U}$  system on electrode GC and Au(poly) highlight the Cd(II)/Cd(0) couple corresponding respectively to the reduction of Cd(II) to Cd(0) metallic via a two-electron transfer process and then to the reoxidation of electrodeposited cadmium. The results of cyclic voltammetry, hydrodynamic voltammetry and chronoamperometry reveal that cadmium electroplating is a diffusion-controlled process associated with a typical nucleation and growth process. The recorded transients present the typical profile of a phenomenon of nucleation and 3D growth of instantaneous type.

The nucleation process of the electrodeposited Cd depends on the potential applied and all these results are clearly influenced by the temperature, the nature of the electrode and the electrolyte used.

### Perspective

The physico-chemical characterization of the deposits films is necessary to give industrial importance to this work.

**Keywords:** Electrochemistry, Cadmium, Deep Eutectic Solvent, cyclic voltampérométrie, chronoampérométrie

## 1. Introduction

L'électrodéposition du cadmium est largement utilisée dans la production de matériaux pour une variété d'applications industrielles, en particulier dans le domaine automobile pour la fabrication des roulements de moteurs électriques et des pièces d'automobiles. Le cadmium intervient également dans le domaine maritime et aérospatial, dans l'élaboration des fixations, les relais électriques, les pièces électroniques pour les dispositifs conducteurs, les avions, les composants de défense etc... [1]. Ces applications tirent avantage des propriétés chimiques, physiques et mécaniques très particulières du cadmium. Parmi ces propriétés on peut citer, une bonne protection contre la corrosion, un pouvoir lubrifiant, une tendance à former de faible résistance de contact électrique etc.... [1]. Les filières du photovoltaïque, de l'aérospatiale et de la défense sont les principaux domaines de consommation de cadmium sous sa forme métallique ou sous forme d'alliages [1]. Toutefois, le cadmium (Cd) est l'un des éléments métalliques les plus toxiques dans l'environnement et représente un danger pour les systèmes biologiques [2]. Il a tendance à s'accumuler dans le sol et à pénétrer dans le corps humain par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, entraînant ainsi des malformations et des maladies telles que les cancers [2]. Par conséquent, l'une des préoccupations est d'éviter la contamination des écosystèmes par cet élément. Il est donc primordial de mettre en œuvre des méthodes écologiques pour la synthèse des composés et matériaux contenant du Cd. En outre, à l'inverse il faut développer des technologies équivalentes, pour le recyclage des composants contenant du Cd particulièrement les panneaux solaires photovoltaïques à base de CdTe/CdSe en fin de vie afin de récupérer ce métal très dangereux pour l'environnement. À cet égard le présent travail vise à utiliser les SEPs pour la récupération du cadmium par électrodéposition.

L'électrodéposition du cadmium a généralement été effectuée à partir de divers types d'électrolytes aqueux [3–6] avec souvent l'ajout de complexants [3,7] ou encore à partir d'électrolytes cyanurés. Une autre alternative pour l'électrodéposition du cadmium sans ajout d'agent complexant est l'utilisation des SEPs. L'utilisation des solvants eutectiques profonds (SEPs) comme des électrolytes alternatifs aux solvants toxiques traditionnellement utilisés présente un avantage certain. En effet, les SEPs sont peu coûteux et faciles à préparer. Ils possèdent également une large fenêtre électrochimique pour les dépôts en potentiel. En outre, ils présentent une faible volatilité, une bonne solubilité des métaux et une bonne conductivité électrique. Enfin, ils sont stables par rapport à l'eau, l'air et à haute température [8,9]. Un autre atout qui rend ces électrolytes spéciaux est leur faible impact environnemental, essentiellement lié à la non toxicité et à la biodégradabilité de ces solvants [10,11].

Par ailleurs, les SEPs et les LIs ont été utilisés pour l'électrodéposition du cadmium. Cependant, il existe très peu d'étude du cadmium (Cd) seul en milieu SEPs.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Réactifs

L'électrolyte utilisé est un solvant eutectique profond (SEP) obtenu en mélangeant du chlorure de choline (Alfa Aesar 98+%, MM : 139,62 g/mol) recristallisé dans l'éthanol absolu (VWR Chemicals, NORMAPUR), filtré et séché sous vide et de l'urée (VWR AnalaR, NORMAPUR). Le précurseur dissous dans les électrolytes pour les études est le  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (VWR AnalaR, NORMAPUR).

### 2.2 Dispositif expérimental et méthode

L'ensemble des mesures électrochimiques a été mené dans une cellule à trois électrodes. Une électrode en or polycristallin « BAS » (surface géométrique =  $0.0201 \text{ cm}^2$ ) et une électrode de carbone vitreux « BAS » (surface géométrique =  $0.0707 \text{ cm}^2$ ) ont été utilisées comme électrode de travail. Pour les mesures de voltampérométrie classique. Pour les mesures sur électrode à disque tournante, une électrode de carbone vitreux (EDI 101 Radiometer Analytical surface active =  $0,0707 \text{ cm}^2$ ) ont été utilisées. La contre électrode est une grille de platine de large surface et un fil d'argent isolé par une jonction frittée sert d'électrode de quasi référence. La cellule électrochimique est pilotée par un Autolab de type PGSTAT 20 (EcoChemie). L'acquisition et le traitement des données se font grâce au logiciel "General Purpose Electrochemical System" (GPES) EcoChemie version 4.9.

L'appareil permettant de contrôler la vitesse de rotation de l'électrode de travail dans le cas des mesures sur électrode à disque tournante est de type Radiometer Analytical CTV101. L'électrode de travail est polie avec une suspension de particules d'alumine de diamètre  $1 \mu\text{m}$  dans de l'eau, avant d'être traité deux fois par ultrasons

pendant 5 min dans de l'eau ultrapure. L'électrode est ensuite séchée sous un courant d'azote avant d'être insérée dans la cellule électrochimique. Pour chaque expérience, le potentiel est équilibré pendant 180s à + 0,7 V, pour enlever tout résidu adsorbé sur la surface de l'électrode.

#### 4. Résultats et discussion

##### 3.1. Etude comparative des voltammogrammes cyclique de CdCl<sub>2</sub> en milieu ChCl-U sur électrode de GC et Au(poly)

Les voltampérogrammes obtenus en milieu ChCl-U contenant 10 mM de CdCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O sont représentés à la figure 1. Chacun des voltampérogrammes (sur GC et Au (poly)) présente un pic de réduction couplé à un pic d'oxydation. Les réponses anodique et cathodique sur l'électrode de Au (poly) respectivement à -0,7V (C'<sub>1</sub>) et -0,4V (A'<sub>1</sub>) sont moins bien définies que celles sur GC. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le cadmium forme un amalgame avec l'or. Sur l'électrode de carbone vitreux des pics bien définis en réduction (C<sub>1</sub>) et en oxydation (A<sub>1</sub>) sont observés vers -0,77V et -0,63V.

Aussi, les valeurs de potentiel auxquelles apparaissent les pics des dépôts sur les deux électrodes sont très négatives. Ceci implique nécessairement une forte surtension pour le dépôt sur les deux substrats.

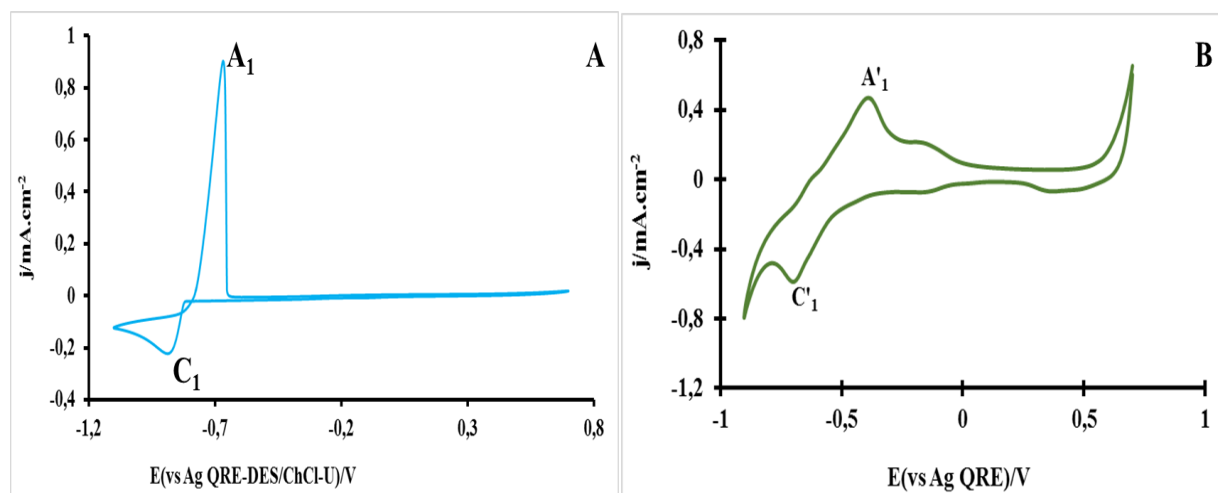


Figure 1 - Voltampérogrammes cycliques du système ChCl-U sur Au(poly) en présence de CdCl<sub>2</sub> 10 mmolal à  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$   $T = 70^\circ\text{C}$  A) sur une électrode GC B) sur une électrode de Au(poly)

La réponse cathodique observée sur les deux substrats correspond à la réduction de l'ion cadmium en cadmium métallique (Cd(0)). De même, la réponse anodique observée sur les deux substrats pourrait traduire l'oxydation du cadmium déposé à l'électrode de travail lors du balayage cathodique. Les équations des réactions régissant ces processus redox sont les suivants :



Un autre fait marquant observé lors de cette expérience est la boucle de nucléation apparue sur le voltampérogramme enregistré sur électrode de GC. Cette boucle apparaît en raison de la surtension nécessaire lors du processus d'électrodéposition. Cette surtension est attribuée à des phénomènes de nucléation, qui sont à la fois dépendants du potentiel et du temps.

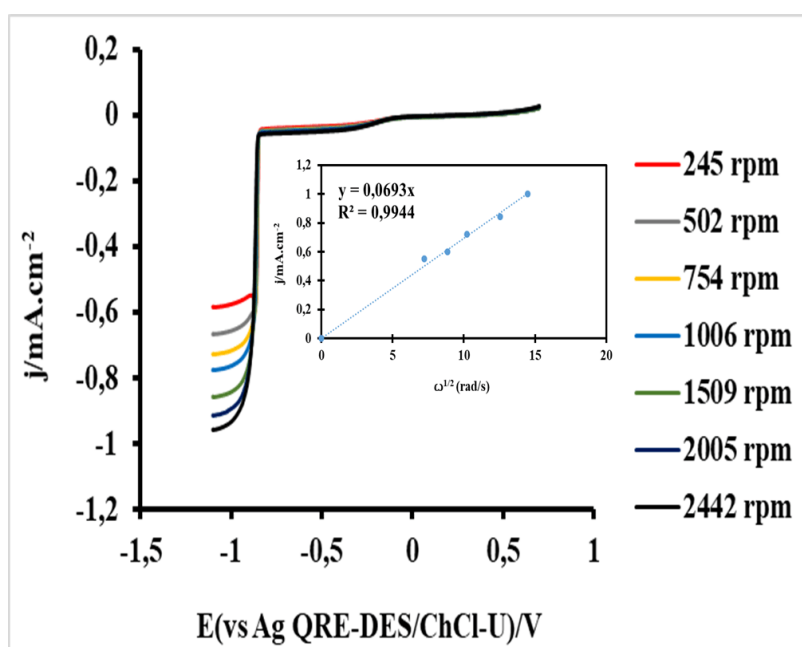


### 3.2. Etude du comportement électrochimique du cadmium dans ChCl-U par voltampérométrie hydrodynamique sur GC

La Figure 2 présente les voltampérogrammes hydrodynamique (3<sup>e</sup> cycle) enregistrés dans le milieu ChCl-U dans l'intervalle de potentiel compris entre +0,7 V et -1,1 V à différentes vitesses de rotation. L'allure des voltampérogrammes hydrodynamiques présente une zone de plateaux représentant un phénomène contrôlé par diffusion (**Figure 2**). Il ressort que, les densités de courants limites de diffusion varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation et suivent de manière satisfaisante l'équation de Levich (Équation 3) suivante :

$$|j_L| = 0.62 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c \quad (3)$$

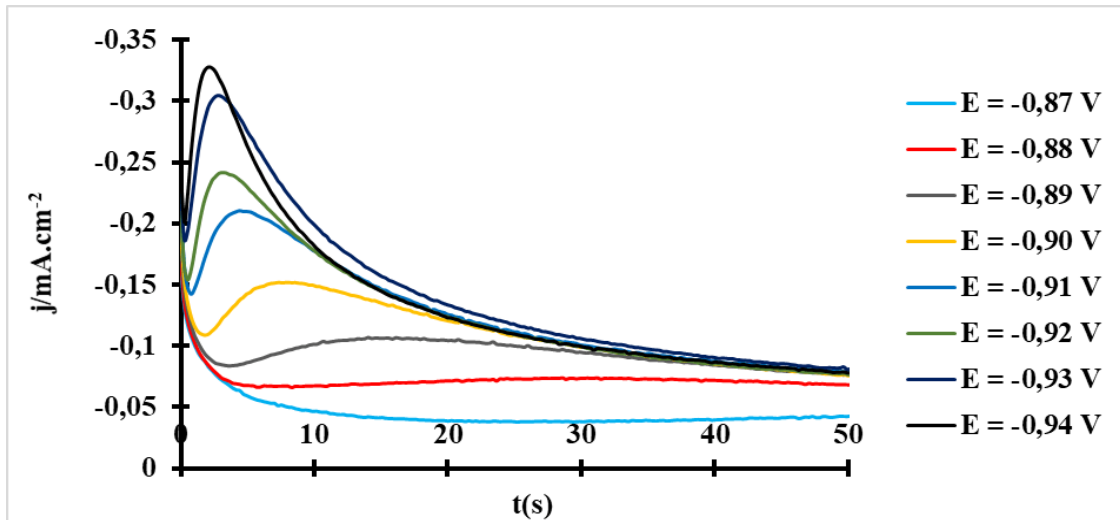
où  $j_L$  est la densité de courant limite de diffusion,  $n$  le nombre d'électrons impliqués,  $F$  la constante de Faraday,  $D$  le coefficient de diffusion,  $\omega$  la fréquence angulaire de rotation,  $\nu$  la viscosité cinématique et  $c$  la concentration du cadmium en cœur de phase. Une viscosité cinématique de  $0,35 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a été calculée à partir de la viscosité et de la densité du mélange ChCl- U à 70 °C. Puis à partir de la pente de Levich, un coefficient de diffusion égal à  $3,44 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  est obtenu.



**Figure 2 :** Voltampérogrammes hydrodynamiques du système ChCl-U + 10 mM de CdCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O sur GC à différentes vitesses de rotation,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . T = 70°C. Encart : densité de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire.

### 3.3. Etude du comportement électrochimique du cadmium dans ChCl-U par chronoampérométrie sur GC.

Des expériences potentiostatiques ont été réalisées sur GC afin mieux caractériser le processus de nucléation et croissance. La Figure 3 montre une série de courbes potentiostatiques j-t enregistrées à différents potentiels dans la région de dépôt de Cd pur en milieu de ChCl-U avec 10 mM de CdCl<sub>2</sub> à 70 °C. Tous les transitoires ont obtenu sont typique d'un phénomène de nucléation et croissance.



**Figure 3 :** Chronoampérogrammes enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de ChCl-U + 10 mM de CdCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O. T = 70°C.

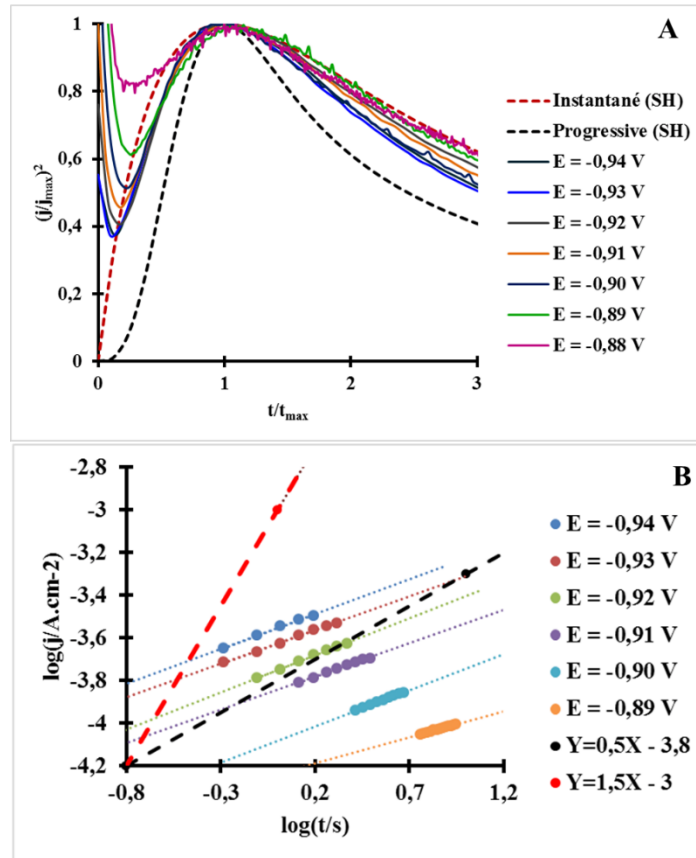
Des maxima de courant sont observés, se produisant à des temps plus courts à mesure que la surtension augmente. Tous les transitoires convergent à des temps plus longs vers un comportement limite décrit par l'équation de Cottrell.

Cette caractéristique dont l'exploitation permet de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la pente du tracé  $j$  vs  $t^{1/2}$  montre que la diffusion des espèces en milieu SEPs est lente ( $D$  de l'ordre  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), comparativement au milieu aqueux ( $D$  de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) [5,12]. Toutefois, un coefficient de diffusion moyen de  $8,49 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a été calculé pour les ions Cd(II) à 70 °C. Les valeurs de coefficients de diffusion de l'ion Cd(II) obtenues dans ce travail sont du même ordre de grandeur que celles habituellement obtenus en milieu SEP [13,14]. Par ailleurs, la viscosité élevée des SEPs pourrait être à l'origine de la diffusion lente. Nos résultats sont conformes à ceux de quelques auteurs dans la littérature. En effet, Lanzinger et al. [15] ont estimé les coefficients de diffusion de Pd(II) dans ChCl-U et des valeurs de  $3,57 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> et  $7,55 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> ont été rapportés à 75 °C et 100 °C respectivement. Les valeurs obtenues sont également proches de celles obtenues par Huang et al. [16] pour le cadmium sur électrode de tungstène (W) en milieu liquide ionique (50-50 mol %) ZnCl<sub>2</sub>-EMIC.

Une analyse plus approfondie des transitoires a été réalisée dans le cadre du traitement de Scharifker et Hills [17]. La Figure 4A présente le tracé adimensionnel des transitoires expérimentaux montrés à la Figure 3 ainsi que les courbes prédites respectivement pour le modèle classique de nucléation progressive (Equation 1) et instantanée (Equation 2) 3D avec croissance contrôlée par diffusion

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (\text{Équation 4})$$

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad (\text{Équation 5})$$



**Figure 4 :** A) Etude comparée des courbes sans dimension  $\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_{max}}\right)$  de la densité de courant des transitoires enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de  $ChCl-U + 10\text{ mM}$  de  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  aux modèles théoriques de Scharifker et Hills. B) Courbes sans dimension obtenues à partir de la partie ascendante des transitoires comparées aux droites expérimentales de coefficient directeur  $1/2$  (droite en noire) et  $3/2$  (droite en rouge).

Ces données démontrent clairement qu'un processus de nucléation instantanée se déroule à tous les potentiels de dépôt étudiés. Cela est également confirmé par la valeur de la pente des courbes  $\log(j)$  vs  $\log(t)$  des parties ascendantes des transitoires Figure 4B, qui est très proche de  $1/2$  (droite noire en trait discontinu), comme prédit pour un phénomène de nucléation instantanée.

#### 4. Conclusion

L'électrochimie du Cd a été étudiée dans le milieu  $ChCl-U$  sur électrode de carbone vitreux et de Au (poly). Les mesures voltampérométriques ont montrées que  $Cd(II)$  peut être réduit en cadmium métal ( $Cd(0)$ ) par un procédé irréversible de transfert d'électrons en une seule étape. On observe également une influence du matériau d'électrode sur les réponses électrochimiques avec une surtension plus importante sur carbone vitreux que sur Au. Le processus de réduction du cadmium implique une cinétique lente de transfert de matière par diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode de travail associé à un processus de nucléation. Ce résultat est soutenu par les mesures hydrodynamiques et chronoampérométriques. Le mécanisme de nucléation est affecté par le potentiel et du matériau d'électrode. Pour des applications industrielles où les facteurs qualité de dépôt du matériau et coût du substrat sont capitales il ne sera intéressant de travailler sur GC ou le dépôt produira des nanoparticules comme l'indique la cinétique de dépôt.

## 5. Bibliographie

- [1] Sobha Jayakrishnan, A voltammetric study on the electrodeposition and dissolution of cadmium in plating solutions, *Bulletin of Electrochemistry*. 18 (2002) 19–24.
- [2] J. Gao, H. Xiong, Y. Gao, J. Zhang, H. Yang, Xiaoyan Ma, The Electrochemical Analysis of Cadmium in Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvent Electrolyte at Carbon Nanotubes Modified Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 6306 – 6314. <https://doi.org/10.20964/2016.07.36>.
- [3] J. Wang, S. Liu, Y. Mu, L. Yang, J. Yang, S. Feng, M. Shi, W. Yang, W. Fu, H. Yang, Sodium citrate complexing agent-dependent growth of n- and p-type CdTe thin films for applications in CdTe/CdS based photovoltaic devices, *Journal of Alloys and Compounds*. 748 (2018) 515–521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.226>.
- [4] M.C. dos Santos, S.A.S. Machado, Electrochemical Deposition of the First Cd Monolayer on Polycrystalline Pt and Au Electrodes. *An Upd Study, J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 9 (1998) 211–218.
- [5] T. Montiel, O. Solorza, H. Sánchez, Study of Cadmium Electrochemical Deposition in Sulfate Medium, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 1031. <https://doi.org/10.1149/1.1393309>.
- [6] T.S.N. Sankaranarayanan, *Metal Finish*. 97 (1999) 94.
- [7] Md. Mahmudul Hasan, Md. Elius Hossain, M.A. Mamun, M.Q. Ehsan, Study of redox behavior of Cd(II) and interaction of Cd(II) with proline in the aqueous medium using cyclic voltammetry, *Journal of Saudi Chemical Society*. 16 (2012) 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.06.006>.
- [8] Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- [9] Zhang, Q; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7108. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.
- [10] A.P. Abbott; G. Capper; D.L. Davies; R.K. Rasheed; V. Tambyrajah. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. *Chem. Commun* **2003**, 71–72. <https://doi.org/doi:10.1039/B210714G>.
- [11] Y. Feng, M. Gu, The electrochemical behavior of tellurium on GCE in sol and solutions, *Electrochimica Acta*. 90 (2013) 416–420. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.067>.
- [12] Fousseni Soma, Quentin Rayée, Moussa Bougouma, Christophe Baustert, Claudine Buess-Herman, Thomas Doneux, Palladium electrochemistry in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes, *Electrochimica Acta*. 345 (2020) 136165. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136165>.
- [13] Q. Rayée, T. Doneux, C. Buess-Herman, Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes, *Electrochimica Acta*. 237 (2017) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.182>.
- [14] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, and T. Lampke, “Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits,” *Trans. IMF*, vol. 91, no. 3, pp. 133–140, 2013.
- [15] J.F. Huang, I.W. Sun, Electrochemical Study of Cadmium in Acidic Zinc Chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E348–E355. <https://doi.org/10.1149/1.1500347>.
- [16] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879–889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).

# Etude de la performance de deux matières premières argileuses du Burkina Faso pour l'élimination du cyanure en solutions aqueuses

Raymond KABORE<sup>1</sup>, Yacouba SANOU<sup>\*1</sup>, Rasmane TIENDREBEOGO<sup>1</sup>, Samuel PARE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Environnementale et Bio-organique, Département de Chimie, Université Joseph KI-ZERBO, 03BP7021 Ouagadougou 03 Burkina Faso.

Auteur correspondant : [prospervacson@gmail.com](mailto:prospervacson@gmail.com)

## Résumé

Au Burkina Faso, d'importantes quantités de cyanure sont rejetées dans l'environnement après les processus de récupération de l'or et entraînant la pollution des ressources en eaux dans certaines zones. Le cyanure est toxique pour tous les êtres vivants. L'élimination du cyanure des eaux par adsorption en batch avec des argiles locales a fait l'objet de ce travail. Les expériences ont été réalisées avec des solutions synthétiques de cyanure en suivant les paramètres tels que la concentration initiale, la concentration massique des argiles, le pH initial de la solution, le temps de contact. Les résultats ont montré que l'équilibre est atteint au bout de 2 heures pour Koro et 3 heures pour Kaya. Les performances des deux argiles ont diminué de 75 à 55% entre pH 6,7 et 11,5. La capacité d'adsorption passe de 2,01 mg/g à 32,42 mg (CN<sup>-</sup>)/g entre 8 et 233 mg/L de cyanure initiale. En perspectives, les performances des argiles pourraient être améliorées par dopage avec du fer, du cuivre ou à l'aide de composés organiques.

Mots clés : Adsorption, argile, cyanure, effluents miniers.

## 1. Introduction

Les cyanures sont des composés ubiquistes présents dans la nature, Les cyanures sont des composés ubiquistes présents dans l'environnement sous diverses formes ; cyanure libre (HCN ; CN<sup>-</sup>), cyanure wad et cyanure total [1]. Le cyanure n'est généralement pas présent dans les eaux naturelles, bien qu'il soit produit naturellement dans l'environnement par diverses bactéries, algues, champignons et de nombreuses espèces de plantes (manioc, sorgo). Sa présence dans l'eau indique une contamination industrielle. Bien que sources industrielles soient soumises aux prétraitements, le cyanure peut encore se trouver dans les effluents. Il peut être présent sous forme libre ou faire partie de complexes forts ou faibles avec d'autres espèces [2]. Plusieurs procédés industriels modernes produisent des déchets contenant du cyanure, y compris le placage des métaux, le durcissement des boîtiers de l'acier et le raffinage des minerais d'or et d'argent [3]. Au Burkina Faso, d'importantes quantités de cyanure sont rejetées dans la nature après les processus de récupération de l'or entraînant une pollution des eaux dans certaines zones aurifères [4]. Sur le site de Zougnazagmiline, des concentrations en cyanure total allant de 0 à 65 mg. L<sup>-1</sup> et de 3 à 1,06 x 10<sup>3</sup> mg. L<sup>-1</sup> sont respectivement trouver dans l'eau de surface et souterraine [4]. Le cyanure est toxique pour tous les êtres vivants [5, 6]. Les voies d'entrée du cyanure dans l'organisme sont le plus souvent ; l'inhalation, le contact cutané et, par voie orale à travers l'eau de boisson et aliments contaminés. Le cyanure libre a une toxicité aiguë élevée en raison de sa capacité à se fixer au fer des hémoglobines. La dose létale pour le cyanure d'hydrogène est 100 mg.kg<sup>-1</sup> par contact cutané et de 0,5-1,0 mg/L par voie orale [7 ; 8]. Les eaux usées contenant de trace de cyanure

libre doivent être traitées avant de les rejeter dans l'environnement. Le traitement des eaux cyanurées est critique à cause de sa toxicité. Les processus de traitement du cyanure sont classés selon deux groupes : les processus destructifs basés sur la conversion du cyanure en d'autres composés moins toxiques. Ils comprennent les traitements catalytiques, électrolytiques, chimiques, photolytiques et biologiques. Les processus de récupération, ils consistent à concentrer et à récupérer les molécules de cyanure sans leurs dénaturées. Ils comprennent les méthodes physiques (filtration, complexation) et adsorption sur un adsorbant. L'adsorption est la méthode la plus utilisées du fait de son efficacité, de sa simplicité de mise en application et de la variabilité des adsorbants [9 ;10]. Le cyanure libre et les complexes de cyanure sont adsorbés sur des composés organiques et inorganiques tels que les oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse, certains types d'argiles, feldspaths et de carbone organique [11]. Les sols argileux sont en abondance dans plusieurs localités du Burkina Faso. L'objectif de ce travail est d'évaluer la performance de deux argiles locales sur le traitement des eaux cyanurées par adsorption en mode statique.

## **2. Matériel et méthodes**

### **2.1. Produits utilisés pour la préparation des solutions**

Le cyanure de sodium (NaCN) de grade analytique est utilisé pour la préparation des différentes solutions avec de l'eau distillée. Une solution de 1M de NaOH et 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont utilisées pour ajuster le pH. La chloramine tri hydratées (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClNNaO<sub>2</sub>S, 3H<sub>2</sub>O), l'acide 1,3-diméthylbarbiturique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'acide iso nicotinique (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) sont utilisés pour l'analyse colorimétrique du cyanure dans les effluents et influents. La solution standard de cyanure (1000 mg/L) est utilisée pour la préparation des étalons.

### **2.2. Echantillonnage et traitements des argiles**

L'argile est prélevée dans la carrière à ciel ouvert du site argileux de Koro, de coordonnées géographiques 11,15° latitude nord et 04,18° longitude ouest, située à 15 km de Bobo Dioulasso dans la région des Hauts-Bassins. L'argile Kaya est prélevée à Roumbila, de coordonnées géographiques N 13,07887° ; W000, 7842° situé à 36 km de Kaya chef-lieu de la région du centre Nord. Les argiles sont prélevées à au moins 30 cm de la surface afin d'éviter les contaminations surfaciques. Les argiles prélevées sont lavées à l'eau distillée pour éliminer les déchets, puis séchée à 105°C pendant 24H. Dans un béccher, on ajoute à quelques grammes d'argile finement broyée de l'eau distillée, puis on agite et on laisse reposer. Après quelques minutes, les fractions lourdes et/ou grossières sont séparées par décantation. Les argiles restent en suspension dans le liquide et peuvent être prélevées à l'aide d'une pipette. Elles sont récupérées, séchées et broyées finement pour l'emploi

### **2.3. Méthodes d'élimination du cyanure**

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules ou des atomes d'un fluide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Pendant ce phénomène, les composés dissous dans

le fluide sont transportés par diffusion vers le matériau poreux et sont adsorbés à sa surface. Nos testes d'adsorption ont été réalisé suivant le modèle d'écrit dans [12], ils consistent à introduire 50 mL de solutions synthétiques ou réelles dans des erlenmeyers de 100 ml contenant une masse connue d'argile, puis agiter à des temps bien déterminés. Après agitation, le mélange est centrifugé à 300 rpm pendant 30 mn et filtré à l'aide de filtre Wattman 0,45µm pour évaluer la teneur résiduelle en cyanure libre. La quantité de cyanure éliminée par les argiles est calculée en utilisant la formule (1) :

$$Q_e = (C^0 - W C_e) * V \quad (1)$$

Qe la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g

Co la concentration initiale mg/L de CN<sup>-</sup> ;

Ce concentration à l'équilibre mg/L

W est la masse de l'adsorbant en g

Le taux d'élimination du cyanure est calculé en utilisant la formule (2) :

$$R\% = \frac{C^0 - C_e}{C^0} * 100 \quad (2)$$

#### **2.4. Les paramètres opératoires**

Pour évaluer l'impact de la concentration initiale, des solutions de 8 mg/L à 233 mg/l de CN<sup>-</sup> sont préparées et tester sur 0,2g d'argile durant 3H à pH initiale égale à 11,02. La concentration massique de l'adsorbant joue un rôle important dans l'efficacité du traitement par adsorption. Son évaluation permet d'optimiser la dose efficace pour un traitement rationnel. L'évaluation de la dose optimum à consister à faire varier la concentration massique des argiles de 4 à 30 g/L à pH 11. A 25°C, à pH 9,2, la figure 1 montre que 50% du cyanure libre présent dans l'eau est sous forme d'acide cyanhydrique (HCN), composé très soluble dans l'eau et facilement volatile. Sa volatilité dépend certes du pH de la solution mais de la surface en contact avec l'air ainsi que de la température. Pour évaluer l'impact de la température sur la performance des argiles dans l'élimination du cyanure, des tests ont été effectués à température constante et égale à 20, 30 et 40° en maintenant les autres paramètres constants.

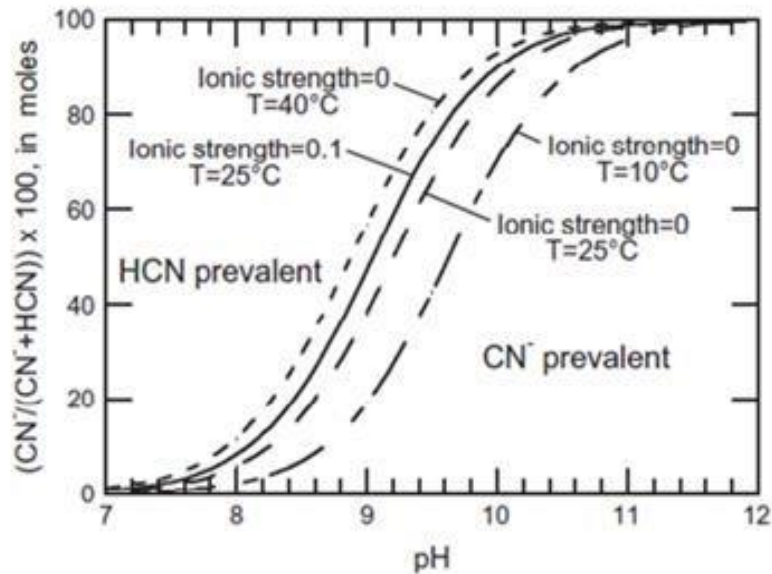


Figure 1. Distribution de HCN et CN<sup>-</sup> dans une solution aqueuse [13]

### 2.5. Analyse du cyanure

Le cyanure résiduel est analysé par colorimétrie selon le protocole d'écrit [14]. Une solution de **Chloramine -T** à 10 g/L réagit à pH inférieur à 8 avec HCN en libérant de chlorure de cyanogène (ClCN). Le chlorure de cyanogène réagit avec l'acide 1,3-diméthylbarbiturique en présence de l'acide 4-pyridinecarboxylique en donnant un complexe rouge qui vire au bleu au bout de 20 mn.

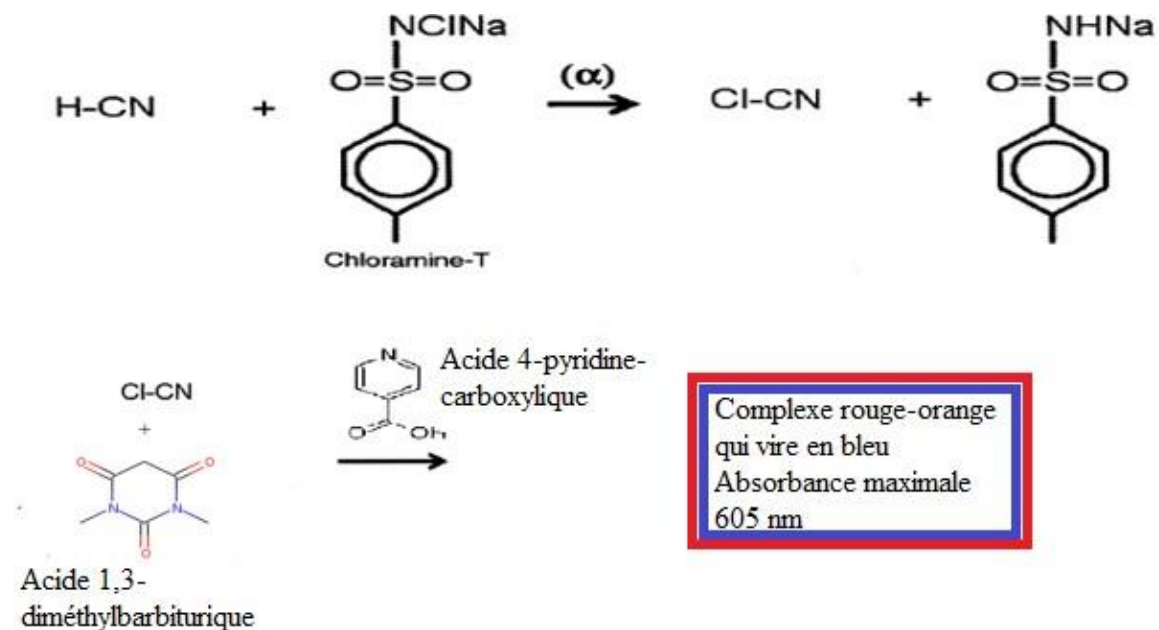


Figure 2 ; Etape de formation du complexe dans l'analyse colorimétrique du cyanure.

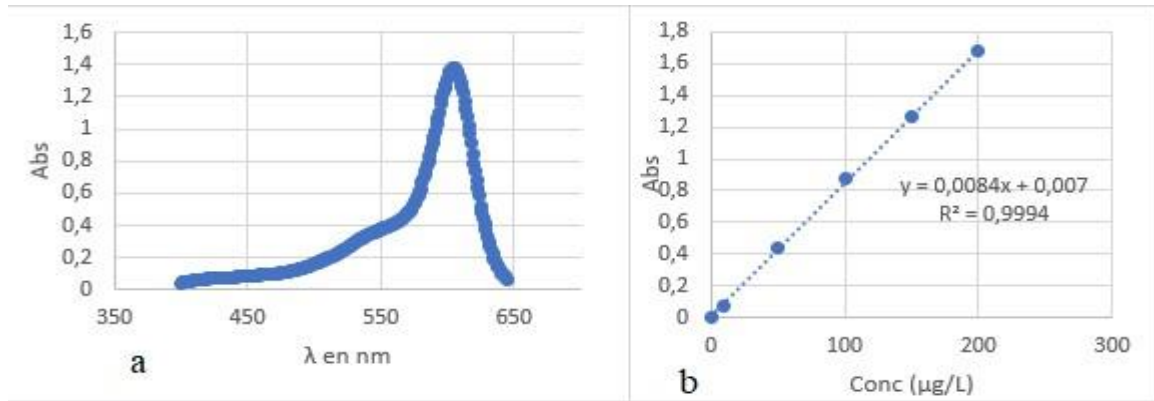
## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Analyse du cyanure

Les résultats de l'analyse sont en accord avec les résultats de [14], la longueur d'onde caractéristique est de 605 nm, les temps optimums de lecture est de 20 mn  $\pm$  5 mn. La valeur du coefficient de



corrélation  $R^2$  très proche de 1 montre un très bon alignement des points suivant les concentrations et garantie un bon résultat dans la plage de calibration. La limite inférieure de détection est de  $2\mu\text{g/L}$  ce qui permet de détecter les débuts de pollution, l’OMS recommande une concentration maximale admissible de  $70\mu\text{g/L}$  dans l’eau potable.



### 3.2. Effet de la dose d'adsorbant

La capacité d'élimination du cyanure par gramme diminue quand la concentration massique des argiles augmente. Elle diminue de 7,8 à 1,6 mg/g pour l'argile Koro et de 7,7 à 1,8 mg/g pour Kaya lorsque la concentration massique de chaque argile passe de 6 à 30 g/L. Cependant l'efficacité du traitement augmente lorsque la masse augmente atteignant 86% à 20 g/L pour Koro et 78% à 15g/L pour Kaya.

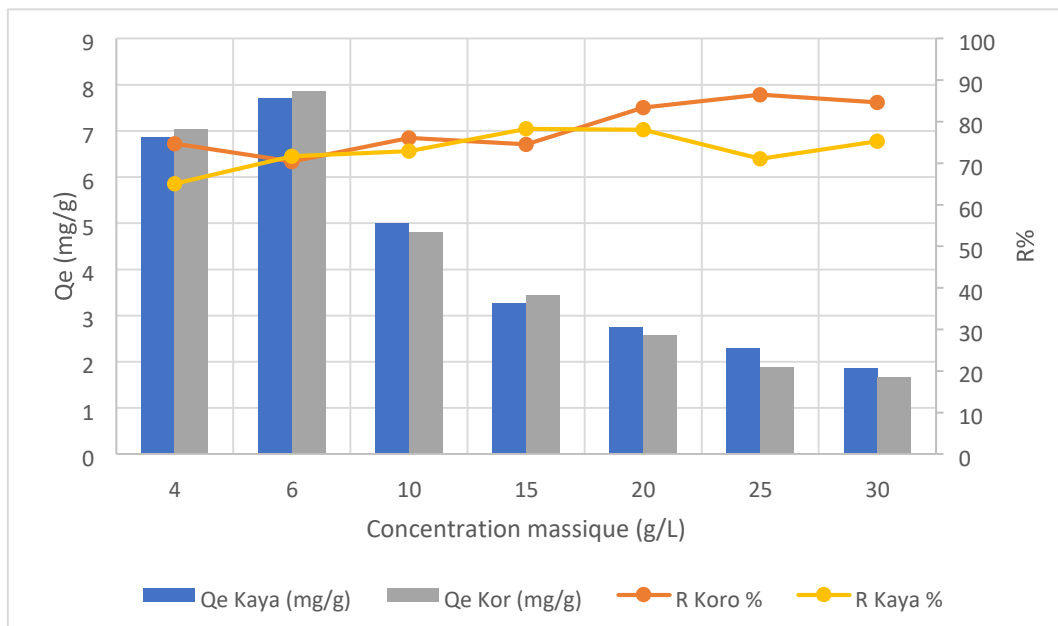


Figure 2 Evaluation de la capacité d'adsorption du cyanure en fonction de la dose des argiles.

### 3.3. Effet de la concentration

La capacité d'adsorption augmente avec la concentration. La figure 3 montre que la capacité d'adsorption passe de 2 mg/g à 32 mg/g pour les deux argiles lorsque la concentration augmente de 8,1 mg/L à 233 mg/L. L'augmentation de la capacité d'élimination avec la concentration serait due à un affaiblissement du pouvoir répulsive des éléments en surface des argiles favorisant l'accès à tous les

sites disponibles. A partir de 186,8 mg/L, la capacité d'adsorption stagne autour de 32,4 mg/g pour Koro et 31,6 pour Kaya montrant qu'au-delà, ces argiles ne sont plus efficaces pour le traitement. L'adsorption est une technique efficace pour le traitement des polluants en trace.

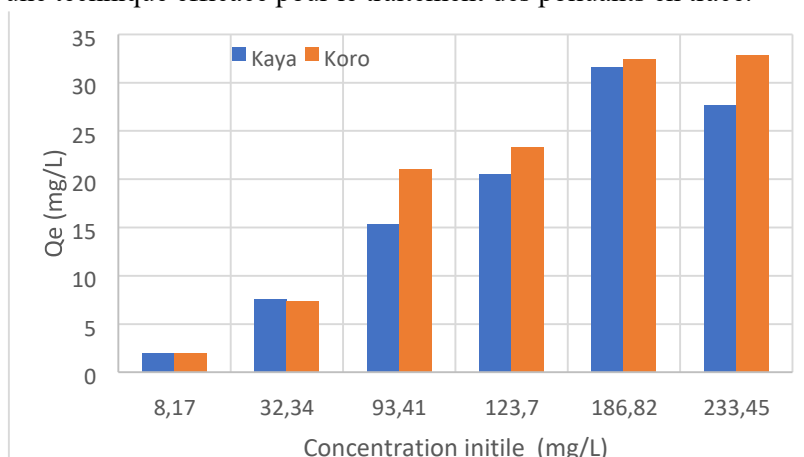


Figure 3. Evaluation de la capacité d'élimination du cyanure en fonction de la concentration initiale

### 3.4. Effet du pH initial de la solution

Le pH affecte considérablement sur l'élimination du cyanure par les argiles. La capacité d'adsorption diminue 9,65 mg/g à 6,98 mg/g et de 8,5 mg/g à 4,7 mg/g respectivement pour l'argile Koro et Kaya, lorsque le pH augmente de 6,7 à 11,5. La teneur du cyanure diminue sensiblement à partir de pH 9 ce qui correspond à la zone où le cyanure est majoritairement sous forme CN<sup>-</sup>, la surface des argiles aussi globalement négative. Les répulsions sont donc de plus en plus grandes conduisant à une élimination de moins en moins grande. Au pH < 9, HCN est majoritaire favorisant soit la volatilisation, soit la complexation avec les métaux ou la formation des liaisons à la surface des argiles avec des éléments comme le carbone organique. La formation des Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> et Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> est favorisée lorsque le pH est compris entre 8 et 10 [15].

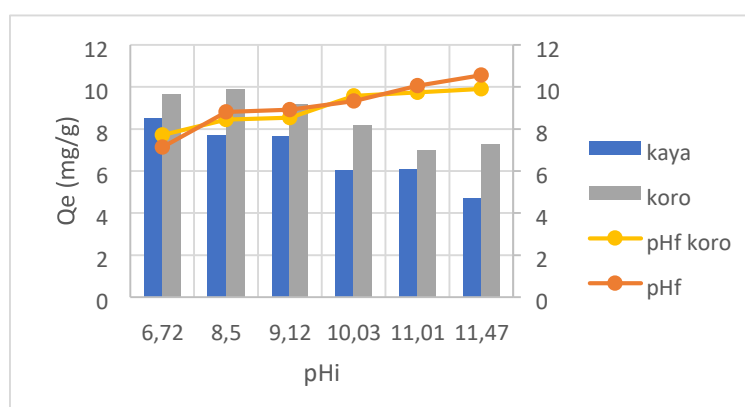


Figure 4 : Impact du pH sur l'élimination du cyanure

### 3.5. Effet de la température

L'augmentation de la température entraîne une légère diminution de la quantité du cyanure éliminée.

L'adsorption est un phénomène exothermique : la capacité d'adsorption augmente avec la baisse de la température. Les quantités maximales éliminées sont invariables, ce qui constitue un avantage car jusqu'à 40°C, les argiles empêchent la volatilisation du cyanure. Le cyanure est soit fixé à la surface par des liaisons faibles du relargage ou emprisonné dans les pores des argiles. Le temps optimal de traitement est de 2H pour Koro et 3H pour Kaya à 30°C.

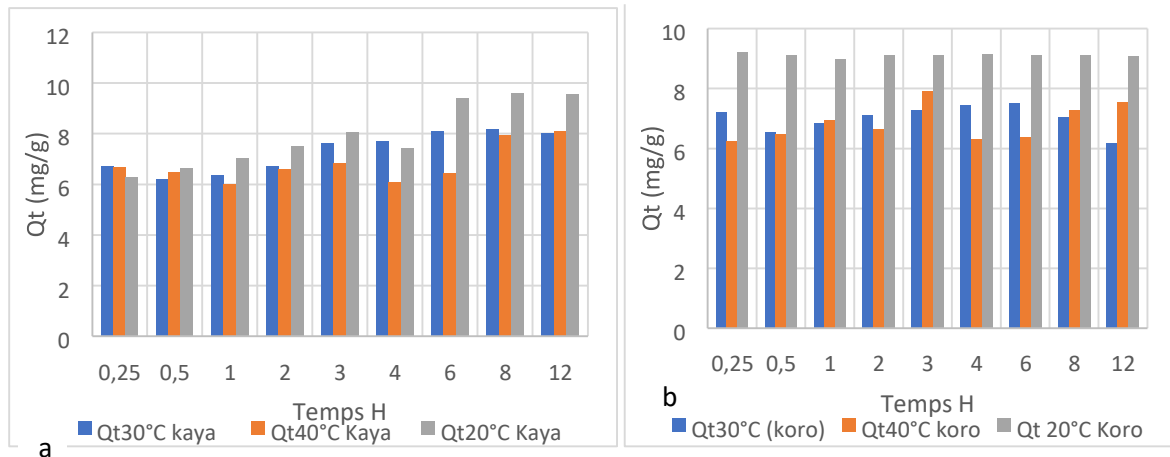


Figure 5. Impacte de la température sur l'élimination du cyanure par : a) argile Koro b) argile Kaya

#### 4. Conclusion et perspectives

L'évaluation de la performance des argiles donne des résultats encourageants, l'argile de Koro présente la meilleure performance avec une capacité d'adsorption évaluée à 32,8 mg/g et 31,5 mg/g pour Kaya. Le temps de contact nécessaire est de 2H pour Koro et de 3H pour Kaya. Les argiles empêchent le déplacement du cyanure ce qui permettra d'éviter la contamination des ressources en eau et les aliments à travers la contamination des sols cultivables. La performance des argiles dans l'élimination du cyanure pourrait être améliorée par un dopage au fer, cuivre, manganèse et des composés riches en carbone organique.

#### REFERENCES

- [1] INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Cyanures, DRC-11-118962-11076A, 81 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- [2] Elysee B. Nsimba, Hlanganani Tutu, Ewa M. Cukrowska, Isabel M. Weiersbye Characterization of cyanide in gold-mine tailings of the Witwatersrand. School of Chemistry and School of Animal, Plant and Environmental Sciences University of the Witwatersrand, P. Bag X3, WITS 2050, South Africa
- [3] Joseph KETCHA MBADCAM, Horace MANGA NGOMO, Constant TCHEKA, Abdoul NTIECHE RAHMAN, Hermann Sandry DJOYO, and Daouda KOUOTOU Batch Equilibrium Adsorption of Cyanides from Aqueous Solution onto Copper- and Nickel-Impregnated Powder Activated Carbon and Clay JOURNAL OF ENVIRONMENTAL PROTECTION SCIENCE (2009), Vol. 3, pp. 53 – 57.

- [4] Lovasoa C. R (2017), Pollution environnementale par le cyanure et potentialités de la bioremédiation dans des zones d'extraction aurifère en Afrique Subsaharienne : Cas du Burkina Faso Thèse de l'Institut International d'Ingénierie de l'eau et de l'Environnement, pp223
- [5] Nancy E. B, Alexander B. J. Sara H, Julia G, Jordan B, Hannah N and Andrew L. R On the half-life of thiocyanate in the plasma of the marine fish *Amphiprion ocellaris*: Implications for cyanide detection DOI 10.7717/peerj.6644
- [6] Neil S. S, Barbara D. B, Thomas D. G, Susan D. C and Gay G (1996) Chemistry, Toxicology and Human Health Risk of Cyanide Compounds in Soils at Former Manufactured Gas Plant Sites Regulatory Toxicology and Pharmacology 23, 106-116.
- [ 8] NEIL S. SHIFRIN,1 BARBARA D. BECK, THOMAS D. GAUTHIER,SUSAN D. CHAPNICK, AND GAY GOODMAN Chemistry, Toxicology, and Human Health Risk of Cyanide Compounds in Soils at Former Manufactured Gas Plant Sites REGULATORY TOXICOLOGY AND PHARMACOLOGY 23, 106–116 (1996)
- [9] Review: Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. Biotechnology Advances 21 (2003) 501 – 511
- [10] Joseph KETCHA MBADCAM, Horace MANGA NGOMO, Constant TCHEKA, Abdoul NTIECHE RAHMAN, Hermann Sandry DJOYO, and Daouda KOUOTOU Batch Equilibrium Adsorption of Cyanides from Aqueous Solution onto Copper- and Nickel-Impregnated Powder Activated Carbon and Clay JOURNAL OF ENVIRONMENTAL PROTECTION SCIENCE (2009), Vol. 3, pp. 53 – 57
- [11] Nural Kuyucak a, Ata Akcil b, Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. Minerals Engineering 50-51 (2013) 13–29
- [12] Sanou Y. (2017). Etude des performances des charbons actifs, du granulé d'hydroxyde ferrique et de la latérite pour l'élimination de la demande chimique en oxygène, du calcium et de l'arsenic des eaux. Thèse de doctorat unique, Université Ouaga I Pr Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso, pp.96-114.
- [13] Johnson CA. 2015. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. Applied Geochemistry 57: 194-205
- [14] Shigeru Nagashima & Takejiro Ozawa (1981) Spectrophotometric Determination of Cyanide with Isonicotinic Acid and Barbituric Acid, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 10:2, 99-106  
To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318108071535>
- [15].M . D. Adams (1992) The removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous sulphate J. S. Afr. Inst. Min. Metal., vol. 92, no. 1. Jan. 1992. pp. 17-25

# Valorisation du baume de coque de noix de cajou pour la production biocarburant

Adama COULIBALY <sup>a\*</sup>; Mohamed K. SAKO<sup>a</sup>; Doudjo SORO<sup>a</sup>;

<sup>a</sup>Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèse de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (Yamoussoukro)

\*[adamskcool@gmail.com](mailto:adamskcool@gmail.com)

## Résumé

La valorisation du CNSL (*cashew nut shell liquid*), sous-produit de la filière anacarde, pourrait être une solution pour améliorer l'accès à l'énergie en Afrique subsaharienne. Ce travail a eu pour objectif d'étudier la valorisation du CNSL pour son utilisation dans un groupe électrogène en mélange avec du gazole. Dans cette optique, le CNSL a dans un premier temps été purifié par filtration à 25 µm après une solubilisation dans un solvant organique, éliminé par la suite par évaporation. Le CNSL purifié à l'éthanol a présenté les caractéristiques physicochimiques les plus intéressantes pour la suite des expérimentations. Des mélanges contenant 10% à 60% (vol.) de CNSL purifié dans du gazole ont ensuite été réalisés et caractérisés en termes de PCI, teneur en eau, acidité, densité et viscosité. Enfin, des essais de combustion en moteur diesel de ces mélanges ont été réalisés et l'influence de la teneur en CNSL purifié sur le comportement en combustion du mélange a été étudiée. Les observations de la tête de piston et la soupape après 10 heures de fonctionnement révèlent un début d'encrassement mais qui reste comparable avec celui observé pour le gazole pur. Ces premiers résultats très prometteurs montrent que l'utilisation du CNSL comme carburant jusqu'à 60% dans un moteur diesel stationnaire n'est pas impossible et des efforts sont encore nécessaires pour améliorer la technique de purification.

## I. Introduction

Concilier la pratique et la théorie constitue une partie essentielle de la formation au 2iE (Institut International d'Ingénierie en Eau et en Environnement). En effet, l'institut dispose des centres d'application en son sein. Parmi ces centres, nous avons les différents Laboratoires dont le (Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant). Dans le cadre de notre formation à 2iE, nous avons été formés dans maintes disciplines. Parmi ces disciplines, il y a des disciplines de gestion et de valorisation de déchets et entrepreneuriat. Fort de cette formation, nous sommes porteur d'un jeune projet dénommé Future Oil. Cette jeune entreprise ambitionne de valoriser les déchets de la filière d'anacarde en Afrique subsaharienne. La filière d'anacarde est une filière agricole. La jeune entreprise Future Oil transformera notamment la coque d'anacarde qui est l'ultime déchet de la filière pour produire de l'énergie. Ces énergies sont ; un combustible solide et une substance liquide susceptible d'être utilisée dans les moteurs stationnaires. C'est dans le but de maîtriser la technologie de production de ce biocarburant, que notre institut soucieux de notre avenir, nous a proposé le thème de notre mémoire de fin d'étude. En effet, notre thème s'intitule comme suit : Valorisation de déchet : traitement de baume de cajou ou CNSL extrait de la coque pour une utilisation carburant dans les moteurs stationnaires et groupes électrogènes. Toutefois, le but est de valoriser la coque d'anacarde qui est un déchet.

## II. Matériels et méthodes

### A. Matériels et méthodes de production

#### 1. Matériels

Le CNSL a été obtenu au près d'une entreprise sise dans la région de Bobo-Dioulasso et spécialisée dans la transformation de noix de cajou (ANATRANS). En effet ANATRANS, entreprise spécialisée dans la production de l'amande a jusque-là rejeté ces coques dans l'environnement. Cela constitue une source de pollution majeure pour l'environnement et risque d'incendie pour l'entreprise. C'est elle qui nous a livré les CNSL qui ont servi aux différentes analyses que nous avons effectuées.

## Origine du CNSL

Le CNSL utilisé pour les manipulations est obtenu par pressage mécanique à chaud (environ 200°C) et cette extraction est faite actuellement par ANATRANS.

Les solvants nous ont été livrés par la technopole dans le cadre de ce stage. Quant aux matériels de manipulation et les autres consommables, nous avons bénéficié de notre Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB)

## 2. Méthode

### a. Caractéristiques physicochimiques

#### ➤ La teneur en eau

La détermination de la teneur en eau (dénommée également détermination de l'humidité) est l'une des analyses effectuées le plus fréquemment dans les laboratoires du monde entier. Ceci n'est cependant pas étonnant, car la teneur en eau dans de nombreux produits a une influence déterminante sur leur qualité, la possibilité de traitement, leur conservation et stabilité. Le titrage Karl Fischer s'est imposé comme méthode de référence généralement valable. Elle dispose des caractéristiques suivantes:



Figure 26: Karl Fisher

- Spécificité et fidélité élevée
- Gamme très large de concentrations analysables, allant de la ppm jusqu'à 100%
- Durée de détermination courte.

On différencie deux procédures de titrage Karl Fischer: la volumétrie et la coulométrie dans le cadre de notre étude, nous avons eu à utiliser la coulométrie afin d'avoir des valeurs plus précises.

#### ➤ Indice d'acide ( $I_a$ )

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

L'huile dégradée contient de plus en plus d'acides libres ce qui fait croître son indice d'acide. La mesure de cette acidité libre est un moyen pour déterminer son altération. Cette mesure permet d'évaluer par exemple le vieillissement d'une peinture sur toile. Dans le cas du CNSL qui, à l'origine, est constitué majoritairement d'acide, l'indice d'acide permet de déterminer la quantité d'acide non neutralisée lors de l'extraction par l'effet de chaleur et/ou de son état de dégradation.

La manipulation consiste à déterminer l'indice d'acide du CNSL par titrage acido-basique d'une quantité connue (masse) du CNSL dissoute dans 40 ml du mélange 50/50 de l'éthanol/oxyde diéthylique, en présence de phénolphaléine.

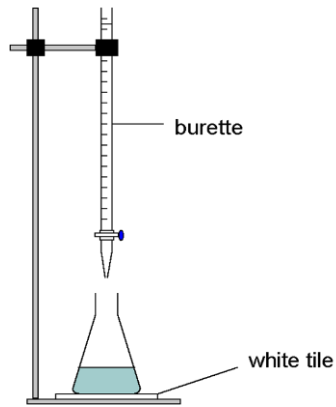


Figure 27: Schéma d'un Titremètre

### ➤ Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

Le pouvoir calorifique inférieur PCI est la quantité d'énergie théorique contenue dans un combustible. Le «PCI» désigne la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de masse du produit (1kg) dans les conditions standardisées, l'eau formée étant évacuée sous forme de vapeur. Plus le PCI est élevé, plus le produit donne de l'énergie.

### Principe et théorie

Le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant une quantité d'échantillon connu dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression et est calculé à partir de la variation de la température observée durant la combustion de l'échantillon

### Appareillage

Système de combustion incluant

- bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml;
- manomètre et détendeur avec un adaptateur pour la bombe;
- support pour la bombe;
- boîte de mise à feu;
- bain d'eau;
- gaz : oxygène;
- réservoir ovale d'une capacité de 2 litres;
- thermocouple ou thermomètre pouvant lire des variations de températures de 0,02 °C;
- pince adaptée pour tenir la bombe.

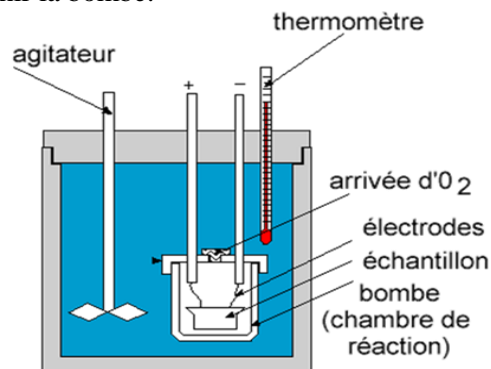


Figure 28: Schéma d'un calorimètre

*Balance analytique avec une sensibilité de 0,1 mg.*

➤ **La viscosité**

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière.

La viscosité des huiles diminue quand la température augmente et doit donc être mesurée à une température donnée. Dans notre cas, nous avons considéré la température 40 °C.



*Figure 29: Viscosimètre à bille*

➤ **Masse volumique**

Mesure de la masse d'un volume connu de corps gras liquide contenu dans un pycnomètre préalablement étalonné. La détermination est effectuée soit sur des échantillons à température ambiante, soit sur des échantillons préalablement tempérés à environ 15°C. Cette méthode, (selon le protocole REF : MO 012 du LBEB), s'applique au corps gras qui ne donne pas de cristaux à la température de la détermination. Le CNSL (corps gras) ne donne pas de cristaux à 15°C. Nous avons donc adopté cette méthode pour la détermination de sa masse volumique et ce, à 15°C.

La masse volumique que nous nommons ici  $\rho$  et exprimée en g/ml, g/cm<sup>3</sup>, kg/L ou kg/m<sup>3</sup> définie par le quotient de la masse de CNSL sur son volume qui est le volume du pycnomètre qui a servi à l'expérience:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{\text{volume}} = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Où :

$m_0$  : masse de l'ensemble pycnomètre vide, thermomètre et bouchon, en g

$m_1$  : masse de l'ensemble pycnomètre rempli d'échantillon, thermomètre et bouchon, en g

v : volume du pycnomètre en ml.



Toutefois, nos résultats seront avec quatre décimales.



Figure 30: Pycnomètre

### ➤ Analyse Thermogravimétrique : ATG

La thermogravimétrie, ou analyse thermique pondérale, (en abrégé A.T.P.) est une technique analytique de mesure continue de la variation de masse d'une substance soumise à une loi de chauffe donnée. Elle permet l'étude des réactions chimiques se produisant en fonction de la température, soit au sein de la substance, soit entre la substance et le milieu gazeux environnant.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil Setsys Evolution 16 de marque Setaram. Il est équipé d'une microbalance électronique dont la portée permet de mesurer des pertes de masses pouvant atteindre au maximum 400 mg avec une incertitude de 0,4 µg. Pour certaines expériences, une ligne de prélèvement des gaz reliée à un analyseur de gaz Micro-GC (Varian CP490) a été installée à la sortie de l'analyseur thermogravimétrique dans le but d'analyser la composition des gaz incondensables formés au cours des réactions étudiées. Toutes les analyses ont été réalisées en mode non isotherme. Les réactions étudiées par ATG sont la pyrolyse des différentes formes de CNSL et des sédiments.

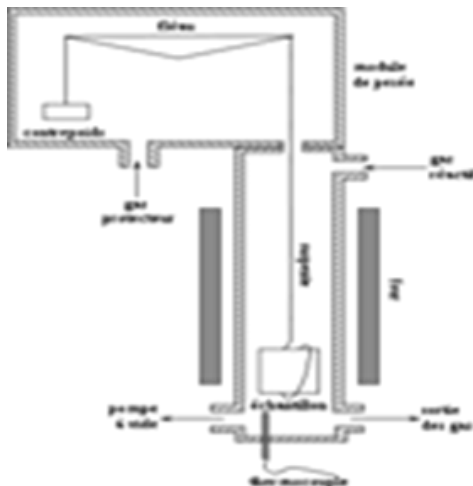


Figure 31: Schéma d'un analyseur thermogravimétrique



Figure 32: Analyseur thermogravimétrique

#### a. Purification du CNSL

La purification du CNSL consiste à une série de manipulations visant à éliminer certaines caractéristiques indésirables pour l'utilisation comme carburant dans le moteur diesel.

### ➤ Solubilisation du CNSL dans un solvant organique

Elle consiste à mélanger, sous la hotte, le CNSL avec un solvant organique dans un erlenmeyer ou un bécher, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure et puis laisser décanter pendant une heure. Les particules insolubles dans le solvant forment des flocons et décantent au fond du récipient (erlenmeyer, ou bécher).

### ➤ La filtration

Une fois la décantation terminée, la partie supérieure constituée du solvant et de la fraction du CNSL soluble dans le solvant, est filtrée à l'aide d'un filtre à poche de porosité 25 $\mu$ m (filtre proposé par les encadreurs du laboratoire à défaut d'un filtre de porosité 5 $\mu$ m). Les particules de diamètre supérieur à la maille du filtre constituent le gâteau sur la paroi du filtre et le filtrat est récupéré dans un ballon à fond rond.



*Figure 33: Filtre à poche 25 $\mu$*

### ➤ Evaporation du solvant

La filtration terminée, nous récupérons le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavapor). L'évaporation se poursuit jusqu'à la constance de la masse de l'ensemble ballon-CNSL. En effet cette constance caractérise l'évaporation complète du solvant. La solution contenue dans le ballon après cette évaporation (la fraction de CNSL miscible dans le solvant) est récupérée et soumise aux analyses spécifiques au biocarburant. En effet, **L'évaporateur rotatif** (ou rotavapor) qui est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement des solvants, dans le but de concentrer partiellement une solution ou pour concentrer à sec (on enlève tout le solvant) une solution ou une suspension, est l'appareil qui a servi à la récupération de nos solvants. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation sous vide (partiel). La solution est mise en rotation pour éviter des bulles d'ébullition trop grosses ou mousseuses ainsi que pour augmenter la surface en contact avec l'air. Ensuite, la pression est diminuée grâce, généralement, à une trompe à eau et la solution est chauffée en fonction du solvant à éliminer- pour compenser le caractère endothermique de la réaction.

L'évaporateur rotatif est typiquement un appareil de laboratoire.

Il est constitué de différentes parties :

- Un bain-marie d'eau afin de chauffer la solution à concentrer

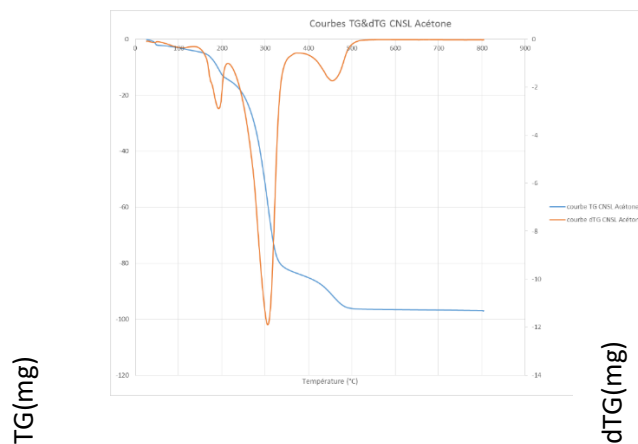
- Un ballon dont la forme est adapté.
- Un réfrigérant qui condense les gaz
- Un ballon réceptacle dans lequel les gaz condensés sont recueillis.
- Un dispositif qui fait tourner le ballon suivant son axe de symétrie afin de permettre une homogénéisation du milieu et une évaporation tranquille.



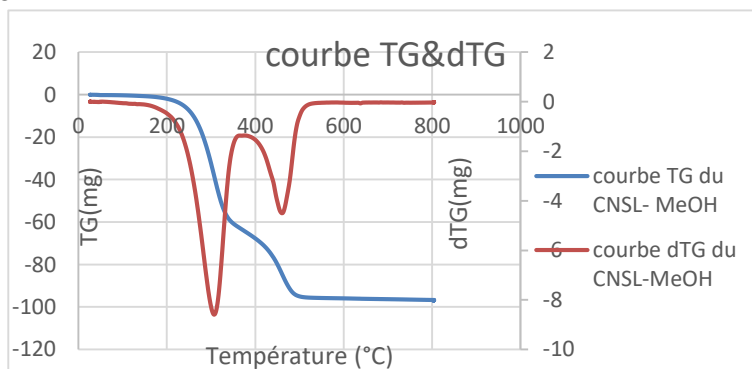
Figure 34: Evaporateur rotatif

## I. Résultats et discussion

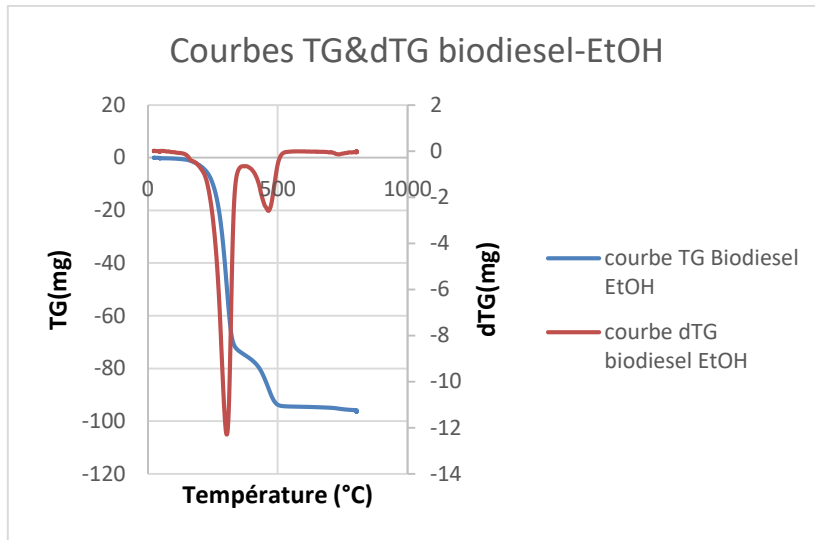
Thermogramme du CNSL traité à l'Acétone



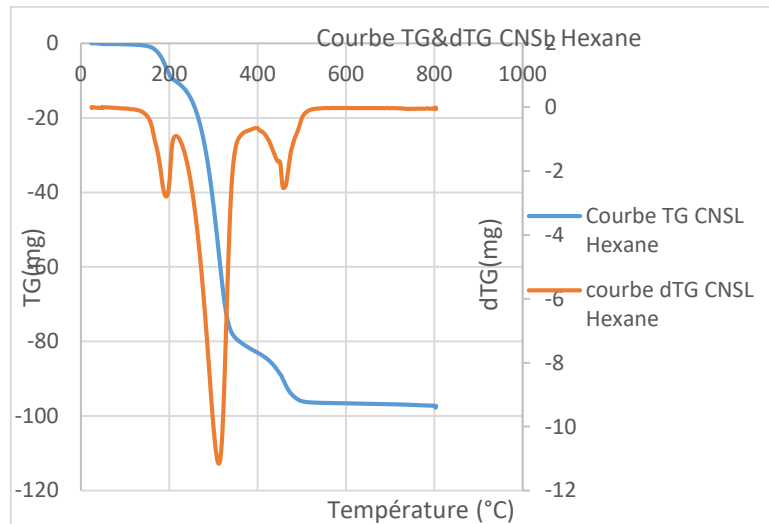
Thermogramme de CNSL traité au méthanol



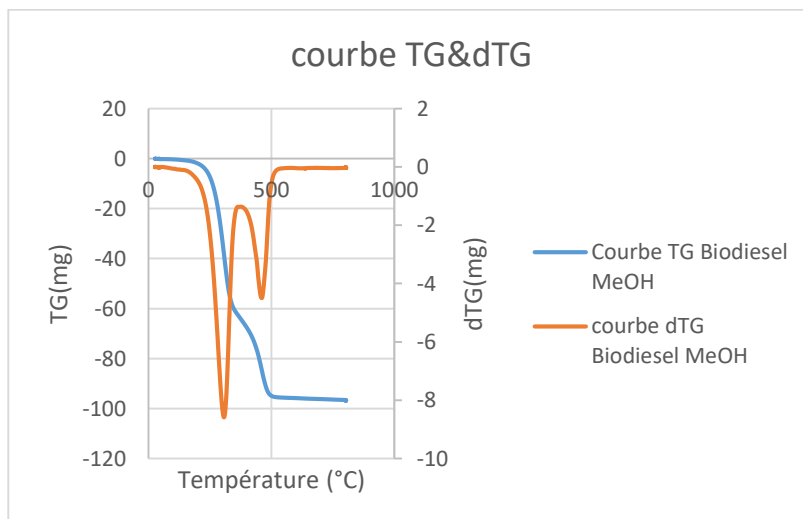
Thermogramme de CNSL traité par estérification à l'éthanol



Thermogramme du CNSL traité à l'hexane



Thermogramme de CNSL traité par estérification au méthanol



A l'analyse des courbes de dérivé thermogravimétrique, nous observons des pics qui caractérisent la décomposition des différents éléments de CNSL. Le pic entre 150 et 250°C correspondant à la décarboxylation de la fonction acide de l'acide anacardique, le pic principal de décomposition du CNSL centré à 320°C et un pic secondaire de décomposition du CNSL vers 460°C dans la même zone que la décomposition de la lignine. L'éthanol réduit au mieux cette fonction acide.

### III. Conclusion et perspectives

Dans cette étude, nous avons exploré une nouvelle stratégie pour la valorisation énergétique du CNSL extrait de la coque d'anacarde, résidu agro-industriel dont la disponibilité en Afrique de l'Ouest pourrait s'accroître dans une dynamique d'industrialisation de la filière. Cette stratégie repose sur la purification du CNSL par solubilisation dans un solvant organique, suivi d'une filtration à 25 µm puis de l'évaporation du solvant. Trois solvants organiques : l'acétone, l'éthanol, et l'hexane ont été étudiés. Le CNSL purifié à l'éthanol a présenté les caractéristiques physicochimiques les plus intéressantes pour la suite des expérimentations. Des mélanges contenant 10% à 60% (vol.) de CNSL purifié dans du gazole ont ensuite été réalisés et caractérisés en termes de PCI, teneur en eau, acidité, densité et viscosité. Enfin, des essais de combustion en moteur diesel de ces mélanges ont été réalisés et l'influence de la teneur en CNSL purifié sur le comportement en combustion du mélange a été étudiée. Les observations de la tête de piston et la soupape après 10 heures de fonctionnement révèlent un début d'encrassement mais qui reste comparable avec celui observé pour le gazole pur. Ces premiers résultats très prometteurs montrent que l'utilisation du CNSL comme carburant jusqu'à 60% dans un moteur diesel stationnaire n'est pas impossible. Toutefois, en perspective il importe de rappeler que le filtre à poche de 25µm que nous avons utilisé pour nos filtrations n'est pas le mieux indiqué par les normes spécifiques aux biocarburants. Nous proposons donc que des filtrations futures soient faites avec des filtres de porosité 5µm. Ceci devrait permettre de tester des mélanges dont le taux de CNSL serait à la hausse.

## Bibliographie

- AMEGNRAN, 2009. *Problématiques de la gestion des déchets solides en Afrique*, s.l.: s.n.
- Anon., 2005. *Un rapport du Conseil Mondial de l'Energie*. s.l.:s.n.
- Anon., 2011. *Agence internationale de l'énergie, World Energy Outlook 2011*. [En ligne].
- Anon., 2013. *pfc.nasa.gov*. [En ligne].
- Anon., s.d. s.l.: s.n.
- Anon., s.d. *Africa Energy Ministers Conference: Johannesburg Declaration, septembre 2011*. [En ligne].
- Anon., s.d. *Banque mondiale (2008), Designing Sustainable Off-Grid Rural Electrification Projects: Principles and Practices, Banque mondiale, Washington, DC.* [En ligne].
- Anon., s.d. [http://www.google.bf/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&docid=Z-B10Yk4-11hVM&tbnid=J0WWetaSn7\\_5EM:&ved=&url=http%3A%2F%2Flespluiesacidestpe.e-monsite.com%2Fpages%2Fla-formation-des-pluies-acides%2Fles-causes-anthropiques.html&ei=WSAfVKPEGIrsaPPPgX](http://www.google.bf/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&docid=Z-B10Yk4-11hVM&tbnid=J0WWetaSn7_5EM:&ved=&url=http%3A%2F%2Flespluiesacidestpe.e-monsite.com%2Fpages%2Fla-formation-des-pluies-acides%2Fles-causes-anthropiques.html&ei=WSAfVKPEGIrsaPPPgX). [En ligne].
- Anon., s.d. <http://www.nord-pas-de-calais.developpement-durable.gouv.fr/?-Prevention-des-risques-sanitaires->. [En ligne].
- Anon., s.d. [lespluiesacidestpe.e-monsite.com](http://www.lespluiesacidestpe.e-monsite.com). [En ligne] [Accès le 2014].
- Anonyme, 1., 2010. *Réseau non-gouvernemental européen sur l'agroalimentaire, le commerce, l'environnement et le développement. Le marché International de l'anacarde en 2010. 2010. Dépliant des ONGs sur l'anacarde*, s.l.: s.n.
- Banque, M., 2010. *Africa's Infrastructure: A Time for Transformation. V. Foster et C. Briceno- Garmendia (eds)*, s.l.: s.n.
- Boutaud, A., 2005. *Le développement durable: penser le changement ou changer le pansement?: bilan et analyse des outils d'évaluation des politiques publiques locales en matière de développement durable en France: de l'émergence d'un changement dans les modes de faire au défi*, s.l.: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- D.N.Mallikappa, R. P. R. C., 2012. s.l.:s.n.
- Hanff, E., 2013. *Energie et enjeux environnementaux*. s.l.:s.n.

- JOËL BLIN, A., 2013. *Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines—Towards specifications for a standard in West Africa*, Montpellier: s.n.
- Kasiraman, 2012. s.l.:s.n.
- l'énergie, A. i. d., 2010. *World Energy Outlook 2010*, s.l.: s.n.
- Lebailly, P., Lynn, s. & Seri, H., 2011. *Etude pour la préparation d'une stratégie pour le développement de la filière anacarde en Côte d'Ivoire*, s.l.: s.n.
- NIAKOU, E., 2013. *Instrumentation et suivi d'un groupe électrogène fonctionnant en bicarburation dans la commune de Barsalogo*, OUAGADOUGOU: s.n.
- OMS, 2013. s.l.: s.n.
- PEDOT, T., 2012. *Modélisation du couplage thermique entre la combustion et l'encrassement des tubes d'un four de raffinerie*. s.l.:s.n.
- S. Sidibé, J. B., 2009. *Huiles végétales pures comme carburant dans le moteur diesel Etat de connaissance*, Ouagadougou: s.n.
- S. Vedharaj a, R. V. a. ., W. Y. a. ., S. C. a. ., K. C. a. & P. L. a., 2014. *Performance emission and economic analysis of preheated CNSL biodiesel as an alternate fuel for a diesel engine* , Singapore: a Department of Mechanical Engineering , National University of Singapore , 9 Engineering Drive 1, Singapore , 117576 .
- SCHOUVELLER, Y., 2006 . s.l.:s.n.
- Seri, P. L. S. L. H., 2012. *Proposition d'une stratégie pour le développement de la Côte d'Ivoire*, s.l.: s.n.
- SIDIBE S., S., 2010. s.l.:s.n.
- T. Pushparaja, S. R., 2013. *Green fuel design for diesel engine, combustion, performance and emission analysis*. s.l.:s.n.
- Tagutchou, J.-P., 2008. *"Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu," Thèse de Doctorat, Université de Perpignan; CIRAD Montpellier; Ecole Mines Albi, Perpignan (France),* s.l.: s.n.
- Tall, A., 2013. *Amélioration des qualités combustibles des coques d'anacardes par l'utilisation d'un additif métallique complexant les molécules du CNSL. Mémoire pour l'obtention du Master en Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement option : Génie Energétique. 2iE, 61p*, s.l.: s.n.
- Velmurugan. A, L. M., 2011. *Performance and Emission Characteristics of a DI Diesel Engine Fuelled with Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)-Diesel Blends* , s.l.: World Academy of Science, Engineering and Technology .

# Développement de catalyseurs hétérogènes à base de latérite pour la production du biodiesel par transestérification de l'huile de tournesol

Emma Brice HAPPI TCHUESSA<sup>a</sup>, Igor OUEDRAOGO<sup>a</sup>, Sayon SIDIBE<sup>a</sup>, Yohan RICHARDSON<sup>a</sup>

Tél : (00226) 75 21 15 96 - Email : [brice.happi@2ie-edu.org](mailto:brice.happi@2ie-edu.org)

<sup>a</sup>LabEREE, 2iE-Rue de la science-01BP594 Ouagadougou, Burkina Faso

## Résumé :

La production des agro-carburants à l'échelle mondiale a connu une forte croissance en raison de l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut [1]. Le biodiesel produit par transestérification des triglycérides peut se substituer au diesel d'origine fossile[2,3]. L'objectif de ce travail est de comparer une série de catalyseurs à base de latérite imprégné de KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI et KF au ratio 1/1 et calciné à des températures variables ; en vue de transestérifier l'huile de tournesol. La force et le nombre de sites basiques à la surface des dits catalyseurs ont été évalués par la méthode Hammett. Le catalyseur le plus basique a été caractérisé à l'aide de la DRX. Des tests catalytiques ont été effectués sur les quatre groupes de catalyseurs latéritiques. Plus le catalyseur a des sites basiques forts à sa surface, plus son activité catalytique est élevée. Le catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub> s'est avéré plus efficace que tous les autres catalyseurs ; avec un taux de conversion en biodiesel de 99,80%. Les phases K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KFeO<sub>2</sub> et KAlSiO<sub>4</sub> ont été identifiées comme étant les phases actives du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub>. Le catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub> est prometteur pour remplacer les catalyseurs homogènes conventionnels s'il fait l'objet d'une caractérisation plus approfondie.

**Mots-clés :** Catalyseur hétérogène, Biodiesel, Latérite, Basicité.

## Abstract:

The production of agrofuels on a global scale has experienced a strong growth due to the uncertainty of crude oil reserves [1]. Biodiesel produced by transesterification of triglycerides can be substituted for diesel of fossil origin [2,3]. The objective of this work is to compare a series of catalysts based on laterite impregnated with KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI and KF at a ratio of 1:1 and calcined at different temperatures; in order to transesterify sunflower oil. The strength and number of basic sites on the surface of the said catalysts were evaluated by the Hammett method. The most basic catalyst was characterized using XRD. Catalytic tests were performed on the four groups of lateritic catalysts. The more basic sites the catalyst has on its surface, the higher its catalytic activity. The KOH/LKa<sub>400</sub> catalyst was found to be more efficient than all other catalysts; with a conversion rate to biodiesel of 99.80%. The K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KFeO<sub>2</sub> and KAlSiO<sub>4</sub> phases were identified as the active phases of the KOH/LKa<sub>400</sub> catalyst. The KOH/LKa<sub>400</sub> catalyst holds promise as a replacement for conventional homogeneous catalysts if further characterized.

**Keywords:** Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Laterite, Basicity.

## 1. Introduction

Le Biodiesel est un mélange de composés d'esters d'alkyles d'acides gras à longues chaînes obtenu par transestérification d'huiles végétales à l'aide d'un alcool comme le méthanol ou l'éthanol et en présence d'un catalyseur. L'un des principaux défis dans le domaine de la transestérification est le choix du catalyseur adéquat. Les catalyseurs homogènes bien qu'ayant une bonne activité en transestérification, sont de moins en moins utilisés car présentent des inconvénients tels que des réactions indésirables, à l'exemple de la saponification ainsi que des difficultés de séparation du catalyseur par lavage du biodiesel qui génère des effluents hautement acides ou alcalins [4]. Ces dernières années, les catalyseurs hétérogènes ont eu un grand intérêt parce qu'ils sont efficaces, facilement séparables du milieu réactionnel et réutilisables dans plusieurs cycles de réaction, induisant un plus faible impact environnemental que les catalyseurs homogènes conventionnels.

Plusieurs matériaux naturels ont fait l'objet d'étude ces dernières années à cause de leur coût accessible et de leur facilité de mise en œuvre. La latérite est un matériau abondant au Burkina Faso et largement utilisé par les populations locales pour divers besoins[5]. La latérite est riche en oxyde d'aluminium, oxyde de fer et oxyde de silicium. Très peu de travaux à notre connaissance ont porté sur la fabrication et l'utilisation de catalyseurs à base de latérite pour la production de biodiesel par transestérification. Ainsi, cette étude vise à synthétiser et à comparer une série de catalyseur KOH/latérite, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/latérite, KF/latérite et KI/latérite et à l'utiliser comme catalyseur dans la conversion de l'huile de tournesol en biodiesel, en présence de l'éthanol comme alcool. Dans un premier temps, la préparation des catalyseurs a été faite en fixant un ratio d'imprégnation et en variant la température de calcination. La basicité des catalyseurs ainsi préparés a été mesurée. Ensuite le catalyseur le plus basique a été caractérisé à l'aide de

l'analyse DRX pour identifier les phases actives. Enfin les catalyseurs ont été testé dans la réaction éthanolique de transestérification d'huile de tournesol.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériels

Un échantillon de latérite prélevé à Kaya (LKa) nous a été fourni par le département de géologie de l'université Joseph KI-ZERBO. La composition de la latérite est présentée sur le tableau 1. L'hydroxyde de potassium (KOH, Sigma Aldrich,  $\geq 85\%$ ), l'iodure de potassium, et le fluorure de potassium ont été utilisé comme agent d'activation de la latérite. L'huile de tournesol (indice d'acidité : 0,07 mg KOH/g, viscosité cinématique :  $58\text{mm}^2/\text{s}$ , densité à  $20^\circ\text{C} = 925\text{kg}/\text{m}^3$ ) et l'éthanol absolu (Sigma Aldrich) ont été utilisés comme réactifs de la réaction de transestérification. Les réactifs de Hammet (Bleu de Bromothymol ( $H_p=7,2$ ), phénolphaléine ( $H_p=8,2$ ), 2,4-dinitroaniline ( $H_p=15$ ) et nitroaniline ( $H_p=18,4$ )) ont été utilisés pour la détermination de la basicité.

**Tableau 1** : Composition Physico-chimique des échantillons de latérite

	Si	Al	Fe	Ti	K	LOI
	%	%	%	%	%	%
LKa	20,197	14,253	44,054	0,793	0,094	10,90

### 2.2. Préparation du catalyseur

L'échantillon de latérite a été broyé dans un mortier en porcelaine et tamisé à l'aide d'un tamis de 400 microns de maille. Environ 100 g de la latérite pulvérisé a été mélangée avec 1 litre d'eau distillée ensuite celle-ci a été agitée à 300 trs/min pendant 3 heures. Après filtration, le substrat est séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et stocké au dessiccateur. L'imprégnation est réalisée au ratio massique 1/1 en ajoutant 1g de latérite à 50ml d'une solution aqueuse contenant 1g d'agent activant. Le mélange est séché dans une étuve)  $105^\circ\text{C}$  pendant 24h. Ensuite, il est prélevé dans un creuset et calciné à différentes températures ( $200\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) pendant 2h. Le catalyseur est labellisé A/LKa<sub>x</sub>, ou A est l'agent activant et x la température de calcination.

### 2.3. Caractérisation des catalyseurs

Pour mesurer la basicité des catalyseurs, la méthode de titrage de l'indicateur Hammett-Acide benzoïque (solution de méthanol anhydre 0,02 mol/L) a été utilisée. Les diagrammes de diffraction aux rayons X (DRX) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Rigaku Miniflex 600 (Japon) équipé d'une source de rayonnement Cu Ka ( $k = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

### 2.4. Transestérification de l'huile de tournesol et quantification du biodiesel

5g d'huile de tournesol, 3,1 ml d'éthanol, et 0,25g (5%) du catalyseur ont été introduits dans un ballon de 50 ml. Le ballon est chauffé à reflux dans un bain d'huile à  $70^\circ\text{C}$  sous agitation de 300 tr/min pendant 1h. Le réfrigérant est maintenue à  $20^\circ\text{C}$  à l'aide d'un refroidisseur Minichiller. Après la réaction, la solution obtenue est séparée du catalyseur par filtration et l'excès d'éthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit de réaction est laissé au repos dans une ampoule à décanter jusqu'à séparation du biodiesel du glycérol. La phase supérieure est séparée et les esters éthyliques sont quantifiés par un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme de marque Agilent Technologie 6890N. La méthode de quantification des esters utilisée est la norme NF EN 14103.



### 3. Résultat et discussion

#### 3.1. Basicité des catalyseurs

Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs KOH/LKa, KF/LKa, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa et KI/LKa sont présentés dans le tableau 2. La force basique des catalyseurs KOH/LKa, et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa est comprise entre 15,0 <H<sub>-</sub>< 18,4 quel que soit la température de calcination. La force basique des catalyseurs KF/LKa est comprise entre 7,2 <H<sub>-</sub>< 9,8. D'après Tanabe et al.[6], les sites basiques contenus dans les catalyseurs KOH/LKa, et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa sont des sites basiques forts exception faite pour les catalyseurs K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1000</sub> tandis que ceux contenu dans les catalyseurs KF/LKa est faible. Les catalyseurs KF/LKa, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1000</sub> et KF/LKa<sub>1000</sub> ont une force basique inférieure à 7,2.

Bien qu'il n'y ait pas de différence de force basique entre les catalyseurs KOH/LKa et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa, il a été observé des différences sur le nombre total de sites basiques disponibles à la surface des catalyseurs. Le nombre de sites basiques dans les catalyseurs KOH/LKa varie en fonction de la température de calcination. Au-dessus de 400°C on a une baisse du nombre de sites présents à la surface du catalyseur KOH/LKa alors que dans les cas des catalyseurs K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa et KI/LKa, cette diminution commence au-dessus de 800°C. Le nombre total de sites basiques maximal du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub> est 2,08mmol/g. Cette valeur est plus élevée que le nombre total de sites basiques maximal obtenu avec le catalyseur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>800</sub> (1,98 mmol/g) et dans le catalyseur KF/LKa<sub>800</sub> (1,87 mmol/g).

**Tableau 2 : Propriétés basiques des catalyseurs**

Catalyseur	Force basique	B <sub>Total</sub> (mmol/g)
LKa <sub>400</sub>	$H_- < 7,2$	--
LKa <sub>800</sub>	$H_- < 7,2$	--
KOH/LKa <sub>400</sub>	15,0 <H <sub>-</sub> < 18,4	2,08
KOH/LKa <sub>800</sub>	15,0 <H <sub>-</sub> < 18,4	1,95
KOH/LKa <sub>1000</sub>	15,0 <H <sub>-</sub> < 18,4	0,91
KF/LKa <sub>400</sub>	7,2 <H <sub>-</sub> < 9,8	1,84
KF/LKa <sub>800</sub>	7,2 <H <sub>-</sub> < 9,8	1,87
KF/LKa <sub>1000</sub>	$H_- < 7,2$	--
KI/LKa <sub>400</sub>	$H_- < 7,2$	--
KI/LKa <sub>800</sub>	$H_- < 7,2$	--
KI/LKa <sub>1000</sub>	$H_- < 7,2$	--
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKa <sub>400</sub>	15,0 <H <sub>-</sub> < 18,4	1,90
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKa <sub>800</sub>	15,0 <H <sub>-</sub> < 18,4	1,98
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKa <sub>1000</sub>	$H_- < 7,2$	--

### 3.2. Analyse DRX du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub>

Le spectre DRX du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub> (fig. 1), révèle une disparition quasi-totale des pics correspondants à la kaolinite, l'hématite et au quartz (principaux constituants de la latérite. On note cependant l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondants à K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KFeO<sub>2</sub> et KAlSiO<sub>4</sub> avec une prédominance de la phase KFeO<sub>2</sub>. Ceci révèle une forte interaction entre le K<sub>2</sub>O généré par KOH et la goéthite présente dans le support. Ces trois phases cristallines sont probablement à l'origine de l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub>.

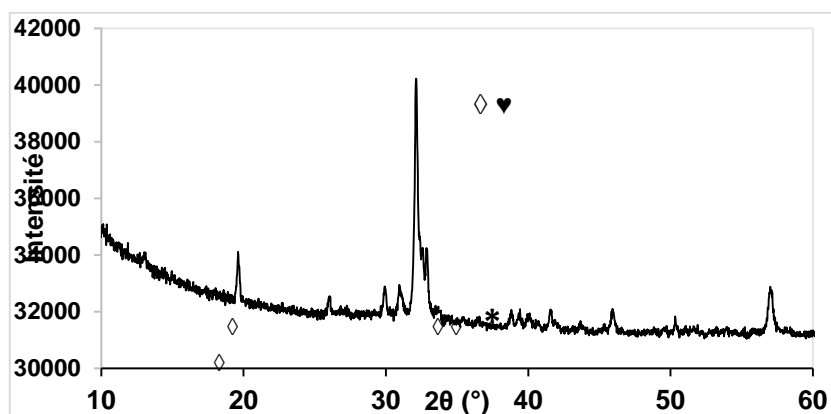


Figure 1 : Spectre DRX du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> (Symboles : ◇ KFeO<sub>2</sub> ; \* K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ; ♥ KAlSiO<sub>4</sub>)

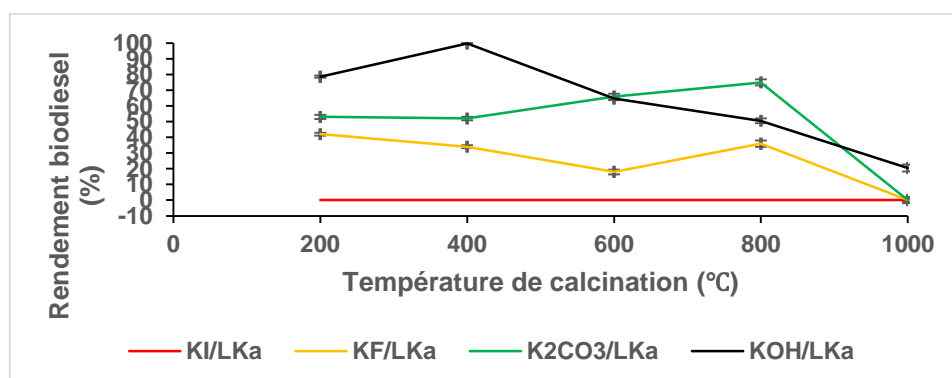
### 3.3. Tests catalytiques des catalyseurs

Les catalyseurs hétérogènes ont été préparés en utilisant la latérites LKa comme support, et les composants actifs précurseurs ; KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI et KF. Comme le montre la figure 2, les mêmes conditions de réaction ont été utilisés pour chaque catalyseur dans toutes les expériences pour faire des comparaisons directes. Bien que les conditions de réaction n'étaient pas optimisées, ils ont présenté un moyen de comparer les activités des catalyseurs. Le support LKa calciné à 400°C et à 800°C n'a montré aucune activité pour la production de biodiesel dans les conditions réactionnelles étudiées. L'imprégnation humide du KI au ratio 1/1 n'a démontré aucune activité catalytique quelque soit la température de calcination (fig. 2). Ceci peut s'expliquer par l'absence de sites basiques à ces conditions de préparation du catalyseur. Cependant, il a été observé que le chargement de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH et KI augmentait l'activité catalytique.

De la figure 1, il ressort que la performance catalytique du catalyseur KOH/LKa est supérieure à celui de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa, qui à son tour est supérieure au catalyseur KF/LKa. Les trois catalyseurs ont exhibé leur plus haute performance catalytique à 400°C pour KOH/LKa et 800°C pour K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa et KF/LKa. Les rendements en biodiesel ont respectivement atteint 99,80%, 75% et 36%. Ces résultats révèlent que l'activité catalytique des catalyseurs est tributaire non seulement de la nature de l'agent activant, mais aussi de la température de calcination. Aussi, il a été rapporté une corrélation entre le nombre de site basiques du catalyseur et l'activité catalytique[7]. Par exemple, lorsque la température de calcination a varié de 400°C à 1000°C, la densité des sites basiques a significativement diminué de 2,08 mmol/g jusqu'à 0,91 mmol/g pour KOH/LKa<sub>1000</sub>, d'où la faible activité catalytique obtenue (20,5%). On observe également que les catalyseurs ayant des sites basiques forts à leur surface (KOH/LKa et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa) ont une meilleure activité catalytique que celui ayant des sites faibles (KF/LKa). Le catalyseur KOH/LKa est moins énergivore que le catalyseur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa car sa température optimale d'activation est plus basse (400°C). Il est aussi important de noter que l'efficacité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>400</sub> est également due aux phases cristallines K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KFeO<sub>2</sub> et KAlSiO<sub>4</sub>.

Dans l'optique d'évaluer l'impact de la température de calcination sur l'activité du catalyseur bauxite/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, une étude a été menée sur la bauxite imprégnée du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme catalyseurs pour la production de biodiesel. Avec une température de calcination entre 600 et 1000°C, le taux de conversion de l'huile de soja en biodiesel augmente jusqu'à la valeur maximale à 800°C. Lorsque la température de

calcination dépasse 800°C, le taux de conversion diminue, en raison de l'agglomération des principales phases actives cristallines ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{LiAlO}_2$ ) [8]. Ces résultats ont clairement montré que la température d'activation du catalyseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ /bauxite (800°C) était beaucoup plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur  $\text{KOH}/\text{LKa}_{400}$ .



**Figure 2 :** Influence de la température de calcination sur le rendement en ester éthylique des catalyseurs  $\text{KOH}/\text{LKa}$ ,  $\text{KF}/\text{LKa}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{LKa}$  et  $\text{KI}/\text{LKa}$ .

#### 4. Conclusion

Dans cette étude les catalyseurs  $\text{KOH}/\text{LKa}$ ,  $\text{KF}/\text{LKa}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{LKa}$  et  $\text{KI}/\text{LKa}$  ont été préparés. Les catalyseurs  $\text{KOH}/\text{LKa}$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{LKa}$  qui contiennent des sites basiques fort ont démontré une activité plus élevée. Les résultats ont démontré que plus un catalyseur possède des sites basiques fort, plus ce dernier est capable de transestérifier les huiles végétales en biodiesel. Le catalyseur  $\text{KOH}/\text{LKa}_{400}$  possède une densité de sites basique plus élevée et est par conséquent le catalyseur le plus efficace. Les phases  $\text{KFeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{KAlSiO}_4$  ont été identifiés comme les phases actives du catalyseur  $\text{KOH}/\text{LKa}_{400}$ .

#### Références bibliographiques :

- [1] A. H. Demirbas et I. Demirbas, « Importance of rural bioenergy for developing countries », *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n° 8, p. 2386-2398, août 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2007.03.005.
- [2] M. R. Abukhadra et M. A. Sayed, «  $\text{K}^+$  trapped kaolinite ( $\text{Kao}/\text{K}^+$ ) as low cost and eco-friendly basic heterogeneous catalyst in the transesterification of commercial waste cooking oil into biodiesel », *Energy Conversion and Management*, vol. 177, p. 468-476, déc. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.09.083.
- [3] A. M. Rabie, M. Shaban, M. R. Abukhadra, R. Hosny, S. A. Ahmed, et N. A. Negm, « Diatomite supported by  $\text{CaO}/\text{MgO}$  nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 279, p. 224-231, avr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.096.
- [4] O. Chavalparit et M. Ongwandee, « Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, n° 11, p. 1491-1496, janv. 2009, doi: 10.1016/S1001-0742(08)62445-6.
- [5] R. D. Ouedraogo, C. Bakouan, B. Sorgho, B. Guel, et L. D. Bonou, « Caractérisation d'une latérite naturelle du Burkina Faso en vue de l'élimination de l'arsenic (III) et l'arsenic (V) dans les eaux souterraines », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 13, n° 6, p. 2959-2977, janv. 2020, doi: 10.4314/ijbcs.v13i6.41.
- [6] Tanabe, K, Misono, M., Ono, Y., et Hattori, H., « Determination of acidic and basic properties on solid surfaces. », *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 51, p. 5-25, 1989.
- [7] N. Boz, N. Degirmenbasi, et D. M. Kalyon, « Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 138-139, p. 236-242, juill. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.02.043.
- [8] Y.-M. Dai, C.-H. Hsieh, J.-H. Lin, F.-H. Chen, et C.-C. Chen, « Biodiesel Production Using Bauxite in Low-Cost Solid Base Catalyst Precursors », *Catalysts*, vol. 9, n° 12, p. 1064, déc. 2019, doi: 10.3390/catal9121064.

# Contribution au développement d'une méthode électrochimique pour la détermination du mercure inorganique dans l'eau

Brice Alain KABORE<sup>1</sup>, Souleymane KOLOGO<sup>1</sup>, Corneille BAKOUAN<sup>1</sup>, Ollé Rodrigue KAM<sup>1</sup>, Boubié GUEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux/Equipe Chimie physique et Electrochimie, Université Joseph KI-ZERBO, UFR SEA, 03 BP 7021, Ouagadougou

Auteur correspondant : bricealainkabore@gmail.com

## Résumé

Le Burkina Faso est confronté de nos jours, à l'utilisation anarchique du mercure dans les sites d'orpaillage pour l'extraction de l'or. Ces pratiques d'exploitation aurifère contribuent vraisemblablement au relargage du mercure dans l'environnement, plus particulièrement dans les eaux. L'objectif de cette étude est de contribuer au développement d'un outil analytique pour détecter le mercure dans l'eau afin de prévenir des risques sanitaires liés à cette pollution. Pour atteindre cet objectif, une électrode à pâte de carbone modifiée par l'EDTA est mise au point à partir d'un mélange de poudre de graphite et d'EDTA et de l'huile de paraffine. La méthode à redissolution anodique associée à la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à onde carrée est utilisée. Les paramètres analytiques ont été optimisés pour une bonne performance de l'électrode. La courbe d'étalonnage obtenue est linéaire dans la plage de 0,1 à 3 µM. La limite de détection a été évaluée à 0,075 µM. La méthode développée est aisée à mettre en œuvre et elle est bien adaptée aux mesures de suivi et d'analyses sur le terrain.

**Mots clés :** Mercure ; Limite de détection ; électrodes ; voltamétrie

## Abstract

Burkina Faso is currently confronted with the anarchic use of mercury in gold mining sites. These gold mining practices likely contribute to the release of mercury into the environment, particularly into water. The objective of this study is to make a contribution in developing an analytical tool to detect mercury in water in order to prevent health risks related to this pollution. To achieve this objective, an EDTA-modified carbon paste electrode is developed from a mixture of graphite and EDTA powder and kerosene oil. The anodic redissolution method combined with cyclic voltammetry and square wave voltammetry is used. The analytical parameters have been optimized for good electrode performance. The calibration curve obtained is linear in the range of 0.1 to 3 µM. The detection limit has been evaluated at 0.075 µM. The developed method is easy to implement and is well adapted to follow-up measurements and field analysis.

**Keywords:** Mercury; limit of detection; electrodes; voltammetry

## 1. Introduction

Le mercure est un métal lourd qui peut se retrouver dans l'environnement par des sources naturelles telles que l'altération des roches, les éruptions volcaniques et les activités géothermiques, ainsi que par les activités humaines à savoir les exploitations minière artisanales, les industries de production [1]. Il est principalement employé dans certains procédés industriels, dans les thermomètres et les lampes à fluorescence.

Une fois rejeté, le mercure persiste dans l'environnement sous différentes formes dans l'air, l'eau, les sédiments, les sols et le biote. Il peut être transporté sur de longues distances dans l'atmosphère. Absorbé par des microorganismes, il peut être transformé en méthylmercure, puis se concentrer le long de la chaîne alimentaire [1]. Le mercure a un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement [2].

Le niveau de mercure dans l'eau devrait être inférieur à la limite fixée par les différentes normes. Cette limite dépend de la législation de chaque pays. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande que la concentration de mercure dans l'eau potable ne dépasse pas 2 µg/L [3].

De nos jours, la pollution aux métaux lourds posent un réel problème de santé publique parce qu'ils se retrouvent dans la chaîne alimentaire de l'homme aussi bien à travers la flore que la faune [4]. De ce fait, la préservation de l'environnement contre toute forme de toxicité est un moyen de garantir une eau et une alimentation saines. Ces préoccupations légitimes, dont l'importance ne cesse de croître dans nos

sociétés, exigent des moyens d'analyse des polluants métalliques présents dans l'environnement à des niveaux de traces et d'ultra-traces ( $10^{-7}$  -  $10^{-12}$  mol/L) [5].

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été menés sur le développement des méthodes pour la détermination du mercure dans diverses matrices. Différents types d'électrodes solides ont été utilisés, à savoir les électrodes de carbone, les électrodes en or etc... Cependant, dans l'optique d'améliorer les performances de ces capteurs, les recherches ont été focalisées sur la modification chimique de ces électrodes solides [5]. A cet effet, différents composés chimiques ont été utilisées avec succès pour fonctionnaliser leurs surfaces en vue de la détermination du mercure à l'état de traces. Il s'agit entre autres des agents complexants, des polymères conducteurs, des nanomatériaux, ... etc. Parmi cette diversité de composés chimiques, l'EDTA, qui constitue un bon complexant des ions métalliques, a fait l'objet de peu d'études dans ce domaine. Le présent travail se propose donc d'apporter une contribution à l'étude de l'interface (EPC-EDTA) / ( $\text{Hg}^{2+}$ , NaCl aqueux) en vue de la mise au point d'une méthode électrochimique sensible, simple et fiable pour la détermination des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans une matrice aqueuse.

## 2. Matériels et Méthodes expérimentales

### 1.1. Matériels

#### 1.1.1. Réactifs et solutions

Tous les réactifs sont de grade analytique, ce qui nous a permis de les utiliser dans cette étude sans aucune purification préalable. La poudre de graphite ( $\geq 99\%$ , VWR), le sel disodique déshydraté d'acide éthylène-diamine tétra-acétique EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , 99 % JEULIN), l'huile de paraffine et l'éthanol absolu sont utilisés pour la préparation des différentes pâtes de carbone. Une solution mère de mercure  $\text{Hg}^{2+}$   $10^{-3}$  M est préparée en milieu acide nitrique 10 % à partir de nitrate de mercure monohydraté ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  98,5 % MERCK). Toutes les solutions standards diluées sont préparées à partir de cette solution mère. Une solution de chlorure de sodium ( $\geq 99\%$ , SIGMA-ALDRICH) 0,3 M à pH 5 est utilisée comme électrolyte support. Le pH de la solution a été ajusté avec une solution de HCl 0,1M. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée.

#### 1.1.2. Dispositif électrochimique expérimental

Toutes les analyses électrochimiques ont été effectuées au laboratoire sur un poste équipé d'un potentiostat (910 PSTAT mini Metrohm), piloté par le logiciel PSTAT installé sur un ordinateur. Un système conventionnel à trois électrodes est utilisé :

- une électrode de travail (Diamètre 3 mm) munie d'un embout cylindrique en téflon dans lequel sera logée la pâte de carbone ;
- une électrode de référence au chlorure d'argent Ag/AgCl saturé avec du KCl 3 M ( $E = 208$  mV à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène ENH),
- une contre-électrode en fil de platine.

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de marque pHénoménal. Toutes les mesures de potentiel sont donc faites par rapport à Ag/AgCl saturé avec du KCl 3M. Un agitateur magnétique est utilisé pendant la préconcentration.

### 1.2. Méthode expérimentale

#### 1.2.1. Préparation des électrodes

La pâte de carbone modifiée a été préparée en mélangeant manuellement les sels d'EDTA et la poudre de graphite par addition d'huile de paraffine (40 % en masse). L'EDTA a été ajouté à la poudre de graphite à différentes teneurs (5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 % en masse) afin d'obtenir le pourcentage optimal. L'éthanol a été ajouté au mélange en quantité appropriée sous forme de solvant volatil. Le mélange obtenu a été bien homogénéisé, puis laissé à l'air libre pour évaporation du solvant. Dans un mortier en agate, le matériau composite obtenu est mélangé à l'aide d'un pilon jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène (mélange pâte de carbone-EDTA). Elle a été laissée pour stabilisation pendant 24 H

avant d'être logée dans la cavité cylindrique (3 mm de diamètre) d'un embout d'électrode. Les embouts d'électrodes ont été confectionnés à partir d'une tige en téflon.

Quant à l'électrode à pâte de carbone (EPC) non modifiée, elle a été préparée de la même manière que la procédure précédente, à la différence que cette fois-ci le mélange est constitué de poudre de graphite (60 % en masse) et d'huile de paraffine (40 % en masse).

### 1.2.2. Méthode analytique

Le procédé utilisé pour la détermination électrochimique de la concentration de mercure (II) dans les échantillons d'eau est réalisé en trois (03) étapes consécutives : préconcentration des ions  $\text{Hg}^{2+}$  de la solution analytique, mesure voltampérométrique de la concentration des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans l'électrolyte support et régénération de la surface de l'électrode.

- Pendant l'étape de préconcentration, un potentiel cathodique fixé de -0,8 V a été appliqué entre les électrodes immergées dans une cellule contenant 50 ml d'une solution analytique d'ions  $\text{Hg}^{2+}$  à pH 5, sous agitation magnétique pendant 5 min.

- Après l'accumulation des ions  $\text{Hg}^{2+}$  à la surface de l'EPC-EDTA, les électrodes ont été retirées de la solution analytique et transférées dans un électrolyte support NaCl 0,3 M à pH 5 pour la mesure voltammétrique.

- Après chaque mesure voltampérométrique, la surface de l'électrode de travail a été renouvelée. Ensuite, elle est balayée pendant 5 cycles dans l'électrolyte support pour faire le blanc.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Comportement électrochimique des ions $\text{Hg}^{2+}$ sur les électrodes

Afin d'élucider les propriétés et les performances de l'EPC-EDTA pour la détermination du mercure en milieu aqueux, le comportement électrochimique des ions  $\text{Hg}^{2+}$  a été étudié sur l'électrode non modifiée EPC, et sur l'électrode modifiée EPC-EDTA. La voltammétrie cyclique (VC) et la voltammétrie à onde carrée (VOC) sont les techniques utilisées. Les voltammogrammes ont été enregistrés après préconcentration ( $E_{\text{dépôt}} = -0,8 \text{ V}$  ;  $t_{\text{dépôt}} = 5 \text{ min}$ ) des ions  $\text{Hg}^{2+}$  à la surface de l'électrode dans une solution aqueuse de NaCl 0,3 M à pH 5.

Les voltammogrammes de la **figure 1** montrent des pics anodiques et cathodiques bien résolus dans les deux systèmes EPC / ( $\text{Hg}^{2+}$ , NaCl 0,3 M) et (EPC-EDTA) / ( $\text{Hg}^{2+}$ , NaCl 0,3 M). L'analyse de ces voltammogrammes n'indique aucun croisement des tracés cathodique et anodique, croisement qui est caractéristique d'un mécanisme de nucléation et de croissance tridimensionnelle (3D) de Hg, dans le domaine des surtensions négatives (overpotential deposition ou OPD,  $\eta < 0$  pour  $E < E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$  (à la surface de S)), à la surface du substrat S (EPC ou EPC-EDTA) [6]. En première approximation, en tenant compte de la forme des voltammogrammes observés, on pourrait admettre une adsorption de Hg à la surface du substrat. On pourrait donc associer le pic anodique à l'oxydation en surface de Hg (0), ce qui conduit aux ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans l'électrolyte, et le pic cathodique à la réduction des ions  $\text{Hg}^{2+}$  en solution, pour reformer Hg (0) à la surface de l'électrode.

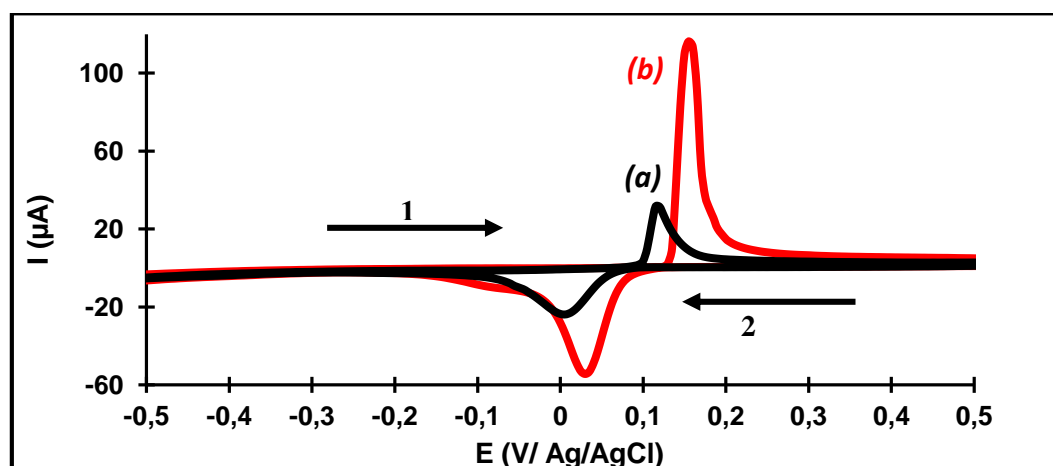


Figure 1 : Voltammogrammes cycliques des ions  $Hg^{2+}$   $2 \mu M$  sur l'EPC non modifiée (a) et sur l'EPC-EDTA (b) dans  $NaCl$   $0,3 M$  à  $pH$   $5$  ; vitesse de balayage :  $100 mV/s$ .  $E_{dépôt} = -0,8 V$  ;  $t_{dépôt} = 5 min$

Sur l'EPC non modifiée (**figure 1-a**), le pic d'oxydation d'intensité  $I_{pa} = 30,383 \mu A$  apparaît à  $115 mV$  et le pic de réduction d'intensité  $I_{pc} = -20,574 \mu A$ , à  $5 mV$ . Sur l'EPC-EDTA (**figure 1-b**), le pic anodique a une hauteur de  $117,864 \mu A$  et apparaît à environ  $155 mV$  et le pic cathodique d'intensité  $-58,282 \mu A$ , autour de  $35 mV$ . Les séparations de potentiels de pics  $\Delta E_p$  sur l'EPC non modifiée et sur l'EPC-EDTA sont respectivement  $110 mV$  et  $120 mV$ . Sur toutes ces deux électrodes, les valeurs de  $\Delta E_p$  sont toutes supérieures à  $59 mV/n$  ( $n = 2$ , nombre d'électrons échangés). Ces résultats montrent bien que nous avons des systèmes électrochimiques lents. Il est aisé de constater qu'en présence de l'EDTA, il y a une forte augmentation du courant de pic, qui passe de  $30,383$  à  $117,864 \mu A$  sur respectivement l'EPC non modifiée et l'EPC-EDTA. Ce résultat traduit le fait que l'EDTA joue un rôle très important dans l'amélioration de la sensibilité de l'électrode à pâte de carbone pour la détermination de  $Hg^{2+}$  dans l'eau. Cette sensibilité accrue est due à une accumulation des ions  $Hg^{2+}$  à la surface de l'électrode, du fait de l'interaction entre les ions  $Hg^{2+}$  dans la solution analysée et l'EDTA incorporé dans la matrice composite EPC-EDTA. Cela est dû au pouvoir chélatant des fonctions amines et carboxyliques de l'EDTA, fonctions qui permettent cette importante accumulation d'ions  $Hg^{2+}$  à la surface de l'EPC-EDTA.

### 3.2. Étude cinétique des processus à l'interface (EPC-EDTA) / ( $Hg^{2+}$ , $NaCl$ $0,3 M$ )

La **figure 2** montre les voltammogrammes cycliques de l'EPC-EDTA dans  $NaCl$   $0,3 M$  à  $pH$   $5$ , contenant les ions  $Hg^{2+}$ , après une pré-concentration au potentiel de  $-0,8 V$  pendant  $5 min$ , à différentes vitesses de balayage comprises entre  $20$  et  $100 mV/s$ .

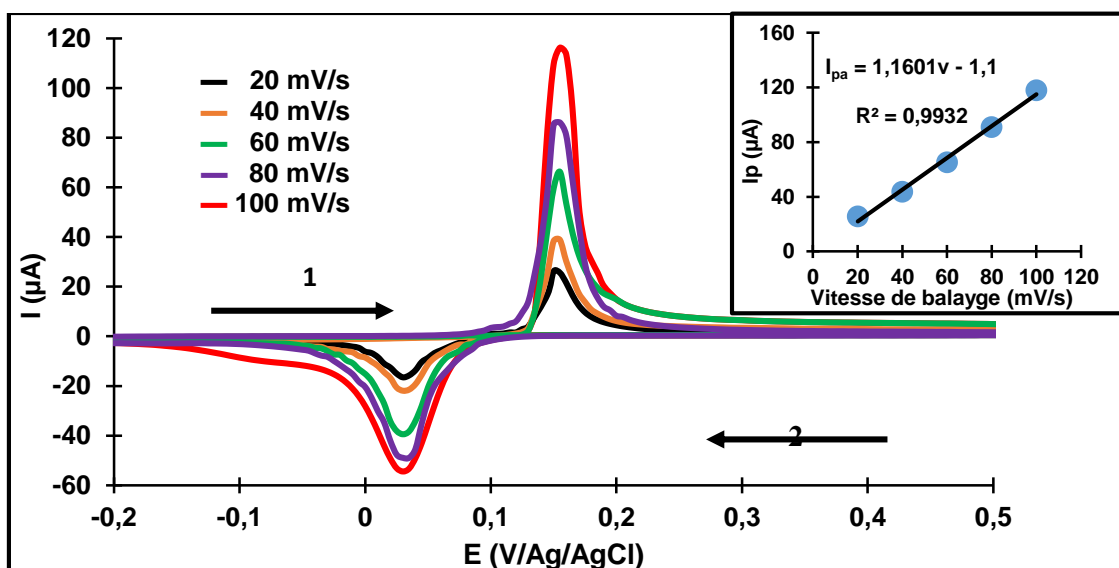


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques des ions  $Hg^{2+}$   $2 \mu M$  sur l'EPC-EDTA dans  $NaCl$   $0,3 M$  à  $pH$   $5$  à différentes vitesses de balayage.  $E_{dépôt} = -0,8 V$  ;  $t_{dépôt} = 5 min$  ; Agitation  $600 rpm$ .

Les données électrochimiques tirées de ces courbes sont regroupées dans le **tableau I**. Nous obtenons une relation linéaire entre le courant du pic d'oxydation  $I_{pa}$  et la vitesse de balayage, comprise entre  $20 mV/s$  et  $100 mV/s$  (**encadré de la figure 2**). Cette proportionnalité indique que le métal  $Hg(0)$ , adsorbé à la surface de l'électrode modifiée, apporte la contribution dominante au courant, ce qui confirme les résultats de A. Moutcine et A. Chtaini [7]. La différence  $\Delta E_p$  entre les potentiels des pics anodique et cathodique a une valeur moyenne de  $121 mV$ , ce qui suggère une réaction limitée par un transfert de charge à l'électrode à pâte de carbone [8, 9]. La réaction électrochimique n'étant plus limitée à un simple transfert électronique, et il est donc nécessaire de prendre en compte la vitesse du processus d'adsorption associé au transfert électronique dans les équations de modélisation du processus à l'interface. Cette

modélisation, qui fera l'objet d'investigations ultérieures, apportera une compréhension approfondie du système (EPC-EDTA) / (Hg<sup>2+</sup>, NaCl 0,3 M).

Tableau I : Données électrochimiques des VC en fonction de la vitesse de balayage.

v (mV/s)	I <sub>pc</sub> (μA)	E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	E <sub>pa</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)
20	-16,516	30	25,476	155	125
40	-20,872	35	31,485	155	120
60	-48,356	30	64,971	150	120
80	-54,876	35	84,876	155	120
100	-58,282	35	117,864	155	120

Les fonctions amines et carboxyliques de l'EDTA sont connues pour leur forte interaction avec les ions Hg (II) [8]. Un mécanisme probable à l'interface électrode-électrolyte est illustré par les **relations 1, 2 et 3**.

### Étape 1 : préconcentration

- Accumulation des ions Hg<sup>2+</sup> à la surface de l'EPC-EDTA pendant 5 minutes.



- Dépôt de Hg<sup>0</sup> à la surface de l'EPC-EDTA à un potentiel de -0,8 V.



### Étape 2 : redissolution anodique :



Les ions Hg (II) sont accumulés à partir de la solution analytique par l'intermédiaire des ligands, ce qui conduit à la formation du complexe HgH<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> à la surface du composite. Le processus de réduction intervient pour réduire le complexe, ce qui conduit à la formation de Hg (0) à la surface de l'électrode à un potentiel de -0,8 V. Ce mécanisme suppose alors un transfert de charge sur le métal central du complexe HgH<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> à pH 5. Le balayage vers les potentiels positifs entraîne l'oxydation de Hg (0) adsorbé à la surface en ions Hg<sup>2+</sup> (à environ 155 mV). La **figure 3** illustre les processus de transfert de charge et de matière à l'interface.

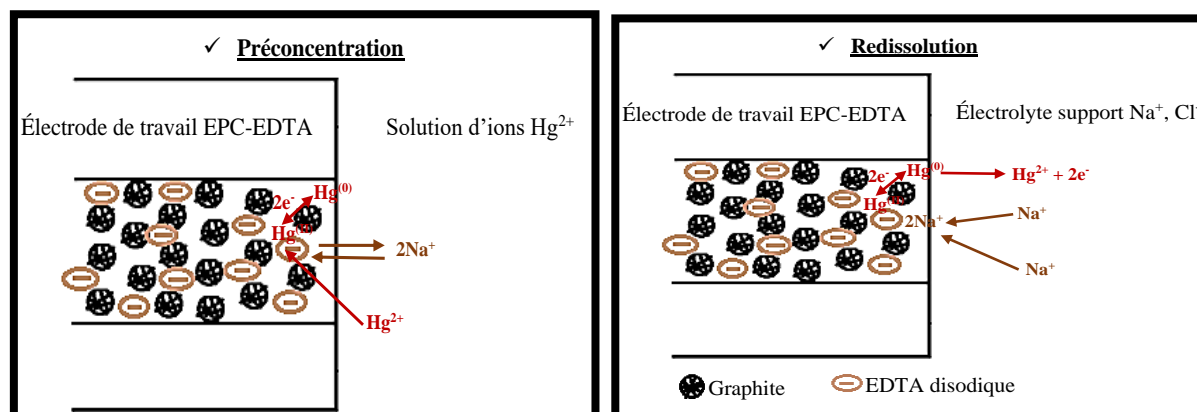


Figure 3 : Processus de transfert de masse et de charges à l'interface (EPC-EDTA)/(Hg<sup>2+</sup>, NaCl 0,3 M).

### 3.3. Optimisation des paramètres analytiques



Afin d'améliorer la performance du capteur, certains paramètres analytiques ont été optimisés (**tableau II**). Il s'agit entre autres de la concentration et du pH de l'électrolyte support NaCl, de la teneur en EDTA dans le mélange, du potentiel et du temps d'accumulation, et enfin de la vitesse d'agitation de l'électrolyte.

Tableau II : Valeurs optimales des paramètres analytiques

Paramètres	% EDTA	C <sub>NaCl</sub>	pH	v <sub>agitation</sub>	E <sub>dépôt</sub>	t <sub>dépôt</sub>
Valeurs optimales	10	0,3 M	5,0	600 rpm	-0,8 V	5 min

### 3.4. Étude de la performance de l'électrode EPC-EDTA

Les caractéristiques de performance à définir pour les capteurs sont les suivantes : le domaine de linéarité ; la limite de détection (LD) ; la limite de quantification (LQ) ; la sensibilité (pente de la droite d'étalonnage) et la précision de la mesure. La détermination de ces caractéristiques passe nécessairement par l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Après avoir déterminé les conditions optimales des paramètres (**tableau II ci-dessus**), Hg<sup>2+</sup> a été détecté à différentes concentrations sur l'EPC-EDTA en utilisant la voltamétrie à onde carrée (**figure 4-A**). Les essais de calibration ont permis d'établir, dans ces conditions, une droite d'étalonnage dans un intervalle de dosage compris entre 0,1 et 3,0 μM (**figure 4-B**). Dans cette plage de concentration, l'intensité de pic de Hg (II) augmente linéairement avec sa concentration. On a donc obtenu une équation linéaire  $I_p = 115,86 \times [Hg^{2+}] + 0,6419$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9977$  ( $I_p$  en μA et  $[Hg^{2+}]$  en μmol/L).

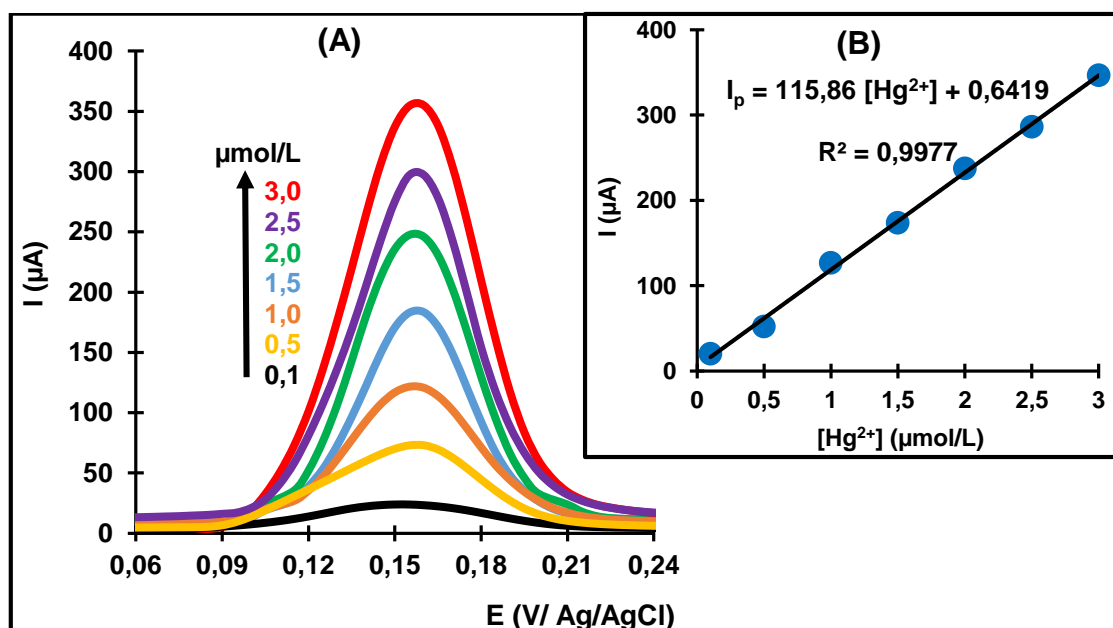


Figure 4 : Variation des courants de pics en fonction de la concentration de Hg<sup>2+</sup> (0,1 à 3,0 μM) sur l'EPC-EDTA dans NaCl 0,3 M à pH 5. (A) : VOC de Hg<sup>2+</sup>  $I = f(E)$  ; (B) : Droite de calibration.

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont calculées d'après les formules suivantes [10] :

$$LD = \frac{k Sy}{a} \quad \text{Relation 4}$$

$$LQ = \frac{k' Sy}{a} \quad \text{Relation 5}$$

$k = 3$  pour une précision de 95 % et  $k' = 10$  pour une précision de 95 % [11].

$S_y$  est l'écart-type résiduel entre les mesures,  $a$  est la pente de la droite de calibration.

L'écart type résiduel  $S_y$  dans le cas d'une corrélation linéaire est donné par l'équation :

$$S_y = \sqrt{\frac{S}{n-2}} \quad \text{Relation 6}$$

Avec  $n$  le nombre de points expérimentaux et  $S$  la somme des carrés des résidus. Les résidus représentent les écarts de valeurs entre les points expérimentaux et la droite d'étalonnage en chaque point.

$$S = \sum_i^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad \text{Relation 7}$$

Avec  $y_i$  la valeur expérimentale et  $\bar{y}_i$  la valeur relevée sur la droite d'étalonnage.

La limite de détection calculée, dans le domaine de concentration 0,1 à 3  $\mu\text{mol/L}$ , a pour valeur 0,075  $\mu\text{mol/L}$ . La limite de quantification est évaluée à 0,25  $\mu\text{mol/L}$ .

Une solution étalon de mercure (II) à 1  $\mu\text{mol/L}$  a été dosée et le taux de recouvrement obtenu est de l'ordre de 99,71 %.

S'agissant de la précision, nous avons déterminé la reproductibilité entre les mesures. Les courbes  $i = f(E)$  ont été enregistrées 5 fois pour une concentration constante en  $\text{Hg}^{2+}$  2  $\mu\text{mol/L}$  dans les conditions optimales sur l'EPC-EDTA. On obtient un écart-type entre les mesures de 2,95  $\mu\text{A}$ . La DSR (Déviation Standard Relative) calculée est de 1,25 %. Cette valeur est encore plus faible que celle obtenue par A. Moutcine et A. Chtaini (3,1 %) [12].

$$\text{DSR} = 100 \times \frac{S_y}{\bar{y}_i} \quad \text{Relation 8}$$

Par rapport à certains capteurs dans la littérature [8, 13, 14], la performance de l'EPC-EDTA est telle qu'il pourrait être utilisé pour le dosage des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans des échantillons d'eaux réels à des niveaux de traces. Cependant sa sensibilité peut être encore améliorée une fois mécanisme exact élucidé à partir des méthodes spectro-électrochimiques.

#### 4. Conclusion et perspectives

Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques mises à la disposition de l'analyste pour comprendre les interactions du mercure avec son environnement, les méthodes électrochimiques offrent des alternatives dans le domaine de l'analyse minérale, pour des coûts réduits dans notre contexte.

Notre principal objectif a été d'apporter une contribution scientifique à l'étude d'un capteur électrochimique pour l'électroanalyse des traces de  $\text{Hg(II)}$  dans une matrice aqueuse. A cet effet, une électrode à pâte de carbone modifiée avec de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EPC-EDTA) a été le capteur qui a fait l'objet de notre étude, l'EDTA étant un agent chélatant stable. Considérée comme l'un des meilleurs supports pour l'incorporation des modificateurs chimiques du fait de ses propriétés conductrices et catalytiques, l'électrode à pâte de carbone a été améliorée par une modification avec l'EDTA. L'EDTA mélangé avec la pâte de carbone selon une proportion massique 1:9 (EDTA : PC) permet l'amplification du signal analytique du mercure (II) dans les échantillons aqueux par rapport à l'EPC non modifiée. Cette amélioration des performances de détection a été attribuée à l'affinité entre les fonctions amines et acides carboxyliques de l'EDTA et le mercure.

Comme perspectives aux travaux qui ont été menés dans le cadre de ce mémoire, nous envisageons :

- de déterminer le mécanisme exact des réactions se déroulant à l'interface (EPC-EDTA) / ( $\text{Hg}^{2+}$ , NaCl 0,3 M) lors de la détermination électrochimique du mercure. Nous envisagerons une étude approfondie des interfaces (EPC-EDTA) / ( $\text{Hg}^{2+}$ , NaCl aqueux) par la mise en œuvre de méthodes spectroscopiques (RDX, XPS,...), ainsi que la spectro-électrochimie (combinaison des méthodes électrochimiques avec la spectroscopie UV-visible ou IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- d'améliorer la sensibilité de notre capteur afin d'atteindre des limites de détection encore plus basses et l'appliquer pour la détermination du mercure (II) dans des échantillons réels (les eaux, les sédiments, les sols, les aliments et les poissons, l'air...) afin de prévenir les risques sanitaires.

## 5. Références bibliographiques

- [1] PNUE. En bref: La convention de Minamata sur le mercure. Rapport international de l'ONU sur l'environnement, (2013) pp. 1–4.
- [2] J. Jayadevimanoranjitham and S. S. Narayanan. 2,4,6-Trimercaptotriazine incorporated gold nanoparticle modified electrode for anodic stripping voltammetric determination of Hg(II). *Appl. Surf. Sci.*, vol. 448, (2018), pp. 444–454.
- [3] D. Martín-Yerga, M. B. González-García and A. Costa-García. Electrochemical determination of mercury: A review. *Talanta*, vol. 116, (2013), pp. 1091–1104.
- [4] O. El Tall, N. Jaffrezic-renault, M. Sigaud and O. Vittori. Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, vol. 19, no. 11, (2007), pp. 1152–1159.
- [5] I. Adraoui and A. Amine. Détermination des métaux lourds par voie électrochimique. *Les Technol. Lab.*, vol. 18, no. 3, (2007), pp. 16–21.
- [6] B. Guel. Caractérisation structurale de disclenures de métaux de transition et étude de quelques interfaces solides/électrolyte. Thèse d'Etat, Université Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso. 2007.
- [7] A. Moutcine and A. Chtaini. Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode. *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 17, (2018), pp. 30–35.
- [8] A. Ayouba Mahamane. Contribution à l'étude de capteurs électrochimiques pour la détermination d'éléments traces métalliques dans une matrice aqueuse. Thèse de Doctorat, Université Joseph Ki-Zerbo, Burkina Faso. 2015.
- [9] Z. Gao, P. Li et Z. Zhao. Determination of iron chemically-modified carbon-paste electrodes. *Talanta*, vol. 38, no. 10, (1991), pp. 1177–1184.
- [10] J. Jasmin. Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces. Thèse de Doctorat, Université de Paris-Saclay, Paris. 2015.
- [11] E. Mathieu-scheers. Développement de capteur électrochimique pour la détection de micropolluants prioritaires. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans. 2018.
- [12] A. K. Sakira. Contribution au développement d'électrodes miniaturisées pour le dosage de métaux lourds à l'état de trace dans les eaux de consommation. Thèse de l'Université Joseph Ki-Zerbo, Burkina Faso. 2016.
- [13] I. Cesarino. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions. *Talanta*, vol. 75, no. 1, (2008), pp. 15–21.
- [14] A. Sánchez, S. Morante-zarcelero, D. Pérez-quintanilla, I. Sierra, and I. Hierro. Chemical determination of Hg (II) in natural waters using a carbon paste electrode modified with hybrid mesostructured silica nanoparticles. *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 163, no. 1, (2012), pp. 38–43.

## Urgent Need for Strategies to Reduce the Risks of Chlorpyrifos in Togo

DOUGNA Akpènè Amenuvevega<sup>1,2</sup>, ALFA SIKAMANDE Seyf Laye<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculté des Sciences et Techniques, LaCOSE, Université de Kara, BP. 404, Kara – Togo

<sup>2</sup>Laboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement, Université de Lomé, BP. 1515 Lomé – Togo

### Résumé :

Chlorpyrifos-ethyl (CP) is an organophosphate pesticide registered in various African countries and in Togo until 2024 for tomatoes and cotton. However, CP causes acute poisoning and learning difficulties in children directly exposed or through their mothers' wombs, such as developmental delays, autism spectrum disorders and intelligence quotient (IQ) deficits. The European Food Safety Authority (EFSA) presented the main conclusions on the toxicity of CP and advised its withdrawal from the list of registered pesticides. CP has been banned in the European Union since 2020 due to its reproductive toxicity and serious adverse effects on human health and the environment. Therefore, through this policy brief, based on a literature review, we would like to invite stakeholders through synergistic actions between ministries involved in pesticide management (health, agriculture, environment, labour, economy, higher education) to define strategies to reduce the risks of CP and take decisions for its severe restriction. Banning CP should not be a simple action but the establishment of alternative approaches to prevent CP poisoning while increasing crop yields and maintaining the quality of agricultural land in times of climate change. This work will be further completed by monitoring pesticide residues in drinking water and soil in an agricultural area to provide scientific data to guide adherence to sustainable agriculture.

**Keywords :** Chlorpyrifos-éthyl, Pesticide, Togo, neurotoxicity

**Mots clés :** Chlorpyrifos-éthyl, Pesticide, Togo, neurotoxicité

### 1. Introduction

In small-scale farms, the most widespread in Togo, residences are very close to field and spray drift of CP could reach easily children, bystanders, women classified as vulnerable population. Unfortunately, these farmers do not generally have a good knowledge of application rates and frequency of use and increase health risks for themselves and others due to exposure to CP[1]. CP is used against aphid, caterpillars etc. and registered for tomato and cotton crops in Togo [2] but easily used on the others available vegetables and fruits [3]. It is reported to be toxic for brain and induced learning difficulties in children exposed at first months or directly in their mother's womb [4,5]. Moreover, CP is reported to be toxic to fish, honeybees and aquatic invertebrates. Accumulation of acetylcholine resulting in CP poisoning symptoms (headache, nausea, rhinitis, vomiting, diarrhoea, dizziness) and eventually paralysis and death are also reported. Through this policy brief, we will outline the primary actions to be implemented to reduce the risk of exposure.

### 2. Methodology

This policy brief was realised based on national publications, international guidance documents and scientific articles.

### 3. Results

#### 3.1. Classification as highly hazardous pesticide

CP has been banned in the European Union since 2020 due to its reproductive toxicity and serious adverse effects on human health and the environment following European Food Safety Authority (EFSA) study. Indeed FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Management (JMPM) [6] has defined eight criteria to classify a pesticide as Highly Hazardous (HHP). JMPM stated that if a pesticide meets

one of eight criteria, it should be classified as HHP. Criteria 1 to 4 are related respectively to WHO classification by hazard (C1), Global Harmonized System (GHS) classification of carcinogenicity (C2), mutagenicity (C3) and reproductive toxicity (C4). Criterion 8 is related to pesticide that has shown a high incidence of severe or irreversible adverse effects on human health or the environment.

Therefore a renewal of registration of its pesticide, already banned in some countries of European Union, in Sri Lanka and Saudi Arabia (Rotterdam Convention) [5] should be avoided at the end of current registration. Unfortunately, in Togo, CP is still registered up to August 2024 despite the uncontrolled use of pesticide. Due to the above considerations, CP meets criteria C4 and C8 of JMPM and must be classified as HHP. Governments should make all efforts to define strategies to reduce risk.

### **3.2 Primary actions[5, 9, 10]**

National Committee for Pesticide Management (CNGP) **SMART** (Specific, measurable, achievable, relevant and time-bound) actions are required in six months. These actions are classified in three risk reduction strategies.

#### **Controlling registration, policy and legislation**

1. Organisation of workshop to determine interventions points for risk reduction with regard to CP life cycle
2. Implementation of post registration surveillance to prevent the burden of diseases linked to CP handling, use and exposure
3. Reducing of the cost of biopesticide registration

#### **Controlling use and children exposure**

1. Training farmers on safe equipment for spraying, buffer zone and spray-harvest interval to avoid residue on foodstuffs.
2. Guidance material providing to parents to avoid children exposure in area where children are frequent (garden, park, maternity etc.)

#### **Alternative approaches**

1. Enhancing farmers' skills on safer alternatives to CP as ecosystem approach through farmer field school
2. Implement community-based project on agriculture development focusing on gender, local knowledge (water management, composting, natural enemies) etc.

## **4. Conclusion**

Banning CP should not be a straightforward action but establishing alternative approaches to prevent CP poisoning in the context of climate changes. National Committee for Pesticide Management (CNGP), governmental authority in charge of pesticide management, should lead concerted actions for implementation of above recommendations. Each recommendation should be addressed to appropriate departments which are members of CNGP to make them successful.

## **References**

- [1].Adjrah, Y., Dovlo, A., Karou, S. D., et al. 2013. Survey of pesticide application on vegetables in the Littoral area of Togo. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 20, 715-720.
- [2].National Committee for Pesticide Management (CNGP-TOGO) 2019. List of pesticides registered in Togo. *Direction of plant protection*.
- [3].Housséni AHOUDI, Kissao GNANDI, Gnon TANOUAYI, et al. 2018. Assessment of pesticides residues contents in the vegetables cultivated in urban area of Lome (southern Togo) and their risks on public health and the environment, Togo. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* , 12, 2172-2185.

- [4].Christensen, K., Harper, B., Luukinen, B., et al. 2009. Chlorpyrifos General Fact Sheet. *National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services*. <http://npic.orst.edu/factsheets/chlorppgen.html>.
- [5].J. Routt Reigart & James R. Roberts 2013. Recognition and Management of Pesticide Poisonings. In: EPA (ed.) 6th ed.
- [6].FAO & WHO 2016. *Guidelines on Highly Hazardous Pesticides*, Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- [7].European Food Safety Authority 2019. Statement on the available outcomes of the human health assessment in the context of the pesticide peer review of the active substance chlorpyrifos. *EFSA Journal*, 28.
- [8].FAO & UNEP. 2017. Rotterdam convention on the prior informed consent procedure for certain hazardous chemicals and pesticides in international trade. [www.pic.int](http://www.pic.int).
- [9].FAO 2011. *Save and Grow: Guide for policymakers*, Rome.
- [10].FAO & WHO. 2009. *Guidelines on Developing a Reporting System for Health and Environmental Incidents Resulting from Exposure to Pesticide*, Rome, Italia: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

## **Pratiques agricoles et qualité physico-chimique du milieu biophysique à Savè au Bénin**

Mickael Vitus Martin Kpessou Saizonou<sup>1</sup>, Sourou Koutchoro Nicéphore Date<sup>2</sup>

Azim Mohamed Abibou<sup>1</sup>, Samson Ahognonhou Agossou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Unité de Recherche en Ecotoxicologie et Etude de Qualité- Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée- Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi.*

<sup>2</sup>*Institut de Géographie de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement Université d'Abomey-Calavi, Benin 01 BP 2009 Cotonou, Bénin.*

**Auteur correspondant** : Mickael Vitus Martin Kpessou Saizonou.

**Email** : [kpessou67@hotmail.com](mailto:kpessou67@hotmail.com)

### **Résumé**

De plus en plus les pratiques agricoles impactent la qualité de l'environnement. Cette étude se propose d'analyser les relations entre les pratiques agricoles et la qualité du milieu biophysique dans la commune de Savè. Des enquêtes ont été menées sur place auprès de 150 personnes à savoir des producteurs du coton, des autorités politico-administratives, des responsables d'Organisations Non Gouvernementales (ONG). Des échantillons de sols et d'eau ont également été prélevés et soumis à des analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus indiquent des corrélations positives entre les pratiques agricoles non respectueuses de la préservation de l'environnement et l'appauvrissement des sols. En effet, 21 % des enquêtés par exemple utilisent uniquement des herbicides pour le défrichage des champs et 49 % des personnes enquêtées reconnaissent soumettre leurs champs de coton à un usage intensif d'intrants chimiques à cause des attaques parasitaires. De plus, les pourcentages de bonne, moyenne et faible fertilité des sols analysés sont respectivement 16,67 ; 33,33 et 50. Par ailleurs, 50 % de ces sols contiennent de l'arsenic. Enfin, de façon générale, les eaux de surface présentent des paramètres physico-chimiques respectant les recommandations de l'OMS mais sur certains sites, dans les échantillons de sols, le taux d'azote total par exemple, de valeur 2840 ppm, est supérieur à la norme de même que celui du magnésium qui est 2278 ppm. Ces résultats permettent de renseigner une base de données pouvant aider à la sensibilisation des acteurs agricoles et faciliter la prise de décision au niveau administratif et politique à Savè.

**Mots-clés** : Corrélations, pratiques agricoles, milieu biophysique, Savè.

### **Agricultural practices and physico-chemical quality of biophysical environment in Savè in Benin**

#### **Summary**

More and more, the agricultural practices impact environment quality. This study aim to analyze correlations between these practices and biophysical environment quality in Save. Surveys were made with 150 people. Samples of soils and waters were also taken and their physico-chemical parameters analyzed. The results obtained reveal positive correlations between agricultural practices and the soils impoverishment. Indeed, for example, 21% of those enquired use only herbicid for land clearing and 49 % recognize the intesive use of chemical inputs. Similary, 50 % of soils contain arsenic. Finaly in general, surface waters physico-chemical parameters values meet WHO recommendations. But on some sites total nitrogen of up to 2840 ppm, are higher than standards and also those of magnesium, wich value is 2278 ppm. These results allow to get informations to build a data base wich can help in the way to sensibilize agricultural actors and facilitate taking decision at political and administrative level in Save.

**Keywords**: correlations, agricultural practices, biophysical environment, Save.

#### **1-Introduction**

Les pratiques agricoles sont de véritables facteurs d'appauvrissement des sols [1]. Au Bénin, comme dans beaucoup de pays en voie de développement, les sols sont exploités de façon empirique et sans une planification prospective rentable pour leur restauration. De même les ressources naturelles animales et halieutiques sont intensément exploitées créant d'importants déséquilibres pour l'environnement écologique. Le comblement des plans d'eau, la surexploitation des berges et l'eutrophisation des plans d'eau provoquent leur appauvrissement continu. A tous ces facteurs s'ajoutent, lorsqu'ils existent, des processus inadéquats de mécanisation de l'agriculture, qui détruisent les sols et également l'utilisation abusive et irraisonnée des engrais, pesticides et autres intrants agricoles et les décharges sauvages qui impactent aussi négativement les eaux de surface et même les eaux souterraines. En effet l'apport en

azote par les fertilisants et l'intensification des pratiques agricoles ont modifié de manière significative le cycle de l'azote, en enrichissant les écosystèmes agricoles en nitrates, notamment les eaux de surface et souterraines [2]. Selon Le Guillou [3], les principaux polluants des sols sont généralement les éléments traces métalliques (plomb, cadmium, zinc, cuivre, chrome ...) et autres substances chimiques toxiques. S'il est évident que l'agriculture est indispensable pour la survivance des êtres vivants, elle est aussi une véritable source de pollution des écosystèmes en retour, compte tenu des pratiques agricoles. La commune de Savè au Bénin n'échappe pas à tous ces phénomènes précités étant entendu qu'il s'y développe différentes cultures et intensément celle du coton avec des conséquences néfastes sur tous les compartiments de l'écosystème.

Ce travail de recherches se propose de mettre en évidence les impacts des pratiques agricoles et la qualité physico-chimique du milieu biophysique de la localité pour étayer les observations des populations et envisager des perspectives d'amélioration de la qualité du milieu.

## 2-Matériel et méthodes

La méthodologie a consisté à réaliser des enquêtes de terrain et à procéder à des prélèvements d'échantillons de sols et d'eaux de surface pour leur caractérisation physico-chimique.

### 2-1-Présentation de la zone d'étude

La figure 1 indique les sites de prélèvements de sols et d'eaux de surface dans la commune de Savè.

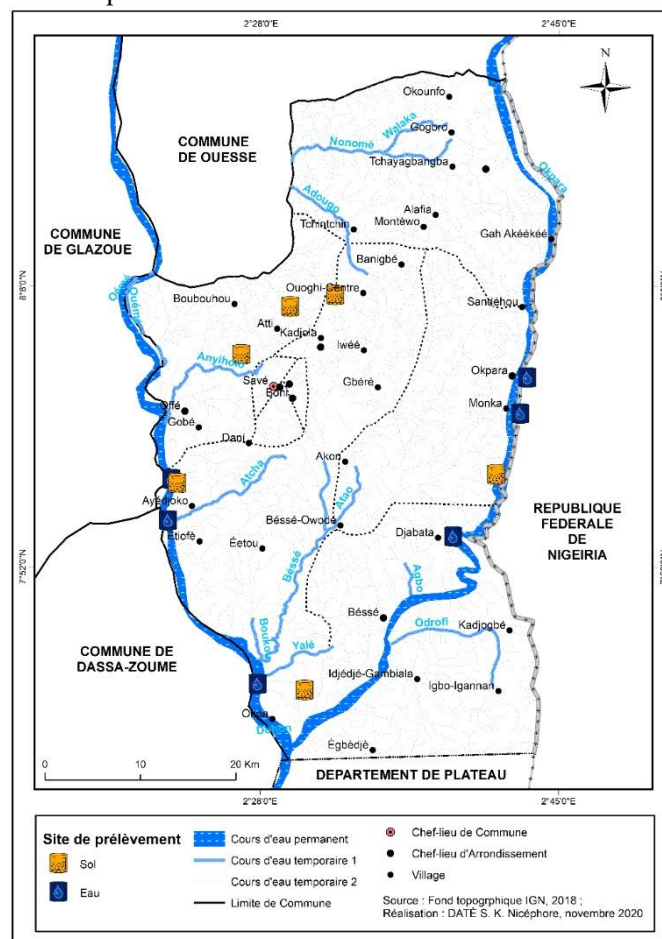


Figure 1 : Sites de prélèvements des eaux de surface et des sols dans la commune de Savè

### 2-2-Echantillonnage

#### • Sols

Les échantillons de sols ont été prélevés à l'aide d'une tarière à une profondeur comprise entre 0-20 cm dans des champs de coton dans 6 arrondissements (quatre d'intense et deux de faible production). Cinq champs de coton ont fait l'objet d'échantillonnage et un champ d'igname a été choisi comme témoin pour les analyses physico-chimiques. Chaque échantillon est obtenu en mélangeant les carottes de sols



prélevés de cinq points, à savoir les quatre angles et le milieu du champ concerné dans un sac en plastique dur portant mention de tous les renseignements nécessaires d'identification. Des tamis de différentes mailles ont été utilisés et les masses des refus (particules de sols n'ayant pas traversé le tamis) mesurées pour déterminer la granulométrie de chaque échantillon en vue de l'identification de la texture des sols prélevés en limon, argile et sable.

Arrondissements	Villages	Coordonnées géographiques
Offè	Gobé (E <sub>1</sub> )	7° 56' 46'' N 2° 23' 14'' E
Béssé	Okpa (E <sub>2</sub> )	7° 45' 01'' N 2° 30' 31'' E
Okpara	Monka (E <sub>3</sub> ) (Champ d'igname)	7° 57' 17'' N 2° 41' 26'' E
Sakin	Ouoghi Gare (E <sub>4</sub> )	8° 07' 29'' N 2° 32' 14'' E
Adido	Igbo Iyoko (E <sub>5</sub> )	8° 06' 49'' N 2° 29' 48'' E
Plateau	Dépôt A (E <sub>1</sub> )	8° 04' 06'' N 2° 26' 53'' E

**Tableau 1 : Répartition spatiale de l'échantillonnage des sols**

- **Eaux de surface**

Les eaux de surface ont été prélevées sur 6 sites dans les fleuves Ouémé et Okpara dans des flacons de  $\frac{1}{2}$  litre lestés et plongés dans les cours d'eau. Les flacons ont été préalablement lavés puis séchés au soleil avant d'être sur sites, rincés par les eaux à prélever. Les échantillons ont ensuite été conservés dans des glacières à environ 4°C pour être transportés au laboratoire pour les analyses physico-chimiques. Le pH a été mesuré sur place et au laboratoire et les teneurs en calcium, magnésium, potassium et sodium, par spectrométrie d'absorption atomique au moyen du SAA ICE 3000 Series Thermo Fischer. Les concentrations en éléments traces métalliques (cadmium, cuivre, zinc, plomb) et arsenic ont été déterminées avec le SAA ICE 3000 Series + VP100. Enfin les teneurs en azote total sont obtenues par colorimétrie et lecture au spectrophotomètre DR3800.

Arrondissements	Villages	Nom des cours d'eau	Coordonnées géographiques
	Gobé	Ouémé	7° 57' 00'' N et 2° 22' 54'' E

<b>Offè</b>	Ayédjoko	Ouémé	7° 54' 39'' N et 2° 22' 43'' E
	Djabata	Okpara	7° 53' 45'' N et 2° 38' 59'' E
<b>Béssé</b>	Okpa	Okpara, Ouémé	7° 45' 22'' N et 2° 27' 50'' E
	Monka	Okpara	8° 00' 45'' N et 2° 42' 48'' E
<b>Okpara</b>	Oké Owo I	Okpara	8° 02' 48'' N et 2° 43' 12'' E

**Tableau 2 : Répartition spatiale de l'échantillonnage des eaux de surface**

### 3- Résultats et discussion

#### 3-1-Pratiques agricoles et qualité des sols

Différentes pratiques agricoles développées dans la commune ont été séquencées à 3 niveaux à savoir : la préparation des champs, l'entretien des cultures, le post récoltes et les impacts afférents à chaque pratique sur l'environnement ont été relevés.

- **Techniques agricoles mises en œuvre pour la préparation des champs**

Le tableau 3 présente les résultats d'enquête des différentes pratiques agricoles de défrichage des champs.

Type de défrichage	Pourcentages d'agriculteurs (%)
Défrichage par labour	50
Défrichage à la houe et brûlage des hautes herbes	8
Brûlage intégral	21
Usage d'herbicide total	21

**Tableau 3 : Pourcentage des agriculteurs et techniques de défrichage**

Les techniques agricoles adoptées par la majeure partie des paysans enquêtés (50%) participent à la fertilisation des sols car les herbées labourées se décomposent et enrichissent les sols en matières organiques. Pour contourner les exigences physiques, voire financières de cette pratique agricole, 8 % des paysans enquêtés font le défrichage normalement mais brûlent les hautes herbes tandis que 21 % des enquêtés font tout consumer et cultivent après sur brûlis. Enfin, 21 % des paysans enquêtés utilisent des herbicides totaux pour nettoyer entièrement les champs.

Il faut noter que l'usage du feu comme des herbicides en agriculture ont un impact négatif sur les sols dans la mesure où ceux-ci y détruisent les micro-organismes et les vers de terre qui jouent un rôle essentiel dans le processus de leur fertilisation.

Le tableau 4 renseigne sur les proportions d'agriculteurs en fonction des techniques d'essouchage des arbres pratiquées lors de la préparation des champs.

Type d'essouchage	Pourcentages d'agriculteurs (%)
Essouchage et usage du feu	50

Essouchage et usage d'herbicide	43
Essouchage puis usage du feu et d'herbicide	7

**Tableau 4 : Pourcentage d'agriculteurs et techniques d'essouchage des arbres**

Les résultats obtenus indiquent une égale proportion (50%) des agriculteurs enquêtés qui recourent aux techniques traditionnelles à savoir l'essouchage et l'usage du feu, pendant que les 50 % restants font usage d'herbicide. S'il est évident que chacune de ces pratiques agricoles impacte négativement l'environnement, il est à souligner que l'usage d'herbicide amplifie cependant ces impacts.

- Pratiques agricoles utilisées pour le développement des cultures

Le tableau 5 indique les résultats d'enquête pour les techniques de labour.

Type de labour	Pourcentages d'agriculteurs (%)
Traditionnel (usage de houes et d'abas)	86
Tradi-moderne 1 (usage de houes, de d'abas et de machines agricoles)	7
Tradi-moderne 2 (usage de houes, de d'abas, de machines agricoles et de charrues attelées aux bœufs)	7

**Tableau 5 : Pourcentage d'agriculteurs et techniques de labour.**

Les résultats obtenus montrent que le labour manuel est pratiqué de façon quasi unanime (86 % des agriculteurs enquêtés) dans la commune. Ce procédé nécessite le déploiement de beaucoup d'énergie et du temps mais présente l'avantage de conserver la structure texturale des sols du fait de la relative faible profondeur dont la daba pénètre dans le sol contrairement aux lames profondes des charrues conduites par des bœufs ou celles des machines agricoles. Une faible mécanisation de l'agriculture (environ 14% des agriculteurs enquêtés) est donc notée dans la commune qui gagnerait cependant à œuvrer pour son amélioration mais en priorisant des machines conçues dans le souci de la préservation de la structure des sols dans lesquels les deux types de techniques de mise en terre des cultures ci-dessous indiquées, sont pratiquées :

Type de culture	Pourcentage d'agriculteurs (%)
Rotation de culture	93
Non rotation de culture	7

**Tableau 6 - a : Techniques culturales –type 1**

Type de culture	Pourcentage d'agriculteurs (%)
Monoculture	86
Association de cultures	14

**Figure 6-b : Techniques culturales – type 2**

La rotation des cultures se fait par une alternance entre le coton et une culture vivrière (maïs, igname, soja, piment, gombo ou tomate) dont la croissance rapide nécessite de l'azote. De même, des associations de cultures du coton et des produits vivriers, en l'occurrence le maïs en majorité sont pratiquées. Selon les 93 % des producteurs pratiquant la rotation des cultures, les engrais chimiques utilisés pendant l'année au cours de laquelle le coton est cultivé continuent de nourrir le sol l'année suivante pour obtenir un bon rendement. Cette technique culturale indique clairement l'implication des intrants chimiques agricoles dans la culture des produits vivriers. Des réponses des agriculteurs enquêtés, il ressort également que 100 % d'entre eux, reconnaissent faire usage d'engrais chimiques

pour la fertilisation et la lutte contre les ravageurs et qu'aucun d'entre eux n'utilise ni engrais biologique, ni pesticide biologique. Ces techniques culturales induisent un important appauvrissement des sols et 50 % des enquêtés ont même reconnu que dans le souci d'améliorer le rendement de leurs cultures ils n'hésitent pas à surdoser les engrais chimiques en multipliant par deux, trois, voire plus, les quantités conseillées. Cette pratique détruit tous les nutriments et réserves des sols qui ne se renouvellent quelques fois pas, même au-delà de dix ans de jachère.

- Techniques agricoles post récoltes

Type de techniques	Pourcentage d'agriculteurs (%)
Incération après dessouchement des cotonniers dans un délai de trois semaines après les récoltes	51
Dessouchement tardif des cotonniers ou dessouchement à une nouvelle saison de préparation des champs	49
Incineration de tout le champ à une nouvelle saison de préparation des champs	00

**Tableau 7: Techniques agricoles post récoltes.**

La prévention des attaques des pieds des cotonniers d'une future saison de cultures par les parasites justifie le dessouchement et l'incinération des pieds dans un délai de 3 semaines par les 51 % des producteurs enquêtés. Inversement, 49 % de ceux-ci ignorent ces attaques et procèdent tardivement au dessouchement ou consomment tous les champs du coton lors d'une nouvelle préparation culturale. De même, certains agriculteurs font usage abusivement des pesticides et tout ceci présente les risques d'appauvrissement des sols car le feu et les pesticides y détruisent les micro-organismes.

Les résultats d'enquêtes révèlent enfin qu'un fort pourcentage (86 %) d'agriculteurs ne pratiquent pas la jachère volontaire. Ceci met en évidence la forte pression agricole exercée sur les sols et les difficultés de leurs reconstitutions naturelles dans la commune. Malheureusement les terres appauvries sont rapidement abandonnées au profit de nouvelles terres plus fertiles créant ainsi le nomadisme des agriculteurs et ses corollaires, notamment l'extension de l'intrusion des polluants issus des pratiques agricoles dans les eaux de surface.

Les tableaux 8 et 9 ci-dessous présentent les résultats des paramètres chimiques des sols

Paramètres chimiques	Normes (ppm)	E <sub>1</sub> (ppm)	E <sub>2</sub> (ppm)	E <sub>3</sub> (ppm)	E <sub>4</sub> (ppm)	E <sub>5</sub> (ppm)	E <sub>6</sub> (ppm)
<b>N total</b>	1200-2200	<b>2840</b>	272	126	840	1512	220
<b>Ca</b>	2000-3200	102,71	122,64	54,34	48,12	152,25	65,75
<b>Mg</b>	360-720	408,07	668,29	367,12	82,42	<b>1670,87</b>	<b>2277,76</b>
<b>K</b>	60-100	<b>141,99</b>	<b>288,57</b>	<b>416,62</b>	34,41	<b>861,27</b>	<b>808,70</b>
<b>Na</b>	70-160	57,63	32,88	115,11	21,86	<b>178,20</b>	<b>232,04</b>
<b>pH</b>		6,06	7,08	7,34	6,57	6,83	6,37

**Tableau 8 : pH et teneurs en nutriments chimiques des échantillons de sols**

Les résultats indiquent une carence en calcium de tous les échantillons mais particulièrement au niveau de E<sub>4</sub>, les teneurs de tous les nutriments analysés sont inférieures aux normes, mettant en évidence le déséquilibre de la structure des sols de ce champ. E<sub>6</sub> présente une carence en azote total et calcium et un excès en magnésium, en sodium et en potassium. Les autres échantillons de sols prélevés, surtout dans les champs de coton, révèlent aussi un déséquilibre de la structure des sols. En effet E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>5</sub>, hormis le magnésium pour E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> et l'azote total pour E<sub>5</sub> qui respectent les normes, tous les autres paramètres sont en carence ou en excès. Tous ces déséquilibres (carence ou excès) des constituants chimiques des sols dans les champs de coton pourraient être liés aux pratiques agricoles développées à savoir l'usage d'engrais, des pesticides et herbicides chimiques et des techniques de brulis, sans mises en jachères naturelles.

Selon Ballot *et al.*, [4], l'azote, le bore et le zinc sont indispensables au sol pour la croissance des végétaux. Des retards de croissance pourraient donc être enregistrés dans les champs des échantillons E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> et E<sub>6</sub>. Par ailleurs, la présence du phosphore et du magnésium est également utile dans le sol pour le grossissement des végétaux. Des anomalies de grossissement des fruits pourraient également être enregistrées dans les champs des échantillons E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>6</sub>.

ETM	Normes AFNOR <sup>1</sup>	Normes APITET <sup>2</sup>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>
Cd	2	0,05 - 0,45	0,13	0,13	0,10	0,13	0,11	0,16
Cu	100	2 – 20	0,24	2,13	2,02	0,15	3,72	3,20
Zn	300	10 – 100	0,88	5,72	3,98	n.d	10,26	6,20
Pb	100	9 – 50	2,73	1,28	4,63	1,38	2,52	3,94
As	19	1 – 25	0,03	n.d	n.d	0,09	n.d	0,16

**Légende :** n.d : non détecté

**Tableau 9 : Teneurs en ETM des sols**

Toutes les teneurs en ETM sont inférieures à la norme AFNOR NFU 44-041. Selon Ballot *et al.*, [4], la présence du zinc dans un sol est indispensable pour la croissance des cultures ou des végétaux en général. L'échantillon 4 ne contient pas du tout de zinc. Ceci montre jusqu'à quel point les mauvaises pratiques culturales, notamment l'utilisation exagérée des intrants chimiques, peuvent vider le sol des éléments nutritifs. Seul l'échantillon 5 contient un taux de zinc conforme à la norme ASPITET. Tous les échantillons possèdent une concentration en cadmium conforme à la norme ASPITET et des teneurs en plomb et arsenic inférieures aux normes AFNOR et ASPITET. L'arsenic n'a pas été détecté dans les échantillons 2, 3 et 5. Ceci pourrait signifier que les pratiques agricoles n'ont pas pour le moment engendré une pollution de tous les sols de la commune par rapport à ces métaux. Cependant, tous les échantillons contiennent des traces de cadmium et de plomb tandis que les échantillons E<sub>1</sub>, E<sub>4</sub> et E<sub>6</sub> contiennent des traces d'arsenic. Les teneurs en cuivre des échantillons E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>5</sub> et E<sub>6</sub> sont conformes à la norme définie par ASPITET. Par contre celles des échantillons E<sub>1</sub> et E<sub>4</sub> sont inférieures à celle-ci. Les échantillons E<sub>1</sub> et E<sub>4</sub> ne contiennent pas du cuivre. Ceci indique un déséquilibre au niveau de ces deux échantillons et pourrait résulter de la culture du coton mais également des mauvaises pratiques

<sup>1</sup>Apports d'une Stratification Pédologique à l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces

<sup>2</sup> Association Française de Normalisation

dans les multiples usages des eaux de surface (lessive, vaisselles, baignades) par les populations qui induiraient par conséquent, des impacts négatifs sur la qualité des sols mais aussi sur celle de ces eaux de surface.

### 3-3- Pratiques agricoles et dégradation des eaux de surface

- Impacts des pratiques industrielles modernes agricoles

La culture de la canne à sucre et des cultures maraîchères et vivrières se pratique sur d'importantes surfaces pendant toute l'année par des méthodes agricoles à l'échelle industrielle dans la commune de Savè. Pour ce faire, l'eau est pompée du fleuve Ouémé à l'aide des moyens modernes en période de crue puis stockée dans un barrage. En début de décrue, le pompage devient plus accru avec beaucoup plus de pression sur le fleuve entraînant du fait des menaces de la survie des espèces aquatiques. De surcroît, des eaux usées industrielles sommairement épurées, sont utilisées dans l'agriculture ou rejetées dans le fleuve Ouémé et constituent de potentiels facteurs de dégradation des eaux de ce fleuve.

A tout ceci il faut ajouter la mauvaise gestion des emballages des engrais, herbicides et pesticides chimiques. En effet, les agriculteurs reconnaissent pour la plupart, jeter les flacons contenant des résidus de pesticides dans la nature. Durant toute la saison pluvieuse ces résidus sont lessivés et sont transportés dans les cours d'eau avant la saison sèche. Certains agriculteurs brûlent ces emballages et d'autres par contre, les enfouissent dans les champs. Tout ceci se fait des fois, après une longue période d'abandon en vrac dans les alentours des champs. Ces comportements présentent de potentiels risques de dangers pour la population et les eaux de surface.

- Paramètres physico-chimiques des échantillons d'eaux superficielles

Le tableau 10 indique les résultats des paramètres physico-chimiques des eaux de surface.

Paramètres	Normes OMS (eau potable)	Normes FAO (eau d'irrigation)	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>
pH	6,5<pH<8,5	6,0<pH<8,5	7,56	7,90	7,54	7,58	7,56	8,00
Conductivité électrique (µS/cm)	250	0-300	72,20	75,40	66,60	74,60	71,50	67,80
(O <sub>2</sub> diss.)	> 5 α	>5 α	8,81	8,86	8,77	8,78	8,80	8,62
Salinité	Non précisée	0-2000	30	30	30	30	30	30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	0,5	0-6,43	0,28	0,16	0,38	0,25	0,47	0,17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	45	0-44,3	1,31	0,75	1,78	1,17	2,20	0,80
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	250 φ	0-10	1,80	1,20	2,30	1,80	3,80	2,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	500 φ	0-960	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	4,00

**Légende :** φ Valeurs uniquement au niveau du Décret N°2001-094 [5].

α Norme de l'Oxygène dissous (O<sub>2</sub> diss.) complétée selon les Valeurs de Référence de la Directive Cadre sur l'Eau [6,7 et 8].

**Tableau 10 : paramètres physico-chimiques des eaux de surface**

En dehors de la salinité dont la norme pour l'eau potable n'est pas définie, toutes les teneurs des paramètres mesurées sont inférieures aux normes. Ces eaux sont favorables à l'irrigation en agriculture et propices pour la survie des espèces aquatiques. Cependant tous les échantillons prélevés dans la commune présentent des taux de salinité de 30 mg/L. Cette valeur non négligeable pourrait être liée à l'usage des engrais chimiques par les paysans, au ruissellement des résidus d'engrais chimiques dans les eaux superficielles pendant la saison des pluies, à d'autres usages domestiques de l'eau ou aux mauvaises pratiques dans l'élevage. La consommation de ces eaux par les paysans présenterait donc un potentiel danger pour leur santé.

### 3-4- Synthèse de l'évaluation des impacts des activités agricoles sur les composantes de l'environnement

Le tableau 11 fait la représentation de la matrice de Léopold utilisée pour apprécier les impacts des activités agricoles sur l'environnement dans la commune de Savè à chaque phase d'activité agricole.

Activités agricoles par phase	Phase préparatoire des champs		Phase d'exécution des activités champêtres					Phase d'exploitation des produits agricoles			
	Défrichage	Labour	Semis/ Plantations	Sarclages	Utilisation d'engrais	Utilisation de pesticides	Utilisation d'herbicides	Récolte	Transformation	Alimentation	
Milieu biophysique	Sols	-	-	+	+/-	-	-	-	+	+	+
	Végétation	-	-	+	+/-	-	-	-	+	+	+
	Eaux superficielles					-	-	-			
	Air	-			+/-	-	-	-	+/-	+/-	
	Cultures	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+	+	
Milieu humain	Activités socio-économiques	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Santé	+/-	+ /-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+
	Développement local	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

**Légende :** (+), (-), (+/-) : Impact positif, négatif ou plus ou moins négatif

Tableau 11: Matrice de Léopold des impacts environnementaux des activités agricoles.

Cette matrice indique que lors des différentes phases des activités agricoles, les deux composantes de l'environnement, à savoir le milieu biophysique et le milieu humain, sont impactées. Elle permet également de déduire que les sous-composantes de l'environnement les plus impactées négativement par les activités agricoles sont le sol, la végétation, l'air et l'eau ; le sol et la végétation le sont lors de la phase de préparation des champs à cause de l'utilisation des herbicides et du feu pour le dessouchage des arbres et arbustes. Cependant au moment du sarclage, le sol et la végétation sont impactés positivement si le sarclage se fait par la houe ou les outils modernes de sarclage qui ne s'enfoncent pas profondément dans le sol. Par contre le sol et la végétation sont négativement impactés lors du sarclage au moyen d'herbicides sélectifs. Par ailleurs, toujours à la phase d'exécution des activités champêtres, les quatre sous-composantes naturelles du milieu biophysique à savoir l'eau, l'air, le sol et la végétation, sont négativement impactées lorsque les intrants chimiques agricoles sont utilisés.

Delaunoy *et al.* [9], fustigent le travail mécanique notamment l'utilisation des grands engins mécaniques qu'ils considèrent comme une mauvaise pratique agricole et Bispo *et al.* [10], indiquent que les mauvaises pratiques agricoles, les faibles restitutions organiques, l'apport de produits résiduels organiques et l'évolution des conditions biogéochimiques font évoluer le pH tandis que les apports de produits phytosanitaires modifient la composante biologique des sols et donc la biodiversité qu'ils hébergent. Pour ces auteurs le passage des tracteurs et des engins lourds détruisent la structure des sols. Il faut toutefois relativiser en notant que la mécanisation de l'agriculture en elle-même n'est pas une mauvaise pratique contrairement aux analyses précédentes et qu'elle ne la devient que quand elle ne respecte pas l'environnement surtout lorsqu'elle fait intervenir de très lourds engins agricoles de labour et de sarclage à profondes lames qui tassent et détruisent la structure du sol.

Pour Doumbia (2007) [11], FAO (2015) [12], et Kouadio (2018) [13], les valeurs des paramètres physico-chimiques et la texture du sol sont des indicateurs d'appréciation de sa bonne santé, de la vie qui s'y mène, en l'occurrence de la vie des micro-organismes et déterminent par conséquent sa fertilité. En plus de la protection de la texture des sols et du contrôle de l'utilisation des produits phytosanitaires et intrants chimiques agricoles il est important que les concentrations des constituants chimiques respectent les valeurs adéquates pour une bonne mais surtout une saine productivité agricole. Par ailleurs, Doumbia (2007) [11] affirme que les paramètres bases échangeables, les matières organiques du sol, le pH et les éléments fins sont les fondements de la productivité, de la durabilité et représentent les principaux indicateurs de l'évolution de la fertilité physico-chimique du sol. Toutes les observations précédentes mises en relation avec les différentes pratiques agricoles et les valeurs des paramètres physico-chimiques des sols et des eaux de surface de la commune de Savè révèlent les implications des dites pratiques sur la qualité du milieu biophysique de la commune.

## Conclusion

Cette étude permet de mettre en évidence des modifications des constituants des sols dans la commune de Savè à cause des techniques agricoles pratiquées dans la commune. En effet des franges importantes des agriculteurs font usage de considérables quantités de pesticides et d'herbicides pour le défrichage et le désherbage des champs, d'engrais chimiques pour les différentes cultures mais principalement pour celle du coton pendant que la technique de brulis est utilisée par quelques agriculteurs à certaines étapes du processus de production. Plusieurs raisons sous-tendent la mise en œuvre de ces pratiques qui sont parfois motivées par le retard dans les prises de décision de dessouchement des pieds de coton par certains agriculteurs, le souci de célérité dans la production et la volonté d'amélioration des rendements des cultures. Les travaux ont également permis d'apprécier l'impact des pratiques agricoles sur la qualité des eaux de surface qui sont, de façon directe ou indirecte, les réceptacles des résidus de pesticides, herbicides et engrais chimiques utilisés. Ces eaux présentent des taux de salinité qui les rendent impropres à la consommation humaine. Cependant certains agriculteurs les consomment dans leurs champs et ceci appelle à une sensibilisation de la part des autorités socio-politiques de la commune.



## Références bibliographiques

1. ACCLASSATO Denis, 2013: Ten years after the Maputo declaration on agriculture and food security: an assessment of progress, West Africa structure and content of country studies. European Centre for Development Policy Management (ECDPM), ROPPA, Etude du Bénin, 32 p.
2. FERRANT Sylvain, 2009 : Modélisation agro-hydrologique des transferts de nitrates à l'échelle des bassins versants agricoles gascons. Université de Toulouse, Thèse, Sciences de l'Environnement, 209 p
3. LE GUILLOU Maëla, 2009 : Diagnostic et cartographie des risques de pollution de l'environnement (eau, plantes, sol) par les éléments traces métalliques autour de fermes camelines au Kazakhstan. Université de Montpellier II (UM II), Master en Biologie Géosciences Agro-Ressources Environnement, Ecologie Fonctionnelle et Développement Durable, Elevage des Pays du Sud : Environnement, Développement, Rapport de Stage de Master II, 53 p.
4. BALLOT Christian Simplicie Armand, MAWUSSI Guy, ATAKPAMA Wilfried, MOITA-NASSY Moïse, YANGAKOLA Marc Théophile, ZINGA Ives, SILLA Sylvain, KPERKOUMA William, DERCON Germain, KOMLAN Bruno et KOFFI Arnaud, 2016 : Caractérisation physico-chimique des sols en vue de l'amélioration de la productivité du manioc (*Manihot esculenta* Crantz) dans la région de Damara au centre-sud de Centrafrique, *Agronomie Africaine*, Numéro 28, Volume 1, p. 9-23.
5. Décret N°2001-094 du 20 février 2001 fixant les normes de qualité de l'eau potable en République du Bénin, 21 p.
6. IFREMER Environnement, 2017 : Paramètre hydrologique/Oxygène dissous. France, Fiche paramètre, 3 p
7. HUBICHE Jean-Luc, 2002 : *La dynamique de la vie, l'eau support de vie : l'Oxygène de l'eau*. Cahier Indicateur N°1, janvier 2002, 6 p.
8. CRE Laurentides, 2009 : Oxygène dissous. Québec, Article, 4 p
9. DELAUNOIS Antoine, FERRIE Yves, BOUCHE Marcel, COLIN Carole et RIONDE Cécile, 2013 : *Guide pour la description et l'évaluation de la fertilité des sols*. France, Chambre d'agriculture du Tarn et INRA de Montpellier, 39 p.
10. BISPO Antonio, CHENU Claire, GRIFFON Michel, LEMAIRE Emmanuelle, VALENTIN Christian et WALTER Christian, 2013 : Quelles recherches sur les sols agricoles ? Agence Nationale de la Recherche (ANR), 23 p
11. DOUMBIA Noumoutie Amadou, 2007 : *Diagnostic sur la fertilité des sols dans la zone cotonnière du Mali : Etudes sur les matières organiques du sol*. République du Mali, Institut Polytechnique Rural de Formation et de Recherche Appliquée (IPR/IFRA) de Katibougou, Mémoire de Master, 64 p
12. FAO, 2015c : Insigne des sols. Youth United Nations Global Alliance (YUNGA), Série « Apprendre et agir », 124 p.
13. KOUADIO N'Goran Emmanuel, KOFFI Kassin Emmanuel, KOUAKOU Brou Julien, MESSOUM Francis Gustave, KOUAME Brou, N'GUESSAN Brou Dominique, 2018 : Diagnostic de l'état de fertilité des sols sous culture cotonnière dans les principaux bassins de production de Côte d'Ivoire. *European Scientific Journal*, Vol.14, No.33 ISSN: 1857 – 7881 (Print) e - ISSN 1857- 7431, p.221-238.

## Quantification et caractérisation physico-chimique et microbiologique des déchets biomédicaux de l'hôpital la "croix" de Zinvié au Bénin

FOSSOU S. Arlette R<sup>1,2,3\*</sup>, AGBANGNAN DOSSA C. Pascal<sup>2</sup>, AZONHE Thierry<sup>3</sup>, WOTTO Valentin D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire, Faculté des Sciences et Technique, Université d'Abomey-Calavi (LCP3M/FAST/UAC), 01BP 526 Cotonou Bénin

<sup>2</sup>Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi Université d'Abomey-Calavi (LERCA/EPAC/UAC), Bénin.

<sup>3</sup>Laboratoire Pierre PAGNEY: Climat, Eau, Ecosystème et Développement (LACEEDE/IGATE/UAC), Benin

\*Adresse pour correspondance : [fsrarlette@gmail.com](mailto:fsrarlette@gmail.com)

### Résumé

A l'instar de toutes les chaînes d'activités humaines, les soins médicaux génèrent des déchets, sources de pollution et de dissémination de micro-organismes pathogènes.

Dans le but de contribuer à l'amélioration de la gestion des déchets biomédicaux dans les structures sanitaires au Bénin, les déchets solides et liquides produits au centre hospitalier "La croix" au sud du Bénin ont été collectés, quantifiés et analysés aux plans physico-chimique et microbiologique selon les normes AFNOR [1]. Des résultats obtenus, il ressort que 37,30 tonnes de déchets infectieux, 86,16 kg de déchets anatomiques et environ 132276 Litres d'eaux usées sont produits par an dans les différents services du centre. Les paramètres physico-chimiques déterminés sur les effluents liquides dépassent largement les normes de rejet [2,3], surtout pour les déchets prélevés au laboratoire (DBO<sub>5</sub>:1150mg/L, DCO : 5430mg/L, NTK : 147mg/L et phosphore 30mg/L). L'analyse microbiologique révèle la présence de quelques germes responsables d'infections nosocomiales (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia Coli*). Au vu de la quantité et de la qualité des déchets produits, il urge de trouver des méthodes appropriées pour leur gestion et leur traitement en vue d'une meilleure protection de l'environnement.

**Mots clefs** : déchets, traitement, infections nosocomiales, environnement.

### Quantification and physico-chemical and microbiological characterization of biomedical waste from the hospital "La Croix" of Zinvié in Benin

#### Abstract

Like all chains of human activity, medical care generates waste, which is a source of pollution and the spread of pathogenic microorganisms.

In order to contribute to the improvement of the management of biomedical waste in health structures in Benin, the solid and liquid waste produced at the hospital "La Croix" in the south of Benin were collected, quantified and analyzed at the physicochemical and microbiological levels according to AFNOR standards [1]. The results obtained show that 37.30 ton of infectious waste, 86.16 kg of anatomical waste and approximately 132276 liters of wastewater are produced per year in the various departments of the Hospital. The physico-chemical parameters determined on the liquid effluents greatly exceed the discharge standards [2,3], especially for the waste sampled in the laboratory (BOD<sub>5</sub> : 1150mg/L, COD : 5430mg/L, total nitrogen 147mg/L and phosphorus 30mg/L). At the microbiological level, we note the presence of some germs which engenders nosocomial infections (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia Coli*). In view of the quantity and quality of the waste produced, it is urgent to find appropriate methods for their management and treatment for better environmental protection.

**Keywords** : waste, processing, nosocomial infections, environment.

#### 1. Introduction

Les centres médicaux sont de grands producteurs de déchets solides, liquides, gazeux ou radioactifs dont la mauvaise gestion est préjudiciable tant pour le personnel sanitaire, les malades, les garde-malades, les populations environnantes que pour l'environnement de vie. Certains auteurs les identifient comme une source non négligeable d'émission de composés chimiques dans les écosystèmes aquatiques [4].

Une prise de conscience face à la gestion de ces déchets s'est imposée aux scientifiques, aux organismes en charge de la santé et à l'humanité entière à cause du nombre très élevé de cas d'infections nosocomiales enregistrées ces dernières années [5]. Moutl travaux réalisés sur les effluents hospitaliers ont mis en évidence la présence de germes résistants aux antibiotiques, des concentrations élevées de molécules chlorées et des métaux lourds tels que le mercure et l'argent [6,7].

L'objectif de cette étude est de procéder à la collecte, la quantification et à la caractérisation physico-chimique et microbiologique des déchets produits par le centre « Hôpital la Croix de Zinvié ».

## 2. Matériels et méthodes

Il s'agit d'une étude de type transversal, quantitatif et analytique. La prise de la masse des déchets solides a été faite de manière hebdomadaire pour les déchets infectieux et de façon mensuelle pour les déchets anatomiques. Les différents sachets poubelles issus de la collecte au niveau des différents services après le tri des déchets à la source sont accrochés à la balance pour relever le poids des déchets. Les eaux usées ont été collectées dans des seaux en plastique puis mesurées à l'aide d'une éprouvette graduée de 1000mL. Les échantillons à analyser ont été prélevés dans des flacons polyéthylène de 1,5L préalablement lavés et séchés puis transportés au laboratoire dans des glacières thermostats. La Mesure du pH a été effectuée "in situ" au moyen d'un pH-mètre. L'azote total a été dosé par la méthode au Kjeldahl, la DBO<sub>5</sub>, la DCO et la teneur en phosphore ont été évalués suivant les normes françaises [1].

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Résultats

#### 3.1.1. Déchets solides

La production hebdomadaire des déchets infectieux solides au centre hospitalier la Croix est évaluée à 811,85 kg, soit une estimation annuelle d'environ 37 tonnes contre 86 Kg de déchets anatomiques (Tableau I). Le transport de ces déchets à l'intérieur du centre se fait de manière presque exclusivement manuelle du lieu de production au lieu d'entreposage et leur traitement est assuré par une structure externe qui procède à un enlèvement hebdomadaire au moyen d'une camionnette.

Tableau I : Poids des déchets solides

Catégorie	Moyenne des quantités hebdomadaire en Kg	Moyenne des quantité mensuelle en Kg	Quantité annuelle extrapolée en Kg
<b>Tous déchets infectieux</b>	811,85	3108,50	37 302
<b>Déchets anatomiques</b>	Non évaluée	7,16	86,16

#### 3.1.2. Déchets liquides

Le volume annuel total extrapolé des effluents du centre s'élève à 132276 L (tableau II). Le volume de rejets des services de moyenne production (Maternité et bloc opératoire) et celui des services de faible production (Radiologie et échographie, urgence, de Kinésithérapie /isolement/ ophtalmologie, pédiatrie/ néonatalogie, chirurgie A, B, C, pansement et médecine) font respectivement la moitié et le quart du volume total produit au laboratoire qualifié à juste titre de service de forte production.

Tableau II : Volume des déchets biomédicaux liquides produits par service

Catégories de services	Service forte production*	à Service moyenne production**	à Service faible production***	Tous services confondus
<b>Volume moyen journalier (L)</b>	90,6	48,44	24,99	362,4
<b>Volume annuel extrapolé (L)</b>	33069	17680	9121	132276

Legendre : \*(Laboratoire), \*\*(Maternité et bloc opératoire), \*\*\* (Radiologie et échographie, urgence, de Kinésithérapie /isolement/ ophtalmologie, pédiatrie/ néonatalogie, chirurgie A, B, C, pansement, et médecine).

Même si les eaux usées sont issues des eaux consommées, ces deux volumes ne sont cependant pas égaux : le coefficient de 80 % est appliqué au deuxième pour déterminer le premier dans le milieu domestique [8] et entre 80 et 90% dans le milieu hospitalier [9,10]. En considérant la moyenne de ces valeurs l'on peut déterminer la quantité totale d'eaux usées grâce à l'expression

$$V_{\text{Eaux usées}} = 0,85 \times V_{\text{Eaux consommées}} \quad (1)$$

Par ailleurs, dans les pays en développement, les volumes d'eaux consommées en milieu hospitalier se situeraient autour de 500 litres par lit et par jour [Laber *et al.*, 1999] cité par [11] d'où la quantité journalière d'eau consommée par centre peut être évaluée suivant l'équation :

$$V_{\text{Eaux consommées}} = Q \times N \quad (2)$$

où Q représente la quantité d'eau par lit par jour et N le nombre de lits occupés.

En estimant le nombre de lits occupé à 80% de l'existant on peut déduire des deux équations précédentes que :

$$V_{\text{eaux usées}} = 0,85 \times 0,80 \times Q \times N$$

Sachant que l'on dénombre 277 lits au centre hospitalier la "Croix", le volume total d'eaux usées produit par ce centre peut donc être estimé à :

$$V_{\text{eaux usées}} = 0,85 \times 500 \times 277 \times 0,8 = 94180L/J$$

**Tableau III** : Pourcentage des déchets biomédicaux liquides produits par les services

Catégories d'eaux usées	Volume Journalier	Pourcentage
<b>Eaux usées des différents services</b>	362,4	0,38%
<b>Eaux usées du centre</b>	94180	100%

Le volume d'eaux usées rejeté pour le fonctionnement du centre ne représente qu'une infime partie, soit 0,38% du volume total de rejet calculé.

Le tableau IV présente les résultats des analyses physico-chimiques des effluents liquides prélevés à différents points du centre.

**Tableau IV** : Caractéristiques physico-chimiques des DBML

Paramètres	pH	MoyDBO <sub>5</sub>	MoyDCO	DCO/DBO <sub>5</sub>	NTK	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
<b>Lieu de prélèvement</b>						
Normes [2]	6<pH<9	<30	<125	2<R<3	15<NTK<30	2<PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> <10
Intérieur labo	11,00	2200,00	6480,00	2,94	280,00	49,02
Intérieur bloc	6,69	82,00	140,00	1,71	101,30	16,28
Puisard	6,61	66,00	100,00	1,51	61,04	7,31

Source : données de terrain, 2020

Les eaux usées prélevées à l'intérieur du laboratoire et du bloc opératoire sont les plus chargées en polluants organiques. Une fois en contact avec la masse d'eaux usées venant des autres services et les

eaux vannes des salles d'hospitalisation, ces eaux subissent une dilution considérable ; ce qui explique les résultats obtenus au niveau du puisard.

Les résultats des analyses microbiologiques sont présentés dans le tableau IV.

**Tableau V :** Paramètres microbiologiques des déchets biomédicaux liquides

Type de Prélèvement	Echantillon	Examen direct	Bactérie (s) Gram(-) identifiée (s)	Bactérie (s) Gram (+) identifiée (s)
EAUX USEES	1	Leucocytes ; Levures	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-
	2	Levures	-	-
	3	levures	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ; <i>Escherichia Coli</i>	-

### 3.2. Discussion

Cette étude réalisée à l'hôpital "la croix" au sud du Bénin, un centre de référence de la sous-région comptant 277 lits, nous oriente sur la quantité et la qualité physico-chimique et microbiologique des effluents produits par les centres médicaux. Du point de vue quantitatif, les valeurs trouvées pour les déchets solides sont largement supérieures à celles publiées antérieurement par Sanogo M. et al [12] qui ont effectué leur étude à l'Hôpital Gabriel Touré (Mali), un centre de référence du Mali. L'écart observé pourrait être dû à la différence de la fréquentation liée à la poussée démographique mais également au plateau technique des deux centres ou au fait que ces auteurs ont eu à réaliser leur étude en une période d'arrêt quasi-effectif des activités du laboratoire pour faute de consommables. Une gestion adéquate de ces déchets nécessite un budget, une charge financière souvent élevée qu'évitent certains centres en s'adonnant à une gestion non appropriée « in situ ». L'analyse qualitative des effluents prélevés a révélé que presque toutes les valeurs sont supérieures aux normes de rejet des eaux usées dans l'environnement [2,3]. Nos résultats se rapprochent des travaux de la littérature qui ont rapporté également que les rejets liquides du milieu hospitalier sont très chargés en polluants chimiques et germes pathogènes et constituent de ce fait une menace pour l'environnement et la santé [13,14]. Du point de vue microbiologique, on note la présence de quelques micro-organismes responsables d'infections nosocomiales tels que *Klebsiella pneumoniae* et *Escherichia Coli*. Ces résultats rejoignent ceux de Chitnis et al [15] qui ont détecté dans les effluents hospitaliers la présence de bactéries pathogènes comme *Salmonella*, *Shigella* et les entérobactères.

Vu le faible volume des déchets liquides provenant du fonctionnement des services (0,38% des DBML totaux) et leur charge élevée par comparaison aux effluents liquides assimilables aux effluents liquides domestiques, un traitement catégoriel des DBML réduirait le coût de gestion de ces déchets et constituerait à coup sûr un facteur de motivation des centres hospitaliers pour une gestion adéquate de ces derniers. Ainsi, les effluents liquides provenant du fonctionnement des services (soit moins de 1% des DBML totaux produits par le centre) pourront faire l'objet d'une épuration particulière « in situ » ou à l'extérieur par une structure agréée et les effluents liquides assimilables aux effluents liquides domestiques, (plus de 99% du total des DBML produits) pourront subir le traitement habituel réservé aux effluents domestiques.

#### 4. Conclusion et perspectives

Les différents soins pratiqués dans les milieux hospitaliers génèrent une quantité importante de déchets solides et effluents biomédicaux. Les laboratoires constituent de tous les services des centres hospitaliers l'une des principales sources de production des déchets biomédicaux liquides et de pollution. Les DBM nécessitent un traitement spécialisé sans lequel ils constitueront une véritable source de pollution de l'environnement. Il convient donc que les responsables de santé publique de nos pays puissent faire respecter les réglementations en la matière et que des méthodes appropriées pour la gestion et le traitement des déchets biomédicaux soient trouvées en vue d'une meilleure protection de l'environnement.

#### 5. Bibliographie

- [1] AFNOR 2005. Recueil Normes et Réglementation Environnement. Qualité de l'eau, vol. 1, 552 p.
- [2] République du Bénin. 2001. Décret n° 2001-109 du 4 avril 2001 fixant les normes de qualité des eaux résiduaires en république du Bénin. *Journal Officiel de la République du Bénin*. 1- 27.
- [3] World Health Organization. 2014. *Safe Management of Wastes from Health-care Activities* (2nd edn). WHO: Geneva.
- [4] Jolibois *et al.*, 2002. *Glutaraldéhyde in hospital wastewater*, arch, environ, contam, toxico, vol.42, pp.137-144.
- [5] Allegranzi B., Nejad S.B., Combescure C., Graafmans W., Attar H., Donaldson L. et al. (2011). *Burden of endemic health-care-associated infection in developing countries : systematic review and meta-analysis*. *Lancet*, 377, pp. 228-241
- [6] Leprat, P. *Les rejets liquides hospitaliers, quels agents et quelles solutions techniques ?* Les Assises Nationales Qualibio 1998 « Santé et Environnement Hospitalier », Caen : 10-13.,
- [7] Aourache S., 2016 ; *Les infections nosocomiales à Pseudomonas aeruginosa au service de réanimation AI à propos 30 cas. Thèse de doctorat en médecine. Université Sidi Mohammed Ben Abdallah. Maroc.*,91P.
- [8] Roger G., 2011. Analyser la demande des usagers-et futurs usagers-des services d'eau et d'assainissement dans les villes africaines PDM/pS-eau, guide méthodologique n° 3.
- [9] Jehannin, 1999, *Caractérisation et gestion des rejets liquides hospitaliers – Etude particulière de la situation du Centre Hospitalier de Hyères (Var)*. Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale de la Santé Publique, Rennes, 71 p.
- [10] Qadouri A., 2016. Application d'une méthode d'étude quantitative et qualitative des rejets liquides hospitaliers au niveau de la région de Marrakech Tensift El Haouz, Maroc, *European Scientific Journal* vol.12, No.32, doi: 10.19044/esj.2016.v12n32p110.
- [11] Evens E. 2004. Approche méthodologique de l'évaluation des risques écotoxicologiques des effluents hospitaliers vis-à-vis des STEP locale et de l'écosystème aquatique récepteur. *Revue francophone d'écologie industrielle - N° 35 - 3e trimestre*.
- [12] Sanogo M, Sokona F, Guindo S, Oumar A, Kanoute G, *Contribution à la mise en place d'un système de gestion durable des déchets biomédicaux à l'Hôpital Gabriel Touré (Mali)*, *Pharm Hosp* ,2007; 42 (170) : 143-147.
- [13] Todedji JN, Degbey CC, Soclo E., Yessoufou A, Goudjo F, Hounfodji JF, Suanon F et Mama D. Caractérisation physico-chimique et toxicologique des effluents des Centres Hospitaliers et Universitaires du département du Littoral du Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* (2020), 14(3): 1118-1132
- [14] Berrada S, Squalli FZ, Squalli HT, Hannin M, El Oualti A, El Ouali Lalami A. 2014. Recyclage des effluents du service d'hémodialyse de l'hôpital Al Ghassani de la ville de Fès: caractérisation avant et après traitement. *J. Mater. Environ. Sci.*, **5**: 2265-2277.
- [15] Chitnis, V. *et al.*, 2013. 'Hospital effluent : A source of multiple drug-resistant bacteria', *Current Science*. Current Science Association, pp. 989–991. doi: 10.2307/24104814.

# Phytoremédiation des sols contaminés par les rejets de l'exploitation artisanale et semi-mécanisée de l'or au Burkina Faso

Rose Yamma<sup>1</sup>, Martine Diallo/Kone<sup>1</sup>, Jocelyne B Sawadogo<sup>2</sup>, Arsène H Yonli<sup>2</sup>, Adrien Wanko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centre National de Recherche Scientifique et Technologique (CNRST)/Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT), 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso ;

<sup>2</sup>Université Joseph KI-ZERBO<sup>2</sup>, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso ;

<sup>3</sup>Université de Strasbourg<sup>3</sup>, 4 rue Blaise Pascal, CS 90032, F-67081 Strasbourg cedex, France

YAMMA Rose. Email : roseyamma@yahoo.fr

## Résumé

L'exploitation artisanale et semi-mécanisée de l'or connaît un regain au Burkina Faso avec son corollaire de pollution des sols et des eaux <sup>[1]</sup>. En effet, en plus des impacts visibles (destruction du couvert végétal, dégradation de l'environnement et pertes de terres arables), elle génère des rejets riches en éléments traces métalliques et des acides [2] rendant les terres inexploitable. Cette étude vise à la dépollution et à la récupération du site pollué de Nébiah par l'orpaillage par la mise en œuvre de la phytoremédiation. Ainsi, il s'agit de caractériser le site pollué de 1Hectare et de planter le *Chrysopogon zizanioides* qui est une plante dépolluante qui va absorbée de par son système racinaire les micropolluants et les autres polluants du sol [3]. Alors, à l'issue de cette étude les résultats escomptés sont :

- L'extraction des micropolluants et autres polluants du sol par le *Chrysopogon zizanioides* grâce à son système racinaire ;
- La dégradation, la volatilisation ou la stabilisation des polluants dans les racines et les parties aériennes de la plante ;
- La récupération du site qui sera à nouveau réutilisé à d'autres fin pour un développement durable ;
- La ré végétalisation et la stabilisation du site

**Mots clés :** Pollution - Sol – Orpaillage - Micropolluants

## ABSTRACT

Artisanal and semi-mechanized gold mining is experiencing a resurgence in Burkina Faso with its corollary of soil and water pollution [1]. Indeed, in addition to the visible impacts (destruction of plant cover, environmental degradation, and loss of arable land), it generates discharges rich in metallic trace elements and acids [2] making the land unusable. This study aims at the depollution and recovery of the polluted site of Nébiah by gold panning by the implementation of phytoremediation. Thus, it is a question of characterizing the polluted site of 1 Hectare and planting *Chrysopogon zizanioides* which is a depolluting plant which will absorb micropollutants and other soil pollutants through its root system [3]. So, at the end of this study, the expected results are:

- The extraction of micropollutants and other pollutants from the soil by *Chrysopogon zizanioides* through its root system;
- Degradation, volatilization or stabilization of pollutants in the roots and aerial parts of the plant;
- The recovery of the site which will be reused again for other purposes for sustainable development;
- Revegetation and stabilization of the site

**Keys word:** Pollution – Soil - Gold panning – Micropolluants

## 1. Introduction

L'exploitation des ressources minérales est par essence non renouvelables et peut paraître contradictoire avec le concept de développement durable. En effet, il est utopique de ne pas compromettre les besoins des générations futures en exploitant des ressources naturelles de façon irréversible. Depuis les années 1990, nous assistons à un développement important du secteur minier en Afrique de l'Ouest en général et particulièrement au Burkina Faso. Ainsi, le Burkina Faso a connu une explosion de sa production d'or dans les années 2000-2010. Après la forte croissance du prix de ce minerai, en cinq ans, le pays est devenu le quatrième exportateur d'or au niveau continental Cette explosion de la production s'est traduite par une multiplication des mines artisanales qui est un canal significatif contribuant à réduire la pauvreté et les inégalités de revenus dans les zones d'orpaillage et le milieu rural au Burkina Faso. C'est ainsi

donc que l'orpaillage constitue une stratégie de subsistance voire une opportunité incontournable en milieu rural et, une occupation économique presque au même titre que l'agriculture et l'élevage <sup>[2]</sup>. Mais, la pratique de l'exploitation minière artisanale se fait de façon rudimentaire et parfois de manière informelle engendrant d'énormes préoccupations environnementales croissantes. Elle est source de la pollution des eaux, la dégradation de la biodiversité et des sols, et à des effets remarquables sur la santé publique. Le problème qui se pose est le non-respect des normes et réglementations en matière d'exploitation des sols arabes, d'utilisation des produits chimiques et la mauvaise gestion des résidus miniers produits par les exploitants artisanaux. Or, la population rurale généralement pauvre dépend du milieu naturel pour sa survie. A cet effet, la technologie de dépollution par les plantes, appelée phytoremédiation, peu coûteuse peut être envisagée afin d'assurer la restauration des sols <sup>[3]</sup>. Elle est définie comme l'utilisation des plantes pour éliminer ou transformer les polluants en composés moins toxiques <sup>[4]</sup>. En effet, l'objectif de cette étude est de dépolluer les sols contaminés par les métaux lourds suite à la pollution anthropique liée à l'exploitation artisanale de l'or dues à l'utilisation des produits chimiques prohibés.

## 2. Matériels et Méthodes

Le site de l'étude a été choisi après examen des informations obtenues à l'Agence National d'Encadrement de l'Exploitation Minière Artisanales et Semi-mécanisé (ANEEMAS) à travers son département technique qui s'occupe de la réhabilitation des sites artisanaux et semi mécanisés. Ainsi le site du village de Nebiah situé à 6km du chef-lieu de la commune de Dassa a été choisit à cause d'une forte affluence de l'activité due à la nature du sol qui est sablonneux donc plus facile à creuser. En effet, il s'agit d'un site d'exploitation artisanal et semi mécanisé de l'or sans autorisation. La zone retenue pour cette étude est un récent site abandonné de cyanuration. La mise en œuvre de la technologie sur le site est basée sur l'utilisation du *Chrysopogon zizanioides* représenté en figure1 communément appelé Vétiver pour éliminer les polluants du sol. Elle consiste à planter sur les sols pollués, le vétiver qui est une plante stérile à fort potentiel dépolluant. C'est une graminée capable d'absorber les polluants et les métaux lourds de par son système racinaire profond et à croissance rapide (long de 2-4 mètres). Plantés en rangées, les plants du vétiver formeront une haie dense très efficace pour ralentir et épandre les eaux de ruissellement, réduire l'érosion du sol et en conserver l'humidité et retenir les sédiments et produits chimiques (métaux lourds) in situ <sup>[5]</sup>.



Figure1 : *Chrysopogon zizanioides*



Figure2 : Les plants de Vétiver (KAMBOU Sié)



Le sol d'expérimentation est un récent site de cyanuration abandonné. Le site fait un 1Hectare (100m/100m), et a été caractériser avant la mise en place de la phytoremédiation afin de faire un état des lieux. Des prélèvements de sols ont été effectués à différents points du site de cyanuration. Ces échantillons ont été soumis à des analyses de laboratoire. Pour le sol, des échantillons de 1kg ont été prélevés à l'aide d'une tarière selon le type de sol, d'une pelle, d'une truelle et d'une pioche et mis dans des sachets plastiques polyéthylène puis conservés dans une glacière en dessous de 25°C pour maintenir ses propriétés physico-chimiques. Sur le site de cyanuration, dix tranchées ont été faites et chacune fait 30 cm de profondeur et équidistantes de 6 m (figure3). Les plants de *Chrysopogon zizanioides* ont été repiqués sur l'ensemble du site avec une équidistance de 50cm chacun (figure4). Le site est clôturé par un grillage dont les piquets sont distants de 3 m avec une ouverture de 4m au Nord.



Figure 3 : Tranchées sur le site (YAMMA Rose)



Figure 4 : Mise en terre des plants (YAMMA Rose)

### 3. Résultats et discussion

La figure 5 présente les résultats du niveau de pollution du site de cyanuration. Le site de cyanuration est plus pollué en cyanure libre avec des teneurs comprises entre 60 à 1390mg/kg largement supérieures à la norme nationale tolérée (0,5mg/kg). Ces teneurs en mercure sont de (1 à 8mg/kg), en Arsenic (9 à 15mg/kg) et en plomb (15 à34mg/kg) sont beaucoup plus important. Ceci trouve une explication dans la procédure du traitement de l'or qui passe d'abord par la cyanuration et ensuite par l'amalgamation au mercure afin de récupérer tout l'or<sup>[2]</sup>.

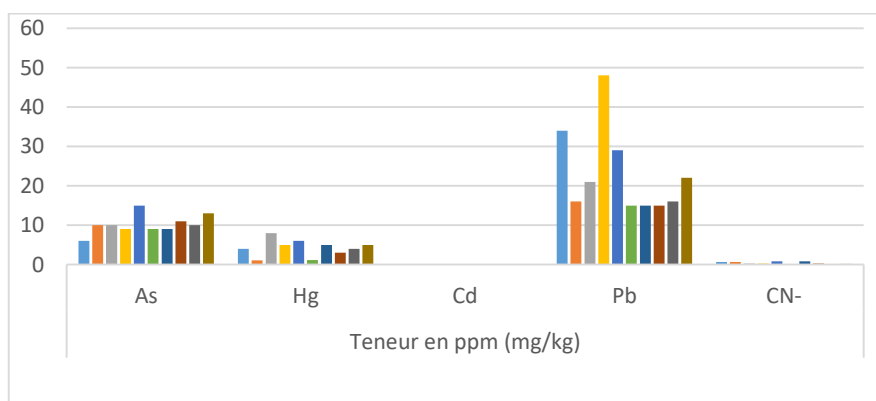
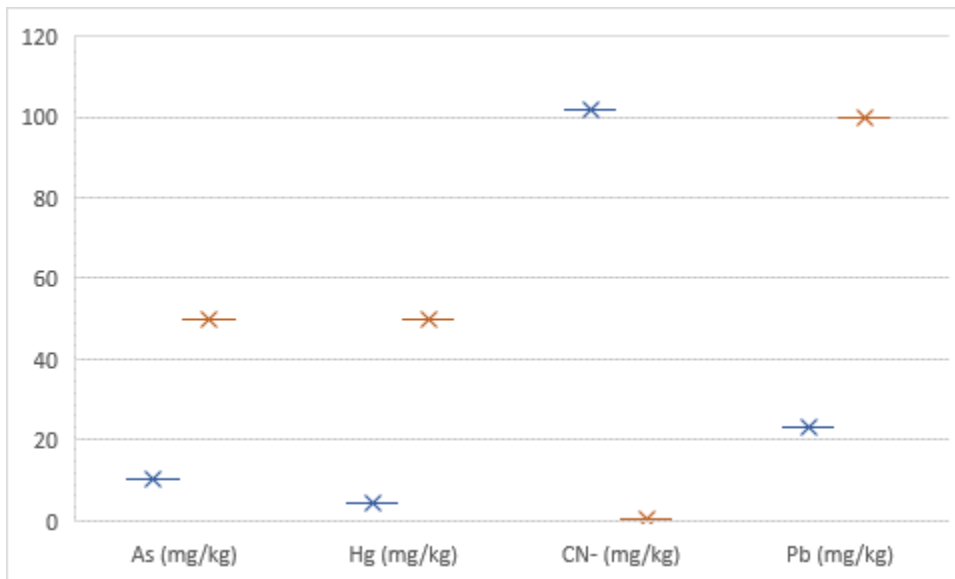


Figure 5 : Teneur en métaux lourds et en arsenic du site d'étude

Au bout de 18 mois après la mise en œuvre de la phytoremédiation, les analyses des échantillons de sols ont montré des résultats très probant sur la capacité épuration du *Chrysopogon zizanioides*. En effet, il

ya une baisse exponentielle des teneurs des micropolluants étudiés comme l'indique la figure 6. Le mode d'élimination des micropolluants dans le sol par la plante est la phytoextraction <sup>[6]</sup>.



**Figure 6** : Teneur en métaux lourds et en arsenic du site d'étude 18 mois plus

## Conclusion

Cette étude a permis de confirmer la phytoextraction des micropolluants dans les sols pollués suite aux activités de l'orpaillage. En effet, la technologie de la phytoremédiation donne des résultats très satisfaisants en matière de la dépollution et de la restauration des sols. Le vetiver s'enracine profondément, extrait les différents polluants du sol et les concentre dans ces tissus. IL réhabilite les terres dégradées et restaure le couvert végétal en rendant le paysage agréable. Les terres autrefois polluées et délaissées seront à nouveau exploitables au profit de la production agricole et de l'élevage. La dépollution par les plantes a également fait ces preuves dans le traitement des eaux usées et des boues de vidange avec une efficacité avérée <sup>[7]</sup>.

## 4. Références bibliographiques

- [1] Bohbot, Joseph. 2018. "L'orpaillage Au Burkina Faso : Une Aubaine Économique Pour Les Populations, Aux Conséquences Sociales et Environnementales Mal Maîtrisées." *EchoGéo*, no. 42: 0–19. doi:10.4000/echogeo.15150.
- [2] ROAMBA, J. (2014). Risques environnementaux et sanitaires sur les sites d'orpaillage au Burkina Faso : Cycle de vie des principaux polluants et perceptions des orpailleurs (cas du site Zougnazagmligne dans la commune rurale de Bouroum, Région du Centre-Nord). In *Katalog BPS*. [http://www.americanbanker.com/issues/179\\_124/which-city-is-the-next-big-fintech-hub-new-york-stakes-its-claim-1068345-1.html%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161%5Cnhttp://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991%5Cnhttp://www.scielo](http://www.americanbanker.com/issues/179_124/which-city-is-the-next-big-fintech-hub-new-york-stakes-its-claim-1068345-1.html%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161%5Cnhttp://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991%5Cnhttp://www.scielo)
- [3] STRUONG, P. (2000). Application of the Vetiver System for Phytoremediation of Mercury Pollution in the Lake and Yolo Counties , Northern California. In *Proceedings of Pollution Solutions*.
- [4] ABDELLY, C. (2007). Bioremédiation / Pyhtoremédiation. Université de Tunis. SN232. p. 32.
- [5] STRUONG, P., TAN VAN, T., & PINNERS, E. (2009). Application du systeme vetiver (Manuel Technique). *Livre, 1*, 1–103.
- [6] Senou, I. (2014). Phytoextraction du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc par cinq espèces végétales (*Vetiveria nigriflora* (Benth.), *Oxytenanthera abyssinica* (A. Rich.) Munro, *Barleria repens* (Ness), *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf et *Lantana camara* Linn. Cultivées sur de. Université Polytechnique de Bobo Dioulasso.
- [7] KONE, M. (2011). Infiltration-Percolation sur sable et sur fibre de coco, filtres plantés et épuration d'eaux usées domestique à dominance agroalimentaire sous climat tropical sec: cas des eaux résiduaires urbaines de Ouagadougou, Burkina Faso. Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle en science de l'environnement, option ingénierie de l'eau et de l'environnement, Université de Ouagadougou Burkina Faso et Université de Limoges, France.224p.

# Production de bio-intrants pour la pratique durable du maraichage : Etude des performances et évaluation environnementale d'une bioraffinerie par l'analyse de cycle de vie

Hamidou Kaboré<sup>1,2\*</sup>, Tambi Ramde<sup>1</sup>, Wouter Achten<sup>2</sup>; Lucien Bonou<sup>1</sup>

1. Equipe Chimie Physique et d'Electrochimie, LC2M ; UFR-SEA ; Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso
2. Institute for Environmental Management and Land Use Planning (IGEAT), Université libre de Bruxelles, 1050 Brussels, Belgium

\*Corresponding author. E-mail : [hamidoukbo@gmail.com](mailto:hamidoukbo@gmail.com)

**Résumé :** L'utilisation de biopesticides végétaux extraits à l'état brut serait efficace pour lutter contre les insectes nuisibles par rapport aux composés synthétiques [1]. Mais les impacts environnementaux de cette pratique ne sont pas connus. Dans ce travail, les impacts environnementaux de trois formulations des biopesticides végétaux ont été évalués par analyse de cycle de vie (ISO 14040). Les impacts environnementaux de ces formulations sont comparés à ceux du pyrèthroïde. Les formulations F1 et F2 obtenues respectivement par macération des mélanges de feuilles d'*Eucalyptus camaldulensis*, de *Cymbopogon citratus* et d'*Azadirachta indica* et des mélanges des mélanges de feuilles d'*Eucalyptus camaldulensis* et de *Cymbopogon citratus*. La formulation F3 est obtenue par hydro distillation et par trituration de feuilles d'*Eucalyptus camaldulensis* et de *Cymbopogon citratus*. Les données sur tous les intrants de la phase de cultures à l'utilisation des biopesticides ont été collectées sur la bioraffinerie et des bases de données EcoInvent 3.7. L'évaluation et la comparaison ont été effectuées sous l'unité fonctionnelle suivante : « un hectare de culture maraichère protégée pendant une saison par de biopesticides produits à la bioraffinerie » par la méthode ReCiPe midpoint (H) incorporé dans le logiciel SimaPro 9.3. Les résultats de l'évaluation des différentes formulations montrent une consommation d'eau ( $3,31E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F1 ;  $3,32E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F2 et  $7,09E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F3) par rapport au pyrèthroïde. Une Occupation de terre des différentes a été aussi constatée ( $2,43E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F1,  $3,83E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F2 et  $4,64E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  en F3 contre  $3,98E+00 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ saison}^{-1}$  pour le pyrèthroïde). De façon générale les résultats des formulations F1, F2 et le pyrèthroïde montrent des similarités au niveau de certaines catégories d'impacts.

**Mots clés :** biopesticide ; analyse de cycle de vie ; évaluation des impacts environnements

**Abstract:** The use of crudely extracted plant biopesticides would be effective in controlling insect pests compared to synthetic compounds [1]. But the environmental impacts of this practice are not known. The present work evaluated the environmental impacts by life cycle assessment (ISO 14040) [2, 3] of three formulations of plant biopesticides compared to pyrethroid.

Formulations F1 and F2 obtained by maceration of mixtures of leaves of *Eucalyptus camaldulensis*, *Cymbopogon citratus* and *Azadirachta indica* for the first one and mixtures of *Eucalyptus camaldulensis* and *Cymbopogon citratus* leaves for the second one. The F3 formulation is obtained by hydro distillation and trituration of *Eucalyptus camaldulensis* and *Cymbopogon citratus* leaves. Data on all inputs from the cultivation phase to the use of biopesticides were collected from the biorefinery and from the EcoInvent 3.7 databases. The evaluation and comparison was performed under the following functional unit: "one hectare of vegetable crop protected during one season by biopesticides produced at the biorefinery" by the ReCePe midpoint (H) method incorporated in the SimaPro 9.3 software. The results of the evaluation of the different formulations show a water consumption ( $3.31E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F1;  $3.32E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F2 and  $7.09E+01 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F3) compared to pyrethroid. Different land use was also observed ( $2.43E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F1,  $3.83E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F2 and  $4.64E+04 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  in F3 versus  $3.98E+00 \text{ m}^2\text{a crop eq ha}^{-1} \text{ season}^{-1}$  for pyrethroid). In general, the results of the F1, F2 and pyrethroid formulations show similarities in some impact categories.

**Keywords:** biopesticide; life cycle assessment; environmental impact assessment

## 1. Introduction

Dans la zone tropicale de l'Afrique, le maraîchage est le secteur d'activités qui occupe une place importante pour l'alimentation humaine, car il est l'un des systèmes agricoles de contre saison les plus productifs. C'est l'un des composantes principales de l'agriculture urbaine et périurbaine ayant une importance capitale dans le développement économique, nutritionnel et sociales dans les villes. Le maraîchage présente un grand potentiel pour sécuriser l'approvisionnement alimentaire, créer des emplois et réduire la pauvreté.

Cependant, le maraîchage est limité par des attaques de bioagresseurs, affectant les rendements du fait des pertes de récoltes infligées aux maraichers. Pour lutter contre ses bioagresseurs et optimiser les rendements, les producteurs font le recours à l'usage des pesticides. Près de 80% des producteurs n'ont recouru qu'aux pesticides de synthèse. Toutefois, si les pesticides de synthèse permettent de lutter contre les ravageurs, ils sont contributeurs d'impacts environnementaux importants : pollution, persistance dans le temps, impact sur la santé humaine, bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, apparition de bioagresseurs résistants [4, 5]. De nos jours, le recours aux biopesticides comme alternatives aux pesticides chimiques largement utilisés est devenue une priorité. En effet, les biopesticides sont des outils de lutte antiparasitaire qui ont été introduits dans l'intérêt de lutter contre les insectes et les ravageurs sans nuire à l'environnement, qui comprend le sol ainsi que le profil hydrique du lieu d'origine. Les biopesticides sont des substances chimiques et des agents antiparasitaires issus de sources naturelles comme des bactéries, des champignons, des virus, des plantes, des animaux et des minéraux [6].

Mais, l'accès limité et les coûts très élevés des biopesticides, contraint certains producteurs à recourir à des décoctions des plantes aromatiques et d'autres, pour lutter contre les bioagresseurs dans le maraîchage. L'utilisation de biopesticides végétaux extraits à l'état brut serait économiquement plus attrayante et aussi efficace pour lutter contre les insectes nuisibles par rapport aux composés synthétiques [1]. Des feuilles de neem, d'eucalyptus *camaldulensis*, et de *Cymbopogon citratus* sont utilisées à cet effet au Burkina Faso. En effet :

Le neem est l'une des plantes les plus étudiées pour ses propriétés antiappétantes, répulsives, toxiques et inhibitrices de la croissance des insectes dues à sa richesse en molécules bioactives telles que l'azadirachtine, la nimbidine et la nimbidinine [7]. Parmi les différents composés déjà isolés et étudiés du margousier, l'azadirachtine a été identifiée comme le principal composé bioactif. L'azadirachtine peut être trouvée dans différentes parties de la plante Neem. L'azadirachtine est ainsi utilisée pour lutter contre les insectes (*lépidoptères*, *diptères*, *coléoptères*, *hyménoptères*, *hétéroptères*, *homoptères* et *hémiptères*) et autres arthropodes, mais aussi contre les nématodes, les annélides et les champignons pathogènes [8].

*Eucalyptus camaldulensis* est l'une des plantes qui possèdent des substances phytochimiques et dont les activités médicinales sont revendiquées pour diverses affections [9, 10]. Le dépistage qualitatif a révélé les tanins, les saponines, les glycosides, les stéroïdes et les anthraquinones, les alcaloïdes, les flavonoïdes et les terpénoïdes [11]. L'*E. Camaldulensis* possède le 1,8-cinéole et l' $\alpha$ -pinène comme composants majoritaires. Des tests de l'activité antifongique des huiles essentielles d'*Eucalyptus camaldulensis* obtenues par hydro-distillation ont été réalisés contre les champignons (*Alternaria alternata* et de *Penicillium expansum*) responsables de la pourriture des pommes en conservation. [9].

La feuille sèche du *Cymbopogon citratus* contient d'huile essentielle avec des constituants chimiques bioactifs variant en fonction de leur habitat, des différences génétiques et du traitement agraire associé à la présence de composés phytochimiques. Ces constituants bioactifs sont les cétones, les alcools, les phénols, les terpènes, les flavonoïdes, les saponines, les stéroïdes, les tanins, les alcaloïdes, le géraniol, les terpenoïdes, les polyphénols, les esters, les aldéhydes et les acides gras. Cette grande variété de métabolites bioactifs serve de mécanismes de défense des plantes contre les parasites [12]. Des extraits aqueux de *Cymbopogon citratus* ont été testés *in vivo* pour leur pouvoir antifongique pour la plante et le fruit de la tomate. L'activité antifongique de l'extrait aqueux est également attribuée

à leur teneur en polyphénols. Leur mécanisme de vis-à-vis des champignons est basé sur l'activation des enzymes fongiques qui contient un groupement thiol dans leur site actif. [13, 14].

Les extraits bruts ne sont nul doute une source potentielle dans la lutte contre les bioagresseurs dans la production agricole et en particulier dans le maraîchage. Par contre, cette pratique ne tient pas compte de la gestion de l'environnement de la production des biomasse à l'utilisation de ces extraits bruts [15]. En raison des impacts environnementaux des pratiques agricoles liées à l'utilisation des pesticides qui secouent le monde, il y a lieu de s'inquiéter de l'impact de l'utilisation de ces formulations dans le maraîchage.

Dans cette étude nous avons évalué et comparé les impacts environnementaux du cycle de vie des extraits végétaux formulés à base de biomasse locale tels que l'Eucalyptus camaldulensis, le Cymbopogon citratus et l'Azadirachta indica utilisés dans le maraîchage au Burkina Faso par une analyse de cycle de vie.

## 2. Matériels et méthodes

La méthode ACV a été appliquée pour évaluer les performances environnementales des procédés des différentes formulations des biopesticides végétaux au sein d'une association de bio maraîchage « *Association la Saisonnière* » au Burkina Faso. Nous avons mené ce travail en conformité avec la norme ISO 14040 [16].

### 2.1. Objectifs et champ de l'étude

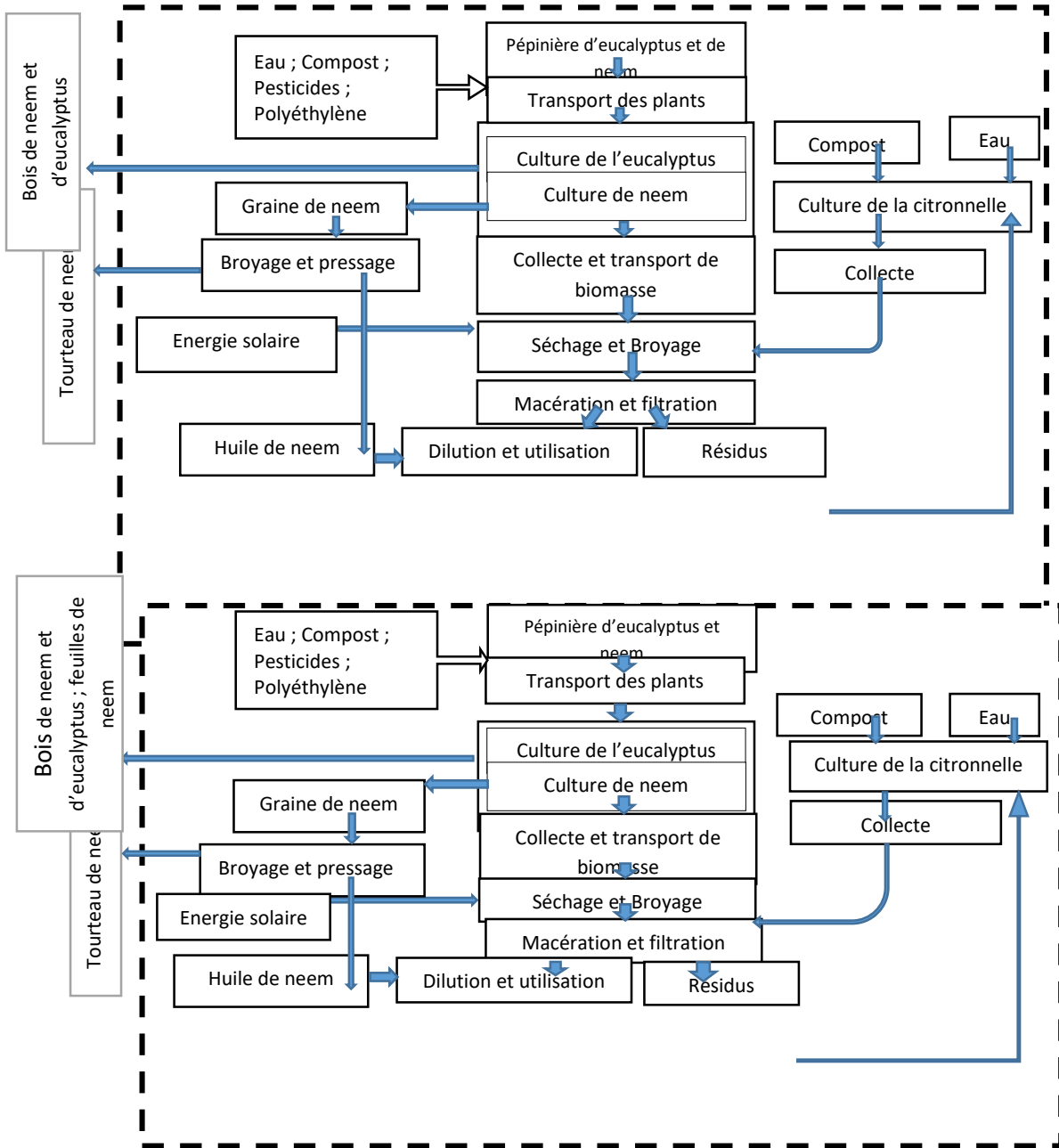
L'objectif de cette étude est d'évaluer les impacts environnementaux de chaque chaîne de production de trois formulations de biopesticides et de les comparer avec les pesticides conventionnels. La réalisation de ces objectifs nous permettra de discuter des options pour proposer une amélioration de formulation de biopesticides pour la pratique durable du maraîchage. Les biopesticides étudiés sont des formulations des extraits aqueux à base de biomasses d'Eucalyptus camaldulensis, de Cymbopogon citratus et d'Azadirachta indica utilisés par une association « *Association la Saisonnière* » au Burkina dans le bio maraîchage. Ces biopesticides à base d'extrait végétaux sont utilisées comme alternatives aux pesticides de synthèse pour protéger les cultures maraichères contre les bioagresseurs.

Cette étude est une analyse du cycle de vie attributionnelle qui vise à rendre compte des processus, ainsi que des charges environnementales associées, qui sont utilisés dans la formulation du produit étudié [17]. L'évaluation et la comparaison des impacts environnementaux ont été effectuées sous l'unité fonctionnelle suivante : « un hectare de culture maraichère protégée pendant une saison de quatre mois par de biopesticides produites dans une bioraffinerie ». Le pesticide conventionnel utilisé pour la comparaison est le pyréthroïde ; utilisé plus de 62% dans le maraîchage au Burkina Faso.

### 2.2. Limites du système d'étude

Afin d'obtenir des données comparables et cohérentes, nous avons défini les limites du système en circonscrivant cette étude d'ACV du berceau à la l'utilisation en considérant les processus allant de l'établissement des peuplements d'arbres à la l'utilisation des biopesticides (**Figure 1, 2, 3**), C'est-à-dire la culture (pépinière, plantation) et collecte de biomasses, transport, broyage, extraction et utilisation des biopesticides

Dans cette étude les locaux et le matériel accessoire ont été exclus du système car leurs contributions aux catégories d'impact sont jugées négligable. Les figures 1, 2 et 3 montrent les limites du système de cette étude. Pour résoudre le problème de la multifonctionnalité du système qui pourrait influencer les résultats de l'analyse, l'extension du système a été utilisée pour éviter l'allocation [18]. En effet, la formulation des biopesticides donne un coproduit « résidus » et un produit « biopesticides ». Le coproduit est considéré comme fertilisant pour substituer une partie du compost utilisé dans la production du Cymbopogon citratus cultivé sur place.



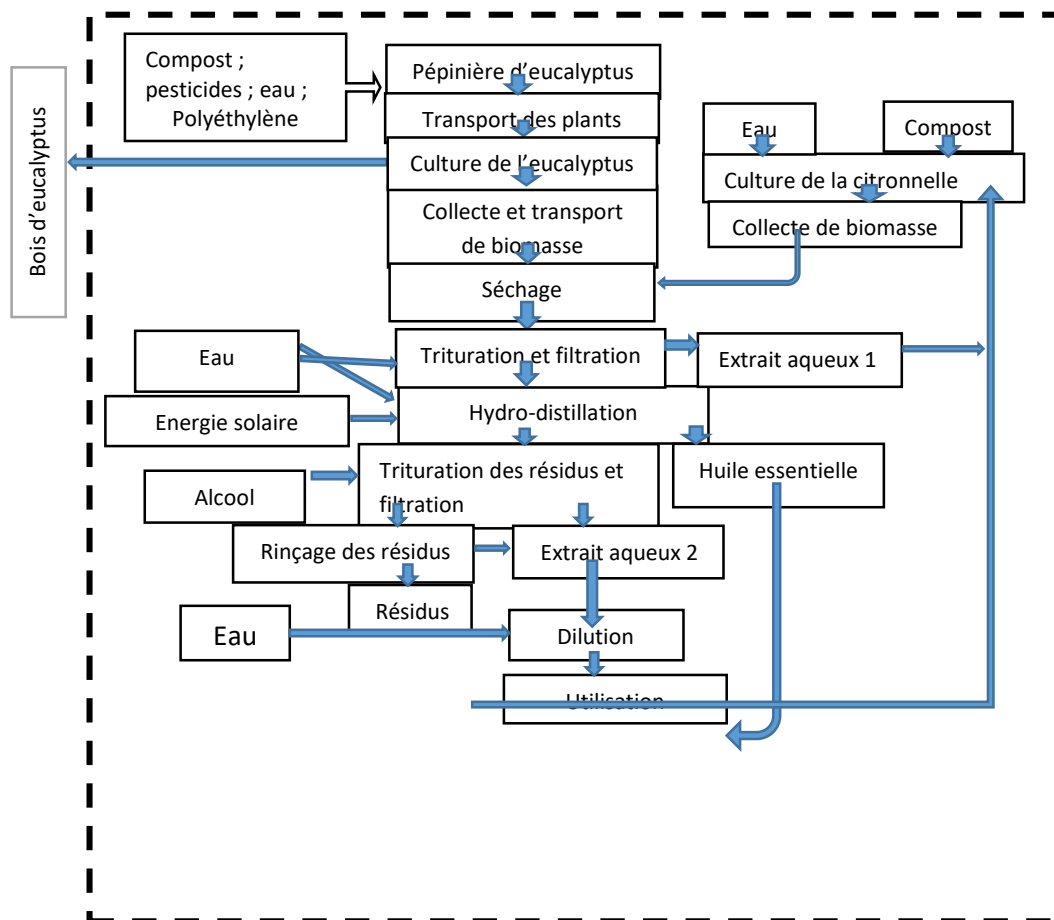


Figure 3 : Arbre de processus théorique de la Formulation F3

### 3. Inventaire de cycle de vie

Dans cette étude, les données ont été recueillies dans une bioraffinerie de formulation de biopesticides au Burkina Faso et dans la littérature scientifique et dans la base de données EcoInvent.

Les données pour les intrants agricoles et les procédés des formulations des biopesticides sont collectées au niveau des producteurs à travers un questionnaire [19, 20]. Plusieurs entretiens ont été effectués avec les producteurs pour remplir le questionnaire afin de faciliter l'obtention de réponses et de données fiables. Le questionnaire inclut des questions sur tous les intrants comme les fertilisants, les pesticides, l'utilisation de l'eau, l'énergie, la quantité de biomasse et des informations sur la collecte de biomasses : type d'engins et la distance totale parcourue. D'autres aspects du travail du sol comme les données générales sur la superficie effectivement cultivée, la densité de plantes, procédé de formulations, méthodes d'application de biopesticides, le rendement des récoltes figurait dans le questionnaire [21].

Pour obtenir le rendement des cultures dans le cas de l'eucalyptus et du neem dans cette étude, les formules classiques suivantes ont été utilisées :

$$\text{Masse}_{(\text{bois})} (\text{kg/ha/an}) = \text{Densité}_{(\text{bois})} (\text{kg/m}^3) * \text{Rendement}_{(\text{bois})} (\text{m}^3/\text{an}) \text{ et}$$

$$\text{Rendement}_{(\text{feuille})} (\text{kg/ha/an}) = \text{Masse}_{(\text{bois})} (\text{kg/ha/an}) * P_{(\text{pourcentage feuille})} / P_{(\text{pourcentage bois})}$$

Pour la citronnelle, elle est cultivée sur place à la « l'Association la Saisonnière ». Ces plantations étant jeunes, 10 tonnes/ha/an de biomasse fraîche ont été considérées [22].

D'autres données complémentaires ont été ensuite collectées au niveau de la base de données EcoInvent3.7 incorporées dans SimaPro 9.3 car la portée de ses données est globale, ce qui est utile pour des processus qui se déroulent en dehors de l'Europe [23]. Mais le choix des matériaux a été

effectué en fonction de leur situation géographique. Dans le cas où cela n'était pas possible le matériau ou le matériel a été sélectionné principalement avec l'abréviation, soit mondiaux (GLO), soit Reste du monde (RoW) comme données de base, sinon, l'abréviation Reste de l'Europe (RER) a été choisie. Dans notre cas, il s'agit d'une étude attributionnelle donc deux ensembles de données sont disponibles dans EcoInvent : l'allocation au point de substitution (APOS) et approche de la coupure (Cut-Off). L'utilisation de la méthode APOS signifie que les sous-produits du traitement des déchets et des matériaux recyclables ne sont pas sans charge, contrairement au Cut-Off. Par conséquent, APOS est le choix le plus cohérent avec cette étude [24]. Egalement, les processus unitaires ont été utilisés plutôt que les processus systèmes, afin d'obtenir un plus grand niveau de détail lors de l'interprétation des résultats et de l'identification des étapes les plus génératrices d'impacts.

Pour le pesticide conventionnel (Pyréthroïde), nous avons collecté les données liées à sa production sur les bases de données EcoInvent. Pour son utilisation avons utilisé modèles d'émissions de pesticides : Margni et al. 2002 qui ont proposé les pourcentages des parts par lesquelles la matière active des pesticides devrait être multipliée afin d'obtenir leur répartition dans les compartiments plante, sol, eau et air, soit 5 %, 76,5 %, 8,5 % et 10 %, respectivement. Pour Après inventaire les données ont été classifiées selon leur source, leur type et leur nature. Enfin, ces données ont été vérifiées par les praticiens d'ACV pour assurer sa qualité. Chaque unité de procédé, des données d'entrée et des données de sortie ont été recueillies et reliées entre elles. Le Tableau I ci-dessous résume les données collectées pour évaluer les impacts environnementaux de la production des biopesticides.

**Tableau I : Données collectées**

<b>Culture de biomasses végétales</b>		
<b>Pépinère Eucalyptus et Neem</b>		Références
Compost (kg/plant)	0,45	« Association la Saisonnière » Ouagadougou ; [25] ; [22] ; [26, 27]
Eau (L/plant/jours)	0,07	
pesticides (cm <sup>3</sup> /plant)	0,1	
Transport (km)	10	
<b>Culture eucalyptus</b>		
Rendement feuilles (t/ha /an)	1,1	
<b>Culture citronnelle</b>		
Compost (t/ha/an)	10	
Eau d'irrigation (mm/ha/an)	243,2	
Rendement biomasse (t/ha/an)	10	
<b>Culture neem</b>		
Rendement feuilles (t/ha /an)	3,3	
Rendement fruits (t/ha /an)	1,650	
Rendement huile	25%	



Résidus		75%		
Nom	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Références
Biomasse eucalyptus (kg/ha)	8,5	13,6	15	
Biomasse citronnelle (kg/ha)	5,7	9,06	10	
Biomasse neem (kg/ha)	8,5	-	-	
Transport (kg)	34	27,2	30	
Séchage (kg/ha)	54	60	66	
Broyage (kWh/kg)	0,03	0,03	-	
Trituration (kg)	-	-	25	
<b>Macération et filtration</b>				
Eau (L/ha)	226	226	-	
Huile de neem (L/ha)	0,7	0,56	-	
<b>Hydro distillation</b>				
Energie (kWh/kg)	-	-	0,6	
Eau de distillation (L/ha)	-	-	250	
Eau de refroidissement (L/ha)	-	-	1260	
<b>Trituration 2</b>				
Alcool (L/ha)	-	-	10	
Eau de rinçage (L/ha)	-	-	90	
<b>Dilution</b>				
Eau (L/ha)	2492,6	2492,6	3750	

<b>Utilisation</b>					
Huile essentielle (L/ha)	-	-	$\geq 0,32$ L/ha		

#### 4. Méthodes d'évaluation

Après l'inventaire du cycle de vie, l'ensemble des flux entrants et sortants du système sont classifiés puis convertis en différents des catégories d'impacts environnementales à l'aide de facteur de caractérisation [28, 29]. Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel SimaPro 9.3 pour modéliser les procédés, établir les inventaires et calculer les impacts à partir des différentes méthodes de calcul d'impact. SimaPro est le logiciel d'ACV le plus utilisée dans le monde. C'est un outil à usage général entièrement conforme à la norme ISO 14040/14044 [30]. Il offre des fonctionnalités complètes pour la modélisation et l'évaluation des cycles de vie. Les calculs d'évaluation de l'impact du cycle de vie ont été aussi effectués sur SimaPro 9.3 en utilisant la méthode ReCiPe2016 midpoint (H) pour l'intégration des facteurs de caractérisation. Cette méthode est axée sur les problèmes qui peuvent refléter l'impact direct du cycle de vie sur l'environnement. [31, 32, 33]. Cette étude a évaluée les catégories d'impact les plus connues dans l'agriculture qui sont : Réchauffement climatique, Eutrophisation, Acidification, Consommation de ressources, Ecotoxicité, Toxicité humaine [34]. Aussi, dans cette étude, aucune normalisation ou pondération n'a été appliquée car elles sont facultatives pour une analyse de cycle de vie.

#### 5. Résultats et discussion

##### 5.1. Résultats d'évaluation des différentes formulations

Trois formulations ont été évaluées, il s'agit de la formulation F1, la formulation F2 et la formulation F3. Aussi, ces formulations ont été comparées avec le pyrèthroïde.

Les résultats de l'évaluation des impacts de la formulation F1, de la formulation F2 et de la formulation F3 de biopesticides pour un hectare de culture maraichère par saison de production sont représentés dans les tableaux II, III et IV et dans les figures 5, 6, et 7.

Le tableau I et la figure 5 présentent les résultats des différentes catégories d'impacts et les totaux de chaque catégorie d'impact de la formulation F1. L'analyse de ces résultats montrent que les catégories d'impact Réchauffement climatique ( $3,17E+01$  kg.CO<sub>2</sub> eq.ha<sup>-1</sup> saison<sup>-1</sup>), Ecotoxicité terrestre ( $9,91E+01$  kg 1,4-DCB.ha<sup>-1</sup> saison<sup>-1</sup>), Occupation des terres ( $2,43E+04$  m<sup>2</sup>a crop eq.ha<sup>-1</sup> saison<sup>-1</sup>) et Consommation d'eau ( $3,31E+01$  m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup> saison<sup>-1</sup>) sont les plus impactantes pour la formulation F1. Aussi, une analyse des résultats de l'évaluation de formulation F2 (**tableau II et la figure 6**) montre que les catégories d'impact Réchauffement climatique ( $3,31E+01$  kg CO<sub>2</sub> eq.ha<sup>-1</sup>saison<sup>-1</sup>), Ecotoxicité terrestre ( $1,03E+02$  kg 1,4-DCB.ha<sup>-1</sup>saison<sup>-1</sup>), Occupation des terres ( $3,95E+04$  m<sup>2</sup>a crop eq. ha<sup>-1</sup>saison<sup>-1</sup>) et Consommation d'eau ( $3,33E+01$  m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup>saison<sup>-1</sup>) sont les plus impactantes. Dans les deux formulations, les résultats montrent une similarité car ils ont presque le même niveau d'impact et l'étape d'utilisation contribue le plus aux différentes catégories d'impact. Cette dissemblance se justifie par le fait que ces deux formulations ont les mêmes procédés et utilisent presque les mêmes matériaux pour les formulations. Les deux formulations F1 et F2) montrent une consommation d'eau pour la dilution de l'étape d'utilisation des biopesticides concentrés. La contribution de l'étape d'utilisation est 76,8% contre 73,4% respectivement pour la formulation F1 et F2. L'eau, bien qu'elle soit une ressource naturelle, son acquisition nécessite un certain nombre d'appareillage, de produits chimie et d'énergie pour le traitement, qui est certainement impactant sur l'environnement [35]. La contribution du traitement d'eau au réchauffement climatique serait due en majorité par le processus de production de la fonte pour le matériel de traitement d'eau qui dégage du CO<sub>2</sub>. L'eau contribue également à

l'acidification terrestre et à l'eutrophisation des eaux douces qui seraient liée à la production de l'électricité conventionnelle et au traitement des décharges de surface dans l'exploitation minière ainsi que les déchets de l'extraction de la houille. L'écotoxicité terrestre et des eaux douces trouvent leurs origines dans le processus de la production du cuivre primaire pour le matériel du traitement d'eau. L'analyse des résultats a montré également que l'étape de production de la biomasse contribue peu sur l'ensemble des catégories d'impacts (9,63% pour la formulation F1 et 14,6% pour la formulation F2). Cette faible contribution serait due par le fait que les biomasses d'eucalyptus et de neem utilisées dans les formulations sont collectées à partir des plantes qui ne nécessitent pas d'entretiens, donc des produits chimiques comme les pesticides ne sont pas utilisés.

L'utilisation des plaques photovoltaïques comme sources d'énergie dans ces formulations impacte sur deux catégories d'impacts telles que l'écotoxicité terrestre et des eaux douces. Elle contribue à la formulation F1 à 21% sur la catégorie d'impact « écotoxicité terrestre » et 20,3% pour l'écotoxicité des eaux douces. Pour la formulation F2 sa contribution est de 20,3% pour l'écotoxicité terrestre et 19,9 % pour l'écotoxicité des eaux douces. Ces impacts seraient liés au processus de production des plaquettes multi-Silicium des cellules photovoltaïques utilisées pour produire l'énergie pour le broyage de la biomasse. En effet, des études ont montré que la fabrication des cellules photovoltaïques révèle une consommation de silicium, des éléments toxiques présents à l'état de traces (Pb, Br, B, P), l'utilisation de métal aux ressources limitées (Ag), et une dépense énergétique conséquente due à l'aluminium et au silicium (40 %). Elle occasionne la génération de rejets chlorés, de boues chargées de silicium et de gaz et d'effluents (acides et bases inorganiques tels HF, HNO<sub>3</sub>, tr HCl, NH<sub>3</sub> et NaOH) provenant de l'utilisation de produits chimiques (chlore ou du chlorure d'hydrogène) [36].

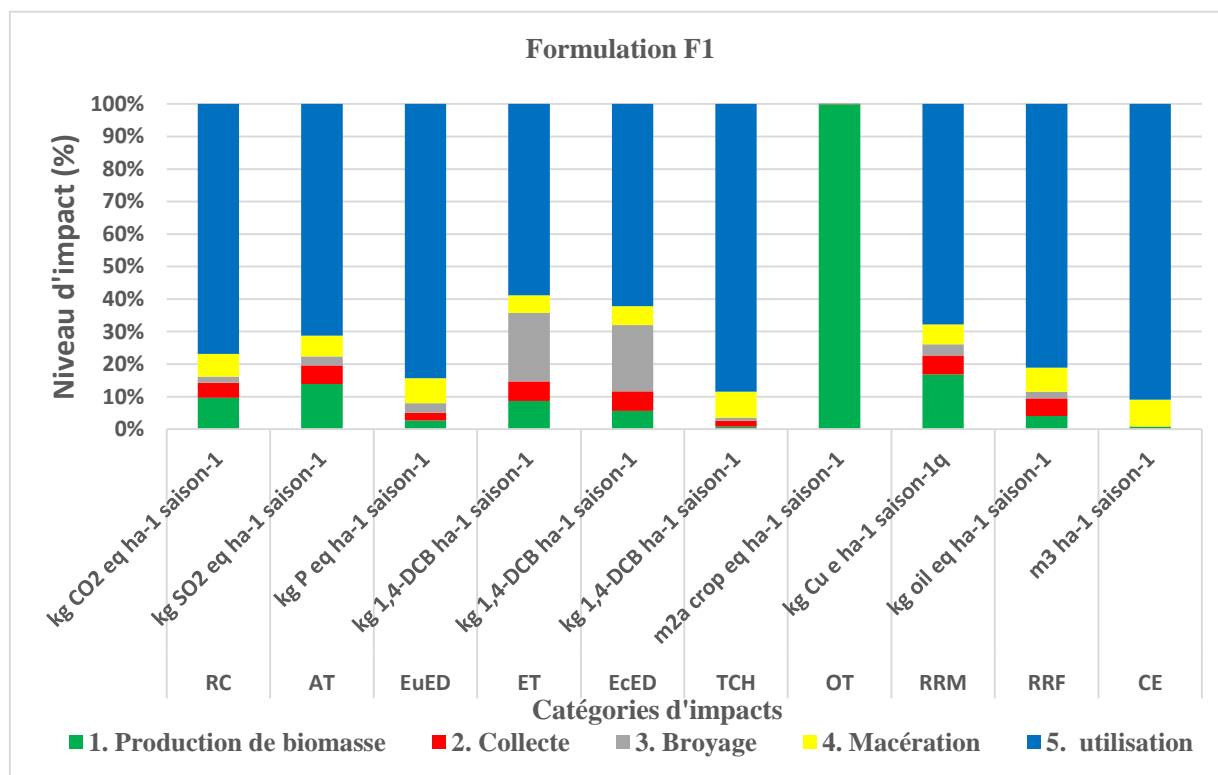
Quant à la formulation 3, les résultats montrent que l'étape de trituration contribue majoritairement aux différentes catégories d'impacts sauf les catégories comme « l'Occupation des Terres » et la « Consommation d'eau ». Dans l'ensemble l'étape de trituration contribue à 57% contre 26% et 10,5% pour l'étape d'utilisation et d'hydro distillation respectivement aux catégories d'impacts. L'analyse de chaque catégorie d'impact montre que la trituration contribue à 57% pour le réchauffement climatique, à 82% pour l'acidification terrestre, à 61,2% à l'écotoxicité terrestre, à 58,2% pour toxicité cancérigène humaine. L'impactations de l'étape de trituration se justifie par l'utilisation de l'éthanol dont le processus de production nécessite de la biomasse (canne à sucre), de l'énergie fossile et des pesticides comme l'atrazine et le glyphosate qui sont à la fois des herbicides de pré- et de post-levée [37]. En effet, les catégories d'impact réchauffement climatique, l'acidification terrestre, l'écotoxicité terrestre et des eaux douces sont liés à la fertilisation des terres lors de la culture de biomasses et au traitement des biodéchets lors de la production de l'éthanol.

Dans cette formulation l'étape d'utilisation des biopesticides impacte à 47,7% pour la rareté des ressources minérales et à 54,7% pour la rareté des ressources fossiles. Cette contribution de d'étape de dilution se justifie par les ressources fossiles et minérales utilisées pour le traitement d'eau.

Tableau II : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation F1 aux catégories d'impacts

Catégorie d'impact	Unité	Total	1.				
			Production de biomasse	2. Collecte	3. Broyage	4. Macération	5. utilisation
Réchauffement climatique (RC)	kg CO <sub>2</sub> eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,17E+01	3,06E+00	1,48E+00	5,89E-01	2,22E+00	2,44E+01
Acidification terrestre (AT)	kg SO <sub>2</sub> eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,21E-01	1,67E-02	6,88E-03	3,34E-03	7,82E-03	8,59E-02
Eutrophisation des eaux douces (EuED)	kg P eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,64E-02	4,41E-04	3,89E-04	4,74E-04	1,26E-03	1,38E-02
Ecotoxicité terrestre (ET)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	9,91E+01	8,56E+00	6,03E+00	2,08E+01	5,37E+00	5,83E+01
Ecotoxicité des eaux douce (EcED)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,78E+00	9,98E-02	1,07E-01	3,61E-01	1,03E-01	1,10E+00
toxicité cancérigène pour l'homme (TCH)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	6,49E+00	5,23E-02	1,17E-01	5,87E-02	5,22E-01	5,74E+00

Occupation des terres (OT)	m <sup>2</sup> a crop eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	2,43E+04	2,43E+04	1,17E-01	1,56E-02	9,02E+00	4,13E+00
Rareté des ressources minérales (RRM)	kg Cu e ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup> q	3,49E-01	5,86E-02	2,03E-02	1,19E-02	2,15E-02	2,36E-01
Rareté des ressources Fossiles (RRF)	kg oil eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	7,54E+00	3,07E-01	4,09E-01	1,56E-01	5,56E-01	6,12E+00
Consommation d'eau (CE)	m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,31E+01	2,25E-01	5,69E-03	1,92E-02	2,73E+00	3,01E+01

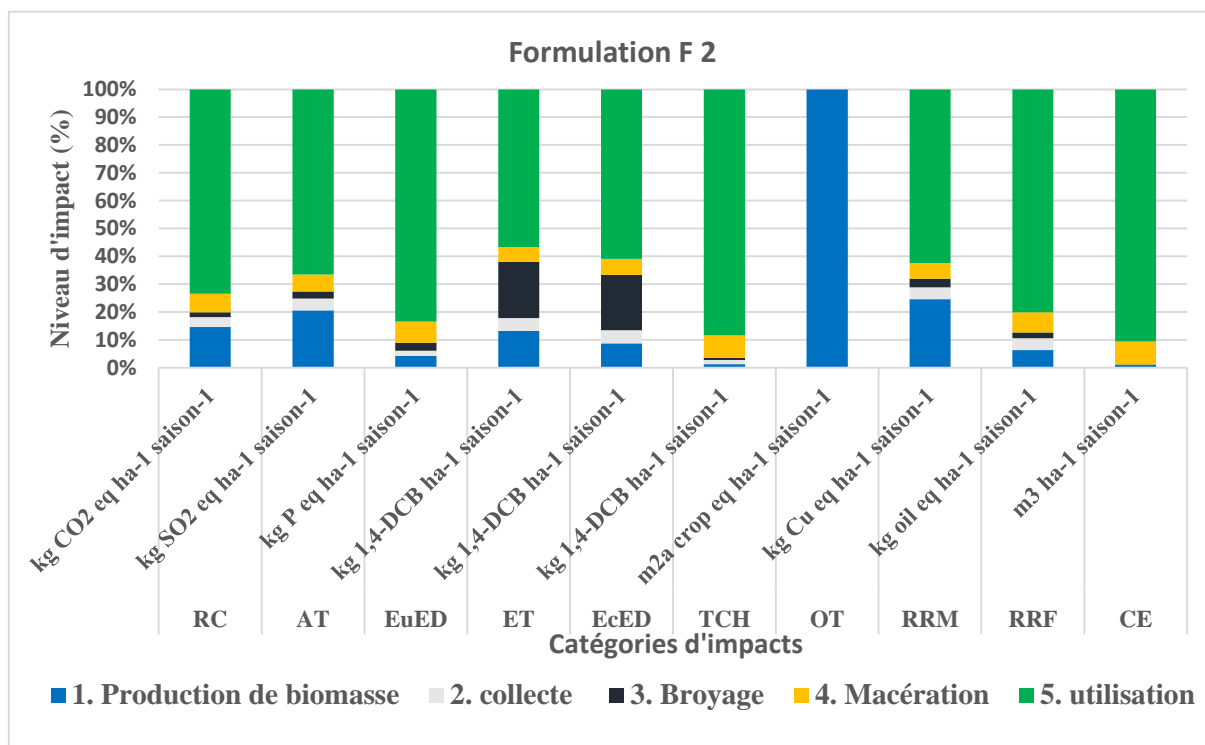


**Figure 5** : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation 1 aux catégories d'impacts

**Tableau III** : Résultats de l'évaluation des impacts de la contribution de chaque étape du procédé de la formulation F2

Catégorie d'impact	Unité	Total	1. Production de biomasse				
			2. collecte	3. Broyage	4. Macération	5. utilisation	
Réchauffement climatique (RC)	kg CO <sub>2</sub> eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,32E+01	4,84E+00	1,19E+00	5,89E-01	2,22E+00	2,44E+01
Acidification terrestre (AT)	kg SO <sub>2</sub> eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,29E-01	2,65E-02	5,51E-03	3,34E-03	7,82E-03	8,59E-02
Eutrophisation des eaux douces (EuED)	kg P eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,66E-02	6,99E-04	3,11E-04	4,74E-04	1,26E-03	1,38E-02
Ecotoxicité terrestre (ET)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,03E+02	1,35E+01	4,82E+00	2,08E+01	5,35E+00	5,83E+01
Ecotoxicité des eaux douces (EcED)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,81E+00	1,58E-01	8,54E-02	3,61E-01	1,03E-01	1,10E+00
Toxicité cancérogène pour l'homme (TCH)	kg 1,4-DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	6,49E+00	8,29E-02	9,35E-02	5,87E-02	5,22E-01	5,74E+00

Occupation des terres (OT)	m <sup>2</sup> a crop eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,83E+04	3,83E+04	9,32E-02	1,56E-02	7,40E+00	4,13E+00
Rareté des ressources minérales (RRM)	kg Cu eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,79E-01	9,31E-02	1,62E-02	1,19E-02	2,15E-02	2,36E-01
Rareté des ressources Fossiles (RRF)	kg oil eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	7,64E+00	4,83E-01	3,27E-01	1,56E-01	5,56E-01	6,12E+00
Consommation d'eau (CE)	m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,32E+01	3,56E-01	4,55E-03	1,92E-02	2,73E+00	3,01E+01

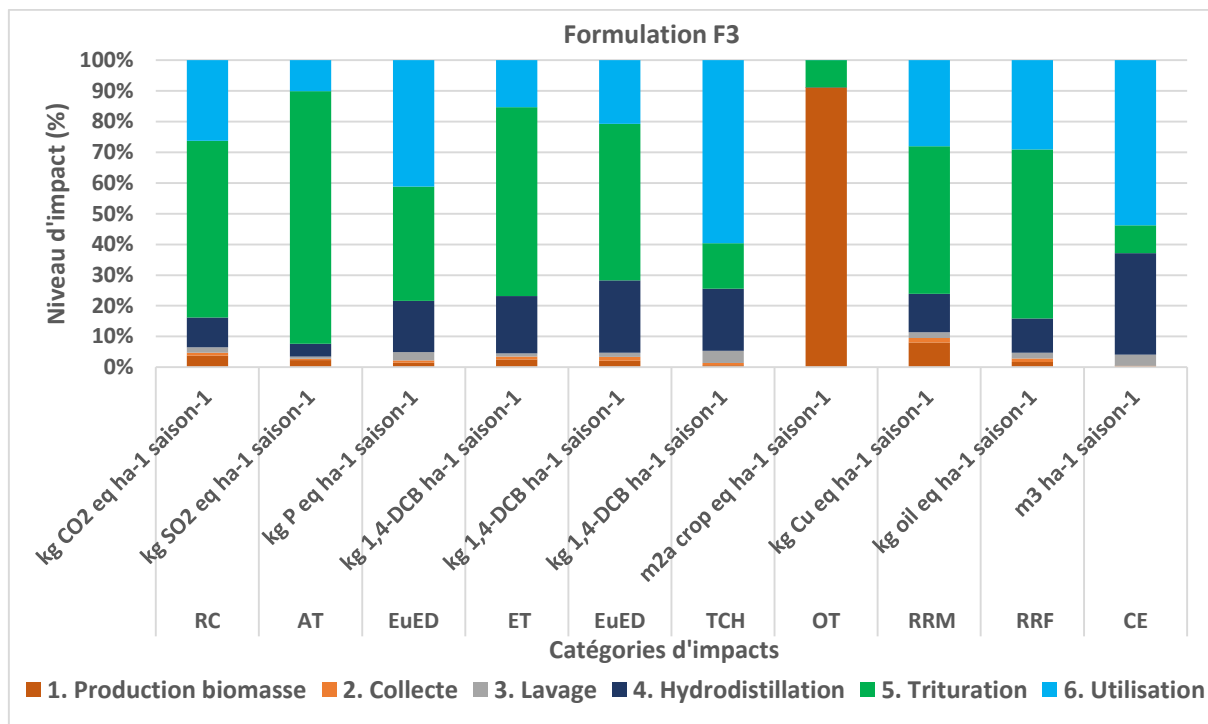


**Figure 6** : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape aux catégories d'impacts de la formulation F2

**Tableau IV** : Résultat de l'évaluation des impacts totaux de la formulation F3 par la méthode ReCiPe 2016 Midpoint (H)

Catégorie d'impact	Unité	Total	1. Production biomasse	2. Collecte	3. Lavage	4. Hydro distillation	5. Trituration	6. Utilisation
Réchauffement climatique (RC)	kg CO <sub>2</sub> eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,40E+02	5,35E+00	1,31E+00	2,44E+00	1,35E+01	8,02E+01	3,67E+01
Acidification terrestre (AT)	kg SO <sub>2</sub> eq	1,28E+00	2,93E-02	6,07E-03	8,62E-03	5,34E-02	1,05E+00	1,29E-01
Eutrophisation des eaux douce (EuED)	kg P eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	5,06E-02	7,71E-04	3,43E-04	1,39E-03	8,40E-03	1,88E-02	2,08E-02

Ecotoxicité terrestre (ET)	kg 1,4- DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	5,79E+ 02	1,49E+01	5,32E+ 00	5,85E+ 00	1,08E+02	3,56E+02	8,88E+0 1
Ecotoxicité des eaux douce (EcED)	kg 1,4- DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	8,09E+ 00	1,75E-01	9,41E- 02	1,11E- 01	1,91E+00	4,12E+00	1,68E+0 0
Toxicité cancérogène pour l'homme (TCH)	kg 1,4- DCB ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	1,45E+ 01	9,14E-02	1,03E- 01	5,75E- 01	2,93E+00	2,16E+00	8,64E+0 0
Occupation des terres (OT)	m <sup>2</sup> a crop eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	4,64E+ 04	4,23E+04	1,03E- 01	4,14E- 01	3,29E-01	4,12E+03	6,21E+0 0
Rareté des ressources minérales (RRM)	kg Cu eq saison <sup>-1</sup>	1,27E+ 00	1,03E-01	1,79E- 02	2,37E- 02	1,60E-01	6,11E-01	3,56E-01
Rareté des ressources Fossiles (RRF)	kg oil eq ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	3,17E+ 01	5,33E-01	3,60E- 01	6,14E- 01	3,51E+00	1,74E+01	9,21E+0 0
Consommatio n d'eau (CE)	m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> saison <sup>-1</sup>	8,41E+ 01	3,92E-01	5,02E- 03	3,02E+ 00	2,79E+01	7,58E+00	4,52E+0 1



**Figure 7** : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape aux catégories d'impacts de la formulation F3

## 5.2. Comparaison des différentes formulations avec le pyrèthroïde

Le tableau V et la figure 8 présentent les résultats de comparaison des formulations F1, F2, F3 et le pyrèthroïde. L'analyse de ces résultats montre que la formulation F3 est plus impactant sur toutes les catégories d'impacts considérées par rapport aux formulations F1, F2 et au pyrèthroïde sauf l'écotoxicité des eaux douces (EcED). La contribution aux catégories d'impact de la formulation F3 est en majorité liée aux processus de production de l'éthanol utilisé dans la phase trituration qui dans sa production consommerait de la biomasse, de l'énergie fossile, etc. Mais, sa contribution à la catégorie d'impacts telle que l'écotoxicité des eaux douces (EcED) est très faible par rapport aux pesticides conventionnels qui tend à 100%. De façon générale les résultats de la comparaison montre les trois formulations sont impactantes que le pyrèthroïde.

La production de biopesticides nécessaire pour protéger un hectare de culture pendant une saison nécessite  $2,43E+04$  m<sup>2</sup>a crop  $3,83E+04$  m<sup>2</sup>a crop et  $4,64E+04$  m<sup>2</sup>a crop respectivement pour la formulation F1, F2 et F3 soit en moyenne 9130 fois par rapport au pyrèthroïde conventionnel. La forte demande en terres agricoles est essentiellement due à la phase de production de biomasses telles que la citronnelle, l'eucalyptus, et le neem utilisés pour les formulations. En effet le rendement en biomasse feuille serait faible en considérant la biomasse totale par plante. L'impact d'utilisation des terres est plus élevé pour la formulation F3 avec l'utilisation du bioéthanol.

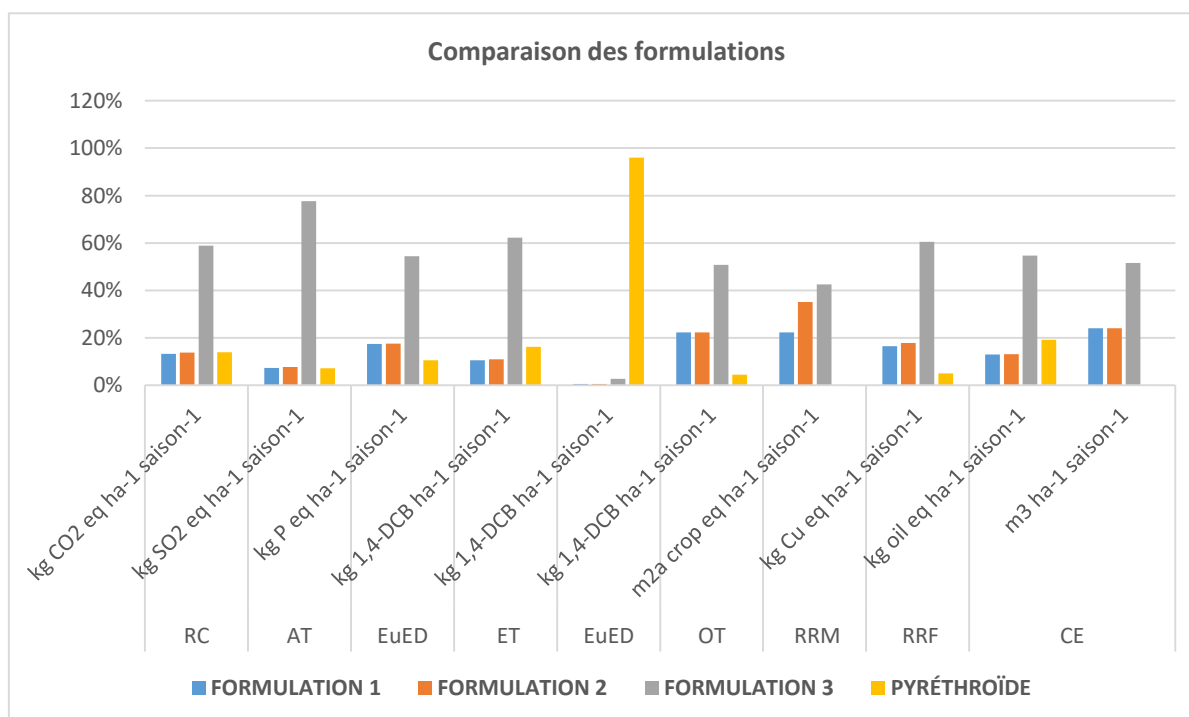
L'eau douce qui est une ressource rare, précieuse sur la Terre est essentielle pour l'homme et le fonctionnement des écosystèmes (en tant que ressource et habitat).

Une analyse des résultats de comparaison montre que les biopesticides consomment beaucoup d'eau par rapport au pesticide conventionnel. En témoin on a 138, 139 et 294 fois de mètre cubes que le pyrèthroïde.

**Tableau V** : Résultats des comparaisons des impacts des formulations F1, F2, F3 et pyrèthroïde

Catégorie d'impact	Unité	FORMULATION			Pyrèthroïde
		1	2	3	
Global warming	kg CO2 eq ha-1 saison-1	3,17E+01	3,32E+01	1,41E+02	3,36E+01

Terrestrial acidification	kg SO2 eq ha-1 saison-1	1,21E-01	1,29E-01	1,28E+00	1,20E-01
Freshwater eutrophication	kg P eq ha-1 saison-1	1,64E-02	1,66E-02	5,12E-02	9,90E-03
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB ha-1 saison-1	9,91E+01	1,03E+02	5,82E+02	1,52E+02
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB ha-1 saison-1	1,78E+00	1,81E+00	8,16E+00	2,78E+02
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB ha-1 saison-1	6,49E+00	6,49E+00	1,48E+01	1,33E+00
Land use	m2a crop eq ha-1 saison-1	2,43E+04	3,83E+04	4,64E+04	3,98E+00
Mineral resource scarcity	kg Cu eq ha-1 saison-1	3,49E-01	3,79E-01	1,28E+00	1,08E-01
Fossil resource scarcity	kg oil eq ha-1 saison-1	7,54E+00	7,64E+00	3,19E+01	1,12E+01
Water consumption	m3 ha-1 saison-1	3,31E+01	3,32E+01	7,09E+01	2,38E-01



**Figure 8** : Résultats des comparaisons des impacts des formulations F1, F2, F3 et pyréthroïde

### 5.3. Effets des concentrations, du nombre d'utilisation et de la source

Pour tester la sensibilité de nos résultats, nous avons fait varier les paramètres considérés comme affectant significativement les résultats. L'analyse des résultats des impacts environnementaux des formulations F1, F2 et F3 a montré que le nombre de traitement et la phase d'utilisation des biopesticides influent sur les résultats. Pour la phase d'utilisation la consommation d'eau s'avère importante pour la dilution des biopesticides concentrés pour les trois formulations. La formulation F3 ayant un procédé très différent des formulations F1 et F2, a montré que la phase de trituration est aussi influente sur résultats de cette dernière liée à la quantité d'alcool utilisé. Dans cette étude nous avons considéré deux indicateurs impacts dans chaque cas pour montrer la variation des paramètres considérés comme affectant les résultats car les l'ensemble des indicateurs évoluaient de façons similaires. Les indicateurs

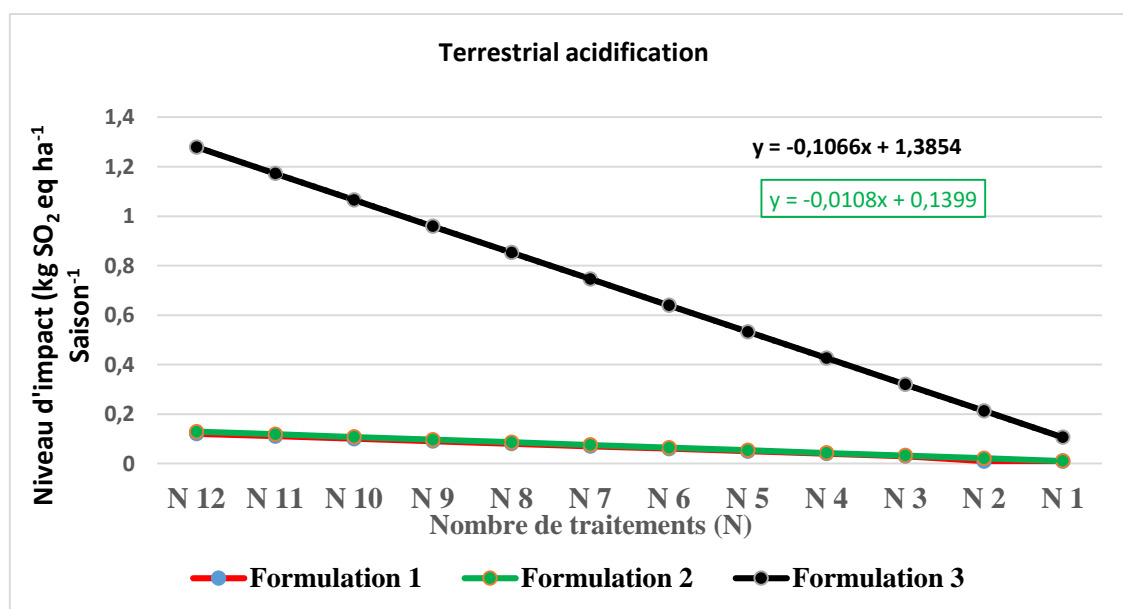


considérés sont : le réchauffement climatique et l'acidification terrestre pour la variation de paramètre « Nombre de traitements » et réchauffement climatique et Consommation d'eau pour la variation du paramètre « concentration des biopesticides ». Pour évaluer l'influence du nombre de traitements sur nos résultats nous avons fait varier du nombre de traitement maximal jusqu'à un traitement pour les trois formulations. Pour le cas des concentrations nous avons réduit de façon aléatoire la quantité d'eau et d'bioéthanol utilisée en phase de dilution de 25%, 50%, 75% et 90%. Pour savoir si la source d'eau influe sur les résultats, nous avons comparé l'impact de l'utilisation de deux sources d'eau à savoir l'eau de la fontaine et l'eau de source naturelle ou eau de pluie.

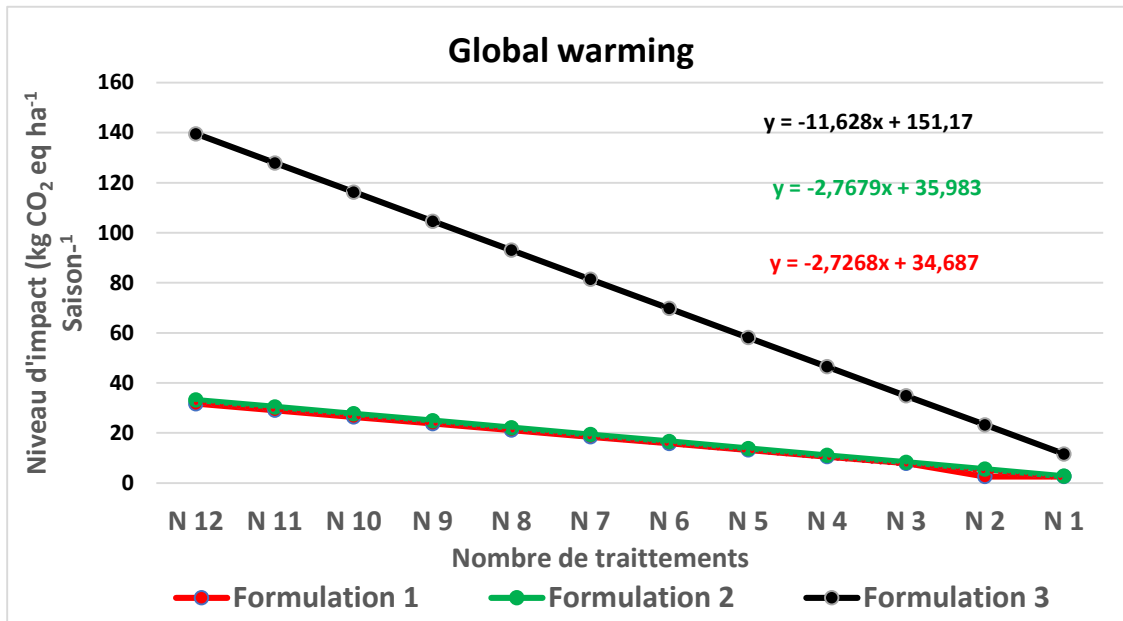
Les figures regroupées deux à deux 9 et 10 ; 11 et 12 ; 13 et 14 ; 15 et 16 montrent respectivement les résultats de l'effet du nombre de traitements, des concentrations et des sources d'eau des biopesticides pour la formulation F1, F2 et F3.

#### - Effet du nombre de traitements

L'analyse des figures 9 et 10 sur l'effet du nombre de traitements montre que le niveau d'impact est proportionnel au nombre de traitement. Le niveau d'impact décroît plus vite lorsqu'on diminue le nombre de traitements de la formulation F3 qu'au niveau des formulations F1 et F2 qui sont sensiblement constant. Cette différence peut être due à l'utilisation de l'alcool au niveau la formulation 3. Le niveau d'impact diminue lentement et en même temps au niveau la formulation F1 et F2 s'explique par le fait que ces deux formulations ont le même procédé et utilisent presque les mêmes entrant.



**Figure 9** : Représentation graphique de l'évolution de l'acidification terrestre en fonction du nombre de traitement des biopesticides de la formulation F1, F2 et F3

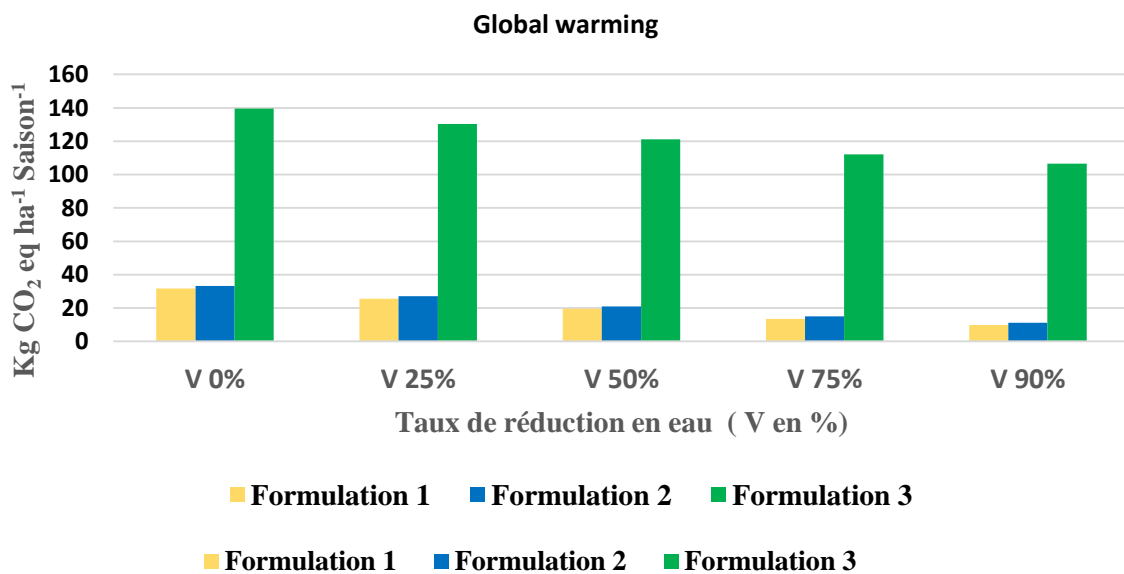


**Figure 10** : Représentation graphique de l'évolution de Réchauffement climatique en fonction du nombre de traitement des biopesticides de la formulation F1, F2 et F3

**- Effet des concentrations**

Les représentations graphiques de l'effet des concentrations sur le Réchauffement climatique et de la Consommation d'eau des formulations F1, F2 et F3 montrent une diminution du niveau d'impact lorsqu'on augmente la concentration en réduisant le volume d'eau au niveau de la phase de dilution des trois formulations.

Cette décroissance est proportionnelle et remarquable au niveau des trois formulations. L'effet des concentrations sur le niveau d'impact confirme que la quantité d'eau utilisée serait énorme et contribuerait beaucoup dans les différentes formulations.



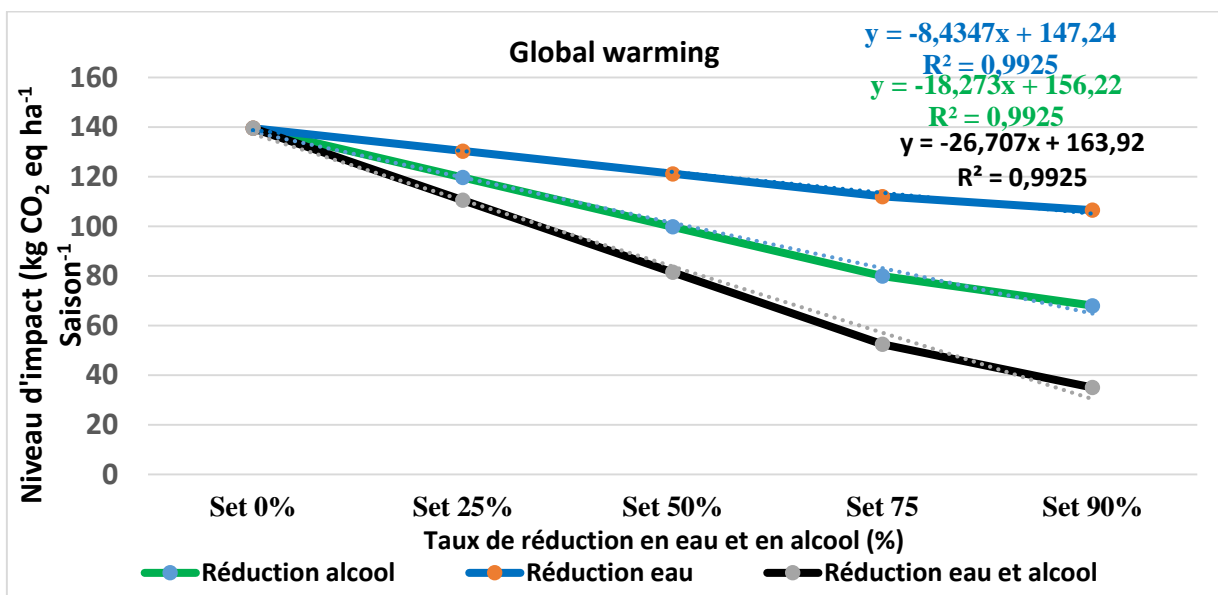
**Figure 11** : Représentation graphique de l'effet des concentrations et sur de la Consommation d'eau des formulations F1, F2 et F3

**Figure 12 :** Représentation graphique de l'effet des concentrations sur et de la Consommation d'eau des formulations F1, F2 et F3.

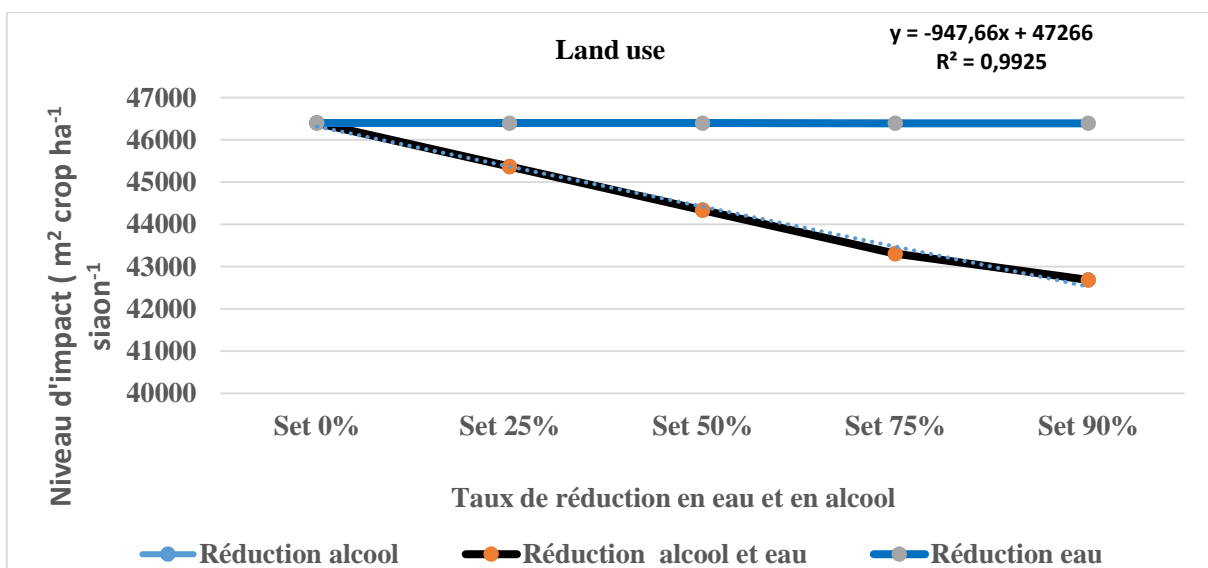
- **Effet de l'alcool et des concentrations de la formulation F3**

Pour tester l'effet des concentrations et de l'alcool de la formulation F3 nous avons fait varier les deux paramètres séparément et simultanément. L'analyse des représentations graphiques des changements climatiques montre une décroissance du niveau d'impact plus visible respectivement au niveau de la réduction en eau, réduction en alcool et les deux simultanément.

Cette variation constatée au niveau du changement climatique pourrait confirmer que l'alcool est le plus impactant de la formulation F3. L'alcool serait plus impactant que l'eau. Les résultats montrent qu'une diminution du niveau d'impact pourrait être envisageable en diminuant la quantité d'eau et de l'alcool simultanément. Sur la catégorie d'impact « land use » les résultats montrent que la variation de la concentration n'a pas d'effet, mais la diminution des quantités d'alcool influence sur cette catégorie d'impact. Cette influence de l'alcool sur la catégorie d'impact « land use » pourrait justifier que l'alcool serait produit à basse de biomasse végétale.



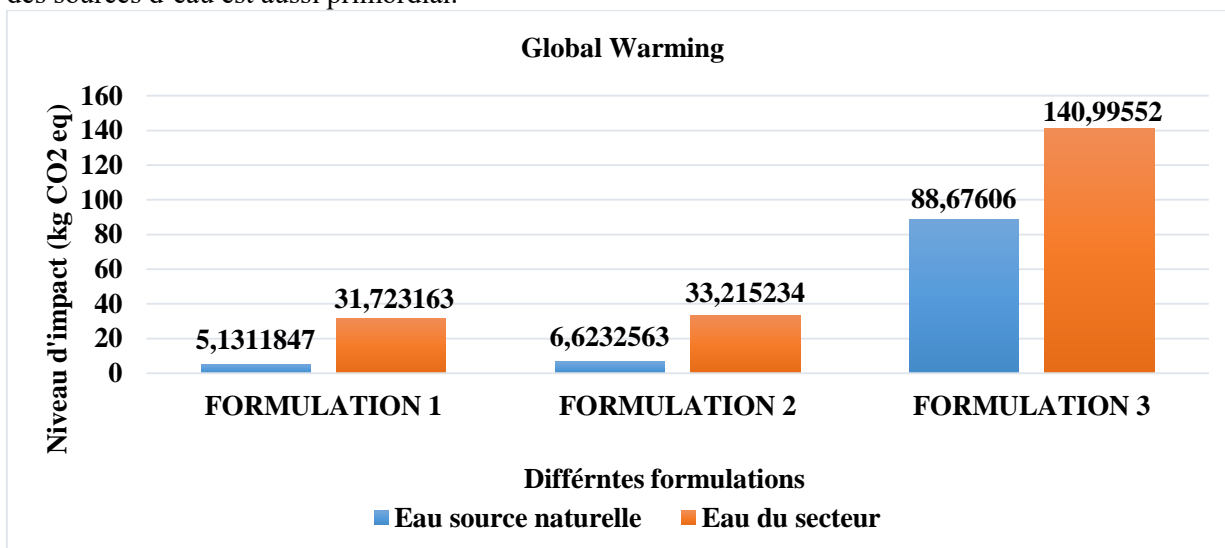
**Figure 13 :** Représentation graphique de l'effet des concentrations et de l'alcool sur le Réchauffement climatique de la formulation 3



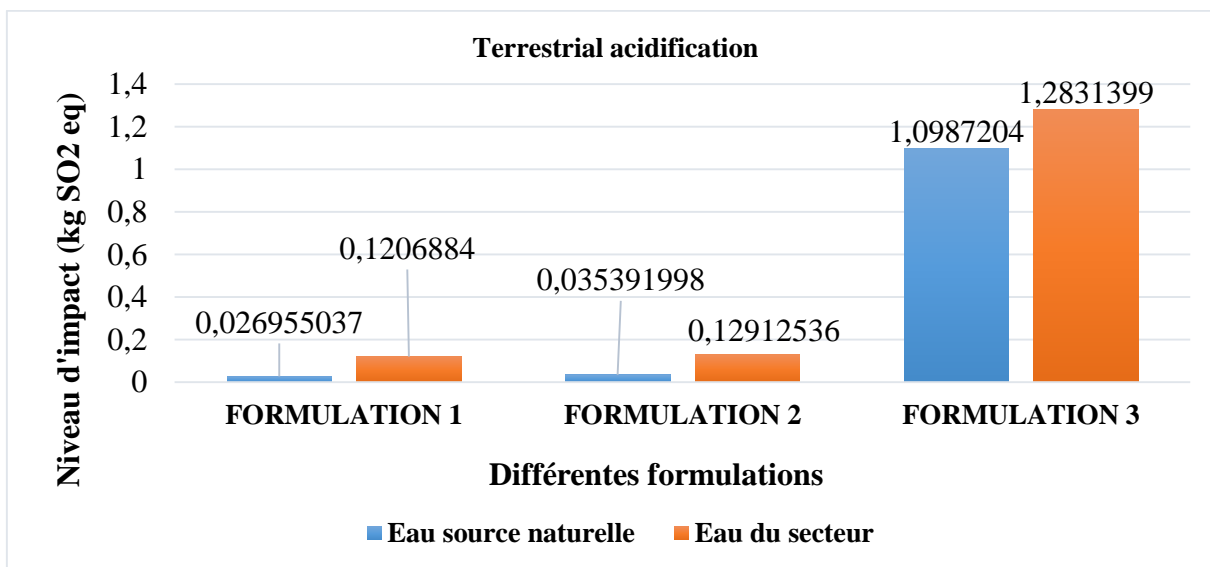
**Figure 14 :** Représentation graphique de l'effet des concentrations et de l'alcool sur l'Occupation de terre de la formulation F3

- **Effet des sources d'eau**

Les figures 15 et 16 présentent les résultats de l'évaluation des impacts environnementaux selon les sources d'eau. L'analyse de ces résultats montre que l'utilisation de sources naturelles pour la formulation des biopesticides est moins impactant par rapport à l'eau du secteur ; ce qui justifie que le traitement de l'eau du secteur contribuerait à impacter la formulation des biopesticides et donc le choix des sources d'eau est aussi primordial.



**Figure 15 :** effet de l'origine de l'eau sur réchauffement climatique des formulations F1, F2 et F3



**Figure 16 :** effet de l'origine de l'eau sur l'acidification terrestre des formulations F1, F2 et F3

**6. Conclusion et perspectives**

Cette étude nous a permis d'évaluer les impacts environnementaux de trois formulations de biopesticides et de les comparer avec un pesticide conventionnel. Les résultats ont montrés que les biopesticides consomment beaucoup d'eau et la formulation F3 est plus impactant que le pesticide conventionnel. L'analyse de l'effet des concentrations sur la contribution des formulations aux catégories d'impact montre qu'on pourrait faire diminuer la quantité d'eau utilisée en phase de dilution pour améliorer la performance environnementale des biopesticides formulés. Aussi, pour la formulation

F3, une diminution de la quantité d'alcool ou de son recyclage pourrait également contribuer à améliorer la performance environnementale de la production de cette formulation. Nous avons pu remarquer que le nombre de traitements influe également sur les performances environnementales des différentes formulations.

Dans tous les cas, sauf un test d'efficacité suivant la variation des concentrations et du nombre d'utilisations pourrait nous fournir la quantité de biopesticides de ces formulations nécessaire et efficace pour optimiser les performances environnementales des formulations de biopesticides.

### Remerciements

Les auteurs remercient sincèrement l'ARES-CCD pour le soutien financier fourni dans le cadre du projet « Conception d'une micro-bioraffinerie pour la pratique durable du maraîchage » qui a permis la réalisation de ce travail. Les remerciements sont également exprimés à l'endroit des coordonnateurs du projet

### Références bibliographiques

- [1] A.D. Mondédji, P. Silvie, W.S. Nyamador, et al. ;Cabbage Production in West Africa and IPM with a Focus on Plant-Based Extracts and a Complementary Worldwide Vision, » *Plants*, vol. 10, (2021), pp. 1-36.
- [2] M. S. Meier, F. Stoessel, N.Jungbluth, R. Juraske, C. Schader, M. StolzeEnvironmental impacts of organic and conventional agricultural products- Are the differences captured by life cycle assessment; *Journal of Environmental Management* 149 (2015) pp. 193-208.
- [3] G.Baydar, N.Ciliza, A.Mammadova;Life cycle assessment of cotton textile products in Turkey; *Resources, Conservation and Recycling* 104, (2015) pp. 213 – 223.
- [4] M. Watanabe, Y. Ohta, S. Licang, N., Motoyama, J. Kikuchi ; Profiling contents of water-soluble metabolites and mineral nutrients to evaluate the effects of pesticides and organic and chemical fertilizers on tomato fruit quality *Chemistry, Food* 169 (2015) pp. 387–395.
- [5] S M R. Azam, H. Ma, B. Xu, S. Devi, M. A. B. Siddique, S. L. Stanley, B. Bhandari, J. Zhu; Efficacy of ultrasound treatment in the removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review; *Trends in Food Science & Technology* , 97 (2020)pp. 417 – 432
- [6] M. R. Pino, O. J. Val, D. Ballesterro, E. Navarro, E. Sánchez, A. González-Coloma, A. M. Mainar, Ecotoxicity of a new biopesticide produced by *Lavandula luisieri* on non-target soil organisms from different trophic levels *Science of the Total Environment* 671, (2019) pp. 83 – 93.
- [7] V. Korangi, G. Kubindana, J. C. Fingu-Mabola, A. Sulu, G.Kasereka, A. Matamba, J. Ndindir ; Utilisation des biopesticides pour une agriculture durable en République Démocratique du Congo (Synthèse bibliographique),» *Revue Africaine d'Environnement et d'Agriculture* 12 (2019) pp. 53-67.
- [8] S. R. Fernandes, L. Barreiros, R. F. Oliveira, A. Cruz, C. Prudêncio, A. I. Oliveira, C. Pinho, N. Santos, J. Morgado ; Chemistry, bioactivities, extraction and analysis of azadirachtin: State-of-the-art,» *Fitoterapia*, 134 (-2019) pp. 141-150.
- [9] S. Hmiri, M. Rahouti, Z. Habib, B. Satrani, M. Ghanmi, M. El Ajjouri ; évaluation du potentiel antifongique des huiles essentielles de mentha pulegium et d'eucalyptus camaldulensis dans la lutte biologique contre les champignons responsables de la détérioration des pommes en conservation ; *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 80 (2011) pp. 824 - 836.
- [10] V. A. Sabo P. Knezevic; antimicrobial activity of *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Plant extracts and essential oils: A review; *Industrial Crops and Products* 132 (2019) pp. 413-429.
- [11] I.Sani, A. Abdulhamid, F. Bello; *Eucalyptus camaldulensis*: Phytochemical composition of ethanolic and aqueous extracts of the leaves, stem bark, root, fruits and seeds, *Journal of Scientific and Innovative Research* 3 (2014) , pp. 523-526.
- [12] Amine Kaddes, Marie-Laure Fauconnier, Khaled Sassi, Chadi Berhal, Bouzid Nasraoui, M. Haïssam Jijakli, Efficacité des Composés Organiques Volatils fongiques (synthèse bibliographique), *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 24 (2020) pp. 81-98.
- [13] Marjorie Murphy Cowan, *Plant Products as Antimicrobial Agents*, *American Society for Microbiology Clinical Microbiology Reviews*, 12 (1999) pp. 564–582.
- [14] Manal Kasmi, Mohammed Aourach, Mohammed El Boukari, Said Barrijal, Haiat Essalmani, Effectiveness of aqueous extracts of aromatic and medicinal plants against tomato grey mould in Morocco, *C. R. Biologies* , 340 (2017), pp. 386–393.
- [15] Geraldin M. W. Lengai\*, James W. Muthomi, *Biopesticides and Their Role in Sustainable*, *Journal of Biosciences and Medicines*, 6 (2018), pp. 7-41.
- [16] Adams, P.W.R., Shirley, J.E.J., McManus, M.C., «Comparative cradle-to-gate life cycle assessment of wood pellet production with torrefaction, *Applied Energy* 138 (2015), pp. 367–380.

- [17] Matthew Brander\* and Charlotte Wylie, «The use of substitution in attributional life cycle assessment,» *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 1 (2011), pp. 3-4.
- [18] Anoop Singh, Deepak Pant, Nicholas E. Korres, Abdul-Sattar Nizami, Shiv Prasad, Jerry D. Murphy, Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: Challenges and perspectives, *Bioresource Technology*, 101 (2010), pp. 5003–5012.
- [19] Mila i Canals, L.; Burnip, G.M.; Cowell, S.J., Evaluation of the environmental impacts of apple production using Life Cycle Assessment (LCA): Case study in New Zealand, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 114 (2006), pp. 226–238.
- [20] Renouf, Marguerite Anne, Wegener, Malcolm K., & Pagan, Robert J, Life cycle assessment of Australian sugarcane production with a focus on sugarcane growing, *Int J Life Cycle Assess*, 15 (2010), pp. 927-937.
- [21] Anna Lúcia Mourad, Leda Coltro, Paula A.P.L.V. Oliveira, Rojane M. Kletecke and José Paulo O.A. Baddini, A Simple Methodology for Elaborating the Life Cycle Inventory of Agricultural Products, *Int J LCA*, 12 (2007), pp. 408-413.
- [22] Abdel-kader, H.H.; Seham M. A. El-Gamal; Ali M. Hamza; Hekmat, Y. Massoud and Fatma K. Youssef effect of irrigation intervals and foliar fertilization on lemongrass (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf) plant, *J. Plant Production, Mansoura Univ.*, 5 (2014), pp. 1505-1522.
- [23] Neupane, Binod, Halog, Anthony, and Dhungel, Shashi, Attributional life cycle assessment of woodchips for bioethanol production, *Journal of Cleaner Production*, 19 (2011), pp. 733-741.
- [24] G.P. Nogueira, Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass : Challenges and perspectives *Journal of Cleaner Production*, 299 (2021), pp. 1-14.
- [25] Shikha Khandelwal, Rita Yadav Chauhan, Life Cycle Assessment Of Neem And Karanja Biodiesel: An Overview, *Int.J.ChemTech Res.*, 5 (2013) pp. 659-665.
- [26] Girish, K. and Shankara, B.S., Neem – A Green Treasure, *Electronic Journal of Biology*, 4 (2008), pp. 102-111.
- [27] Koul, O. ; Wahab, S., «Neem: Today and in the New Millennium,» Printed in the Netherland, (2004) pp. 1–19.
- [28] Diogo Aparecido Lopes Silva, Andréa Oliveira Nunes, PhD. Virgínia Aparecida da Silva Moris, PhD. Cassiano Moro Piekarski, Thiago Oliveira Rodrigues, «How important is the LCA software tool you choose? Comparative results from GaBi, open LCA, SimaPro and Umberto Conference Paper (2017), pp. 1-6.
- [29] B.D. Olagunju & O.A. Olanrewaju, Comparison of life cycle assessment tools in cement production, *South African Journal of Industrial Engineering* 31, (2020) pp. 70-83.
- [30] Lisa Kosareo, Robert Ries, Comparative environmental life cycle assessment of green roofs; *Building and Environment* 42 (2007) pp. 2606 – 2613.
- [31] Fridrihsone, Anda ; Romagnoli, Francesco ; Kirsanovs, Vladimirs ; Cabulis, Ugis ; LifeCycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production, *Journal of Cleaner Production* 266 (2020) pp 1-14.
- [32] Kabakian, V. & McManus, M.C. & Harajli, H, Attributional life cycle assessment of mounted 1.8 kWp monocrystalline photovoltaic system with batteries and comparison with fossil energy production system,» *Applied Energy* 154 (2015) pp. 428-437.
- [33] Ming Tao , Wenqing Cheng , Kemi Nie, Xu Zhang a,b , Wenzhuo Cao, Life cycle assessment of underground coal mining in China, *Science of the Total Environment* 805 (2022) pp. 1-9.
- [34] V.M. Gabel, M.S. Meier, U. Köpke, M. Stolze, The challenges of including impacts on biodiversity in agricultural life cycle assessments *Journal of Environmental Management* 181 (2016), pp. 249-260.
- [35] J. Q. Jiang; The role of coagulation in water treatment; *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8 (2015) pp. 36 – 44.
- [36] B. Ramakrishnan, N. R. Maddela; Kadiyala Venkateswarlu ; M. Megharaj. Linkages between plant rhizosphere and animal gut environments : Interaction effects of pesticides with their microbiomes *Environmental Advances*, 15 (2021) pp. 1-15.
- [37] J. Xiao, Q. He, Q. Liu et al; Analysis of honey bee exposure to multiple pesticide residues in the hive environment; *Science of the Total Environment*, n° 1805, (2022) pp. 1-10.

# Adsorption des ions Cr(VI) sur du chitosane obtenu à partir des carapaces de crevettes roses

Seydou Ba ; Maoudo Hane; Dame Cissé; Cheikh Tidiane Dione; Ibrahima Diagne; Birame Ndiaye; Mame Mor Dione ; Sitor Diouf ; Momar Ndiaye Abdoulaye Diop.

*Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyses Environnementales (LCPOAE)-UCAD, Dakar, Sénégal.*

\* seydouba2@gmail.com

## Résumé :

La pollution des eaux par les ions chrome VI est un fléau de plus en plus préoccupant pouvant causer des dommages environnementaux et de santé public. Afin d'y remédier, différentes techniques ont été utilisées. Ainsi, l'adsorption représente un traitement de choix pour la récupération des métaux polluants notamment les ions chrome VI rencontrés dans les effluents industriels et les eaux usées. Plus récemment, des recherches se sont orientées vers l'utilisation d'adsorbants à base de produit naturel tel que le chitosane, en raison de leur grande disponibilité dans le milieu naturel (ressource renouvelable), de son faible coût et de sa performance à piéger des métaux lourds. Le but de la présente étude est d'extraire le chitosane à partir des carapaces de crevette rose. Nous avons effectué leur caractérisation en utilisant les techniques potentiométrique et le FTIR pour déterminer le DA (degrés d'acetylation  $\leq 8\%$ ) et la viscosimétrie pour déterminer la masse moléculaire moyenne (325000 g/mol) du chitosane. L'étude cinétique et les isothermes d'adsorption montre que le chitosane extrait à partir des carapaces de crevettes est nettement performant dans l'adsorption des ions chrome VI avec une capacité d'adsorption de 60 mg/g à pH 6,5.

**Mots Clés :** Adsorption ; chrome VI ; Isotherme ; chitosane

## Adsorption of Chromium VI ions onto chitosan prepared from pink shrimps

### Abstract

Water pollution by chromium VI ions is an increasingly issue that can cause environmental and public health damage In order to solve this, various techniques have been used, but adsorption represents a treatment of choice for the recovery of polluting metals, in particular for the chromium encountered in industrial effluents and wastewater. More recently, research has been directed towards the use of adsorbents based on a natural product such as chitosan, due to their high availability in the environment (renewable resource), their low cost and their performance in trapping heavy metals. The aim of the present study is to extract chitosan from prawn shells. Then we perform their characterization using potentiometric techniques and FTIR the DA (degrees acetylation less than 8%) and visosimetry to determine the average molecular mass of chitosan (325000 g/mol). The kinetic study and the adsorption isotherms show that chitosan extracted from shrimp shells is clearly efficient in the adsorption of chromium VI ions with an adsorption capacity of 60 mg /g at pH 6,5.

**Keywords:** Adsorption; Chromium VI; isotherm; chitosan

### 1. Introduction

La pollution des eaux est devenue une préoccupation environnementale majeure. Les ressources en eaux sont de plus en plus exposées à divers types de pollution (produits chimiques, déchets solides, bactéries,) causés par le développement des activités humaines, lesquelles génèrent une production croissante de rejets polluants qui présentent une menace sérieuse pour les écosystèmes et un risque pour la santé humaine.

La pollution métallique des eaux est un problème de plus en plus préoccupant du fait que les métaux lourds ne sont pas biodégradables, toxiques même à de faibles concentrations et leur bioaccumulation dans les organismes vivants peut causer des dommages au niveau de l'environnement et de la santé humaine.

Parmi les polluants métalliques, on peut citer le chrome qui est utilisé par de nombreuses industries dans la fabrication de l'acier, du cuir, du textile... qui déversent dans le milieu naturel des rejets contenant une forte concentration en chrome. Ce dernier, peut exister sous divers états de valence, mais c'est surtout sous son état hexavalent qu'il est hautement toxique et peut provoquer des inflammations des muqueuses, des ulcères et possède un effet cancérigène.

Dans le but de lutter contre la pollution métallique des eaux, différentes techniques ont été utilisées, comme par exemple : l'adsorption [1], la précipitation [2], l'électrolyse, les échanges d'ions

[3], la filtration membranaire [4] ... Cependant, la technique d'adsorption suscite de plus en plus un intérêt grandissant dans de l'élimination des métaux lourds grâce à la grande capacité des matériaux adsorbants à piéger les métaux présents dans les eaux contaminées.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation des adsorbants à base de produits naturels, particulièrement les biopolymères, en raison de leur grande disponibilité dans le milieu naturel (ressource renouvelable), de leur faible coût et de leur performance à piéger des métaux lourds.

Cette recherche s'inscrit dans cette perspective qui vise à évaluer le potentiel d'utilisation de matériaux issus de produits naturels (charbon actif et chitosane) dans le traitement des eaux usées contaminées par les ions chrome.

Ce manuscrit est structuré en deux parties :

La première partie intitulée « **Matériels et Méthodes** », décrit les procédures et la méthodologie suivies pour l'obtention du chitosane ainsi que les techniques de caractérisation physicochimiques et la détermination des propriétés de ce dernier.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des isothermes et cinétiques qui décrivent ce processus d'adsorption des ions chrome sur le chitosane.

## 2. Matériel et méthodes

### Préparation du chitosane

Le chitosane utilisé dans cette étude a été préparé à partir de la chitine provenant de différents sous-produits de la pêche (carapaces de crevettes, de crabes et de plumes de calmar). Les carapaces sont préalablement lavées, séchées puis broyées avant d'être soumises aux étapes de déminéralisation pour solubiliser les éléments minéraux présents dans les carapaces (principalement les carbonates de calcium) et de déprotéinisation pour se débarrasser des protéines associées à la chitine. Selon la nature de la carapace, plusieurs bains successifs peuvent être appliqués pour les deux opérations de déminéralisation et de déprotéinisation.

#### - Etape de la déminéralisation

Les carapaces de crustacés sont mélangées à la température ambiante à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,55M) et maintenues sous agitations pendant 1 heure. Cette opération est répétée 3 à 4 fois jusqu'à la persistance de l'acidité du milieu. Tout au long de l'expérience, le rapport solide-liquide est de 1 : 10 p/v (poids de carapaces sec/volume de HCl dilué).

#### - Etape de la déprotéinisation

Une fois déminéralisées, les carapaces sont lavées avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis mélangées à une solution de soude de concentration 0,3 M dans les proportions 1 : 10 P/v (poids de carapace sec/volume NaOH) et maintenues sous agitation pendant 1 heure à une température de 80°C. Cette opération est répétée trois ou quatre fois jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore.

#### - Obtention du chitosane

La désacétylation de la chitine se fait par hydrolyse basique en présence de NaOH ou KOH à forte concentration et à des températures élevées. Nous avons utilisé deux procédés de désacétylation, le premier, s'inspire de celui de Broussignac [5] qui utilise le KOH en solution anhydre comme agent de désacétylation : Les conditions standards utilisées expérimentalement sont : 50% KOH, 25% d'éthanol 25% d'éthylène glycol, durée 24 h, T=120°C. Le rapport de chitine au solvant est 1 : 60 (P/V) c'est-à-dire 1g de chitine pour 60 mL de solvant. La seconde méthode est celle de Kurita [6] utilisant une solution de NaOH (40-50%) en masse pendant des durées variables et parfois répétées à des températures variant entre (80-120°C). Le rapport de chitine au solvant est 1 : 60 (P/V).

### Caractérisation du chitosane

L'analyse du chitosane vise plutôt à déterminer les caractéristiques du produit et non pas la détermination d'une structure. C'est pourquoi dans la chimie de la chitine et du chitosane les deux caractéristiques fondamentales à étudier sont le degré de N-acétylation et le poids moléculaire.

#### **DETERMINATION DU DEGRE DE N- ACETYLATION (DA)**

Le degré de N-acétylation peut être déterminé directement par l'évaluation de la teneur des groupements amides ou inversement lorsque c'est la teneur en groupements amines qui est évaluée.

L'ensemble des techniques permettant de déterminer le DA se subdivise en deux voies :



Une voie chimique ou physicochimique basée sur l'utilisation des propriétés électrolytes du chitosane et sur la réactivité des groupements amines/acétamides vis à vis de certains réactifs. Pour cette voie, nous avons choisi la méthode de titration acido-basique dont le principe de cette technique consiste à dissoudre le chitosane dans un excès d'acide (HCl) connu. Le titrage de cette solution par une solution de soude fournit une courbe à deux points d'inflexion dont la différence de leurs abscisses correspond à la quantité d'acide consommée pour la salification des groupes aminés..

Une voie physique qui utilise principalement les techniques spectroscopiques d'analyse dont la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique et la spectroscopie ultraviolette. Pour cette voie notre choix est porté sur l'infrarouge. Pour la détermination du DA, nous nous sommes basés sur la méthode de Brugnerotto [7] qui calcule le degré de déacétylation d'un chitosane en déterminant le rapport des bandes d'absorption respectivement à 1320 et 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic à 1320  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la fonction amine acétylée ou amide tandis que celui à 1420  $\text{cm}^{-1}$  est choisi comme pic de référence. Les lignes de base sont celles qui ont été définies par Brugnerotto à savoir, pour chacun des deux pics, la droite passant par leurs bases. L'équation proposée par les auteurs est la suivante :

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,3133.(100 - DDA) \quad (1)$$

## DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE PAR VISCOSIMETRIE

Plusieurs méthodes permettent la détermination de la viscosité d'une solution de polymère. La plus utilisée est la détermination de la viscosité intrinsèque par la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM_v^a \quad (2)$$

où  $M_v$  est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère,  $k$  et  $a$  sont les coefficients de Mark-Houwink qui dépendent du solvant et de la température. Pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M / NaCl 0,2M à 20°C les valeurs sont respectivement de 1, 81.  $10^{-3}$  mL/g et 0,93.

### Essais d'adsorption

Pour les études cinétiques et d'isothermes d'adsorption on introduit 10 mg de charbon actif dans des flacons secs puis on y ajoute 50 mL de solutions de Cr(VI) ou (III) avec des concentrations variant de 5 à 70 mg/L. Les suspensions sont agitées (200 tr/min) en utilisant un agitateur de modèle (Edmund Buhler GmbH SM-30) pendant le temps voulu (variables pour l'étude cinétique et de 4h pour les isothermes), puis filtrées sur membrane filtrante en nitrate de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Les quantités résiduelles en chrome sont déterminées par la méthode de complexation par 1,5-diphénylcarbazine (DPC) qui est basée sur la mesure de l'absorbance du complexe coloré (couleur violette) diphénylcarbazine-chrome par spectrophotométrie, dans le visible à la longueur d'onde maximale de 540 nm [8]. Les concentrations sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage tracée pour une gamme d'étalons de concentration inférieure à 0,5 mg/L en utilisant un spectrophotomètre UV Visible de marque Anthélie de Secomam.

Le pourcentage de rétention des ions chrome  $R$  (%) et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sont données par les relations :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (4)$$

où,  $C_0$  et  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) sont les concentrations en chrome en solution initiale et à l'équilibre,  $V$  (L) le volume de la solution et  $m$  (g) la masse du charbon utilisée.

Dans le cas de l'effet du pH, ce dernier a été ajusté par des solutions diluées de NaOH (0,1N) et HCl (0,1N) et en utilisant un pH-mètre Cyberscan 510<sup>PC</sup>.

L'effet de la température a été réalisé en utilisant un bain thermostaté permettant le maintien de la température à des valeurs désirées (20, 40 et 60°C). Les expériences ont été faites en ajoutant 10 mg de charbon actif dans 50 mL d'une solution de chrome. Ensuite les suspensions sont maintenues sous agitation pour une durée de 4 heures.

### 3. Résultats et discussion

Les résultats caractérisant le chitosane obtenu à partir des carapaces de crevettes roses sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

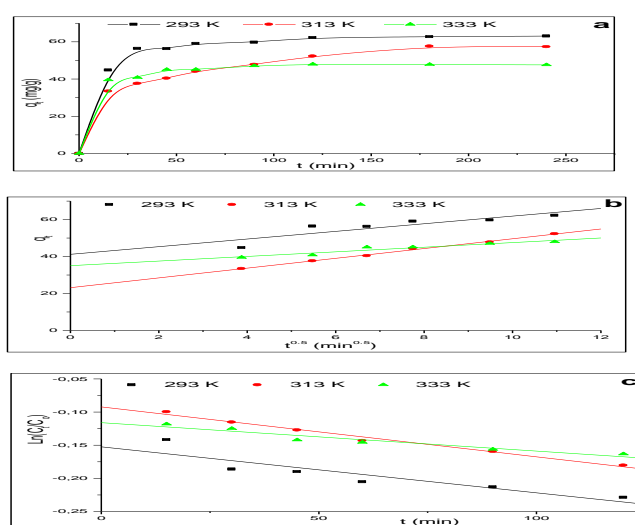
**Tableau.I : Caractérisation du chitosane**

matériau	Espèce d'origine	procédé	DDA par potentiomètre	DDA par infrarouge	Moyenne (DDA)	Masse molaire ( $g/mol$ )	pH <sub>pHz</sub>
chitosane	Crevette rose	Kurita et al 1993	97,6	98	97,8	125000	7,8

#### 3.1 ETUDE DE L'ADSORPTION DES IONS CHROME SUR LE CHITOSANE.

##### 3.1.1 Cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) sur le chitosane.

Les courbes de la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) pour les températures 293, 313 et 333 K ainsi que les droites relatives aux modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont représentées sur la **figure I** ci-dessous.



**Figure I: courbe cinétique et représentations des modèles pseudo premier et second ordre de l'adsorption du Cr(VI) sur le chitosane**

En se référant à la **Figure Ia**, nous remarquons que le processus d'adsorption des ions Cr(VI) sur le chitosane est rapide et que la saturation est atteinte en moins de 180 min. En outre, la **Figure Ia** montre que la capacité maximale d'adsorption des ions Cr(VI) sur le chitosane diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent, le processus d'adsorption semble être exothermique pour  $298 K \leq T \leq 333 K$ . La cinétique d'adsorption semble mieux corrélée avec le modèle du pseudo-second ordre (**tableau II**), et la constante de vitesse ( $k_2$ ) varie entre  $(0,7 - 5.5) 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ g}$ . L'énergie d'activation qui est de l'ordre de  $13 \text{ kJ / mol}$ , a été calculée en utilisant l'équation d'Arrhénius ( $k_2 = A \exp(-E_a / RT)$  ; où  $A$  : constante pré-exponentielle,  $E_a$  : énergie d'activation). Concernant l'énergie d'activation, des résultats similaires ont été observés par certains auteurs [9], même s'il y a des différences au niveau des concentrations initiales et le pH. Ceci suggère que le processus d'adsorption des ions Cr(VI) dépend plutôt de la capacité d'adsorption du matériau (nombre de sites) et non pas de la concentration, [10].

L'équation  $q_t = f(t^{0.5})$  montre une évolution linéaire (**Figure Ib**) et des valeurs de  $k_1$  qui varient entre  $1 \text{ à } 3 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$  (**Tableau II**). Compte tenu du fait que les droites ne passent par l'origine, donc la diffusion d'espèces adsorbées à travers la couche limite devrait être prise en considération, et par conséquent la diffusion intraparticulaire ne pouvait pas être considérée comme l'étape de limitation

de vitesse. En effet, les courbes de la (**Figure Ic**) montrent que la cinétique est partiellement contrôlée par la diffusion du film, et que  $k_i$  varie dans la gamme de 4 à  $8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (**tableau II**). Il est important de retenir que l'étape déterminante du processus de la diffusion intra moléculaire [11] et la diffusion de la solution dans le film [12] sont étudiées par les équations suivantes :

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (1)$$

$$\text{Ln} (C_t/C_0) = - k_i t \quad (2)$$

Où  $k_i$  est la constante de diffusion intraparticulaire.  $K_i$  constante relative au coefficient de diffusion externe.

**Tableau.II : Coefficient de régression et les valeurs des constantes des différents modèles cinétiques utilisés.**

T(K)	R <sup>2</sup>			LDC		IPD			
	<sup>a</sup> PFKE	<sup>b</sup> PSKE	Elovich	R <sup>2</sup>	K <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	
293	0.9155	0.9999	0.9164	0.9031	$6.910^{-4}$	0.8771	2.07	0.9155	
Cr(VI)	313	0.9627	0.9979	0.9873	0.9937	$7.510^{-4}$	0.9983	2.65	0.9627
	333	0.9600	0.9999	0.9318	0.9610	$4.310^{-4}$	0.9570	1.10	0.9600

<sup>a</sup>Equation cinétique Pseudo-premier ordre ; <sup>b</sup>Equation cinétique Pseudo-second ordre ; <sup>c</sup>diffusion en solution; <sup>d</sup>diffusion intraparticulaire

### 3.1.2 Isothermes d'adsorption des ions chrome sur le chitosane.

Les isothermes d'équilibre expérimentales de l'adsorption des ions Cr(VI) (**Figure.II**) ont été analysées avec des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin :

Les résultats des données statistiques correspondant au coefficient de corrélation et à la valeur de l'erreur fractionnaire (HYBRID) sont regroupés dans le **tableau III**. L'équation de la fonction HYBRID est donnée par la relation suivante :

$$\text{HYBRID} = \frac{100}{n-p} \sum_1^n \left[ \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{exp}}} \right]$$

où n et p sont respectivement le nombre de points et les paramètres du modèle  $q_{e,\text{exp}}$  et  $q_{e,\text{cal}}$  représente respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale et calculée selon le modèle.

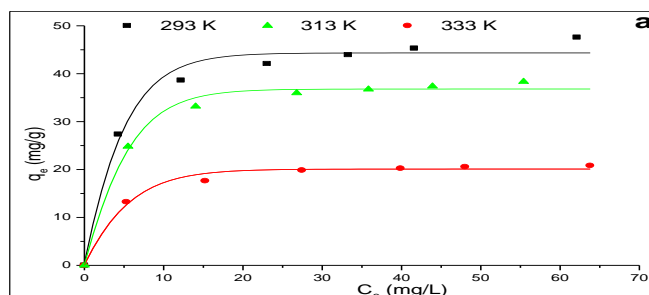


Figure II : Isothermes d'équilibre de l'adsorption du Cr(VI) sur le chitosane

Tableau.III : Coefficients de régression et les valeurs des constantes des différents modèles d'isothermes utilisés.

	T(K)	HYBRID			R <sup>2</sup>		
		<sup>a</sup> L	<sup>b</sup> F	<sup>c</sup> T	<sup>a</sup> L	<sup>b</sup> F	<sup>c</sup> T
Cr(VI)	298	0.033	0.112	8.168	0.999	0.969	0.984
	313	0.035	0.079	6.020	0.999	0.961	0.973
	333	0.001	0.047	3.152	0.999	0.965	0.976

<sup>a</sup> Isotherme de Langmuir ; <sup>b</sup> Isotherme de Freundlich ; <sup>c</sup> Isotherme de Temkin.

Une lecture des données du tableau montre que les isothermes corrélient mieux avec le modèle de Langmuir et que la capacité maximale d'adsorption des ions de Cr(VI) sur le chitosane sont respectivement de 50,1 ; 40,4 et 22,0 mg / g pour les températures 293, 313 et 333 K.

Comme les isothermes d'adsorption ont suivi le modèle de Langmuir, donc ceci laisse suggérer que l'adsorption de ces ions Cr(VI) sur le chitosane s'effectue sur des sites homogènes [13]. De plus, la constante de Langmuir  $R_L = 0,05$  confirme que l'adsorption est favorable.

En outre, pour une température de 333 K, en tenant compte de  $q_{max}$  (50,1 mg/g) et de la chaîne macromoléculaire du chitosane étudié qui est estimée à 1800 unités D-glucosamine, on en déduit que chaque unité de D-glucosamine retient  $4 \cdot 10^{-2}$  d'ions Cr(VI), ce qui signifie qu'environ 330 unités au plus de D-glucosamine se sont impliquées dans le processus de fixation des ions et de Cr(VI) sur le chitosane. Ces résultats laissent suggérer que la totalité des entités potentiellement réactives de D-glucosamine ne participe pas dans l'élimination des ions de chrome. Ce phénomène s'explique sans nul doute par la formation de gel et/ou l'agrégation des chaînes de chitosanes et par le pH.

L'effet de l'agrégation des chaînes des macromolécules est d'autant mis en évidence par les résultats de la figure II représentant les quantités maximales des ions Cr(VI) adsorbées en fonction de la dose de chitosane.

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ_T$ ) du processus d'adsorption a été calculée en utilisant la relation :  $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_e$  ;

R est la constante des gaz parfaits.  $K_e$  est la constante d'équilibre qui a été identifiée à l'origine. Les valeurs obtenues de  $\Delta G^\circ_T$  sont respectivement -6,626, -6,463 et -4,767 kJ / mol pour les températures 293, 313 et 333 K. Ainsi, on peut conclure que l'adsorption s'effectue de manière spontanée.

En se basant sur la courbe  $\Delta G^\circ_T = f(T)$  et la relation thermodynamique :  $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$ , nous avons pu calculer la chaleur enthalpique ( $\Delta H^\circ_T$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ_T$ ) du processus d'adsorption qui sont respectivement -20,50 kJ / mol et 0,046 kJ.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ces résultats confirment ce qui a été mentionné précédemment en haut, à savoir le caractère exothermique du processus d'adsorption des ions Cr(VI).

#### 4. Conclusion

A travers différents facteurs à savoir la température, la durée de la réaction, et la méthode de traitement ; nous avons pu élaborer du chitosane fortement désacétylés avec une masse moléculaire moyenne de 125000 g/mol.

La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est initialement limitée par la diffusion intraparticulaire, elle dépend de la capacité d'adsorption du matériau et non de la concentration des ions de Cr(VI).

L'adsorption des ions Cr(VI) est beaucoup plus en accord avec le modèle de langmuir. De plus l'adsorption se produit par attraction électrostatique entre les amines protonés et les ions chromes chargés négativement.

L'évaluation des différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ) indique que l'adsorption des ions chromes est un processus et spontané et de nature exothermique.

#### 5. Bibliographie

- [1]. **Chanil Jung, Jiyong Heo, Jonghun Han, Namguk Her, Sung-Jae Lee, Jeill Ohd, Jaena Ryud, Yeomin Yoon**, Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, (2013), 106, 63-71
- [2]. **Krishna, P.G., Gladis, J.M., Rambabu, U., Rao T.P., and Naidu, G.R.K.**, Preconcentrative separation of chromium(VI) species from chromium(III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. *Talanta*, (2004), 63, 541-546.
- [3]. **Gode. F., Pehlivan. E.**, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution *J. Hazardous of Material*, (2005), 119, 175–182.
- [4]. **Güell, R., Anticó, E., Salvadó, V., Fontàs, C.**, Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels, *Sep. Purif. Technol.*, (2008), 62, 389–393.
- [5] **Broussignac, P.**, *Chim. Ind Genie Chim*, (1968), 99, 115-124.
- [6] **Kurita, K., Yoshino, Y., Nishimura, S., Ishii, S.**, Preparation and biodegradability of chitin derivatives having mercapto groups, *Carbohydrate Polymers*, (1993), 20, 239-245.
- [7] **Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M.**, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer*, (2001), 42, 3569-3580.
- [8] **Monteiro, M.I.C., Fraga, I.C.S., Yallouz, A.V., Oliveira, N.M.M., Robeiro. S.H.**, Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV- visible spectrophotometric methods. *Talanta*, (2002), 58, 629-633.
- [9] **Ayşe Gul Yavuz, Elif Dincturk-Atalay, Aysegül Uygün, Fethiye Gode, Erhan Aslan**, A comparison study of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites, *Desalination* 279, (2011), 325–331
- [10] **Ho, Y.S., Ofomaja, A. E.**, Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *Journal of Hazardous Materials*, (2006), 129, 137-142.
- [11] **Qiu, H., L., Pan, C., Zhang, Q.J., Zhang, M.X., Zhang, Q. X.**, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, (2009), 10, 716-724.
- [12] **Sağ, Y., Aktay, Y.** Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions chitin, *Process Biochemistry*, (2000), 36, 157-173.
- [13] **Hall, K.R., Eagleton, L.C., Andreas Acrivos, Theodore Vermeulen**, Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, (1966), 5, 212–223.

## **Evaluation de l'impact des rejets industriels sur les eaux de surface de la zone des Niayes de Mboro (Sénégal).**

Mame Mor DIONE, Momar NDIAYE, Birame NDIAYE, Ibrahima Diagne, Seydou Ba, Maoudo HANE, Dame CISSE, Cheikh Tidiane DIONE, Sitor DIOUF, Abdoulaye DIOP

**Résumé** : deux cent (200) mots au maximum : (Times New Roman 10 normal) : Texte,

Au cours de cette étude, deux échantillons d'eaux de mer (M1 et M2), d'un Etang (ET) et d'un bassin de rejets des ICS-indorama (BR), localisés aux Niayes de Mboro, ont été prise. Les échantillons d'eau de mer ont été collectés respectivement au réceptacle des déchets industriels des ICS(Khondio) et au quai de pêche et plage de Mboro(Beuno). L'étang et le bassin sont exploités pour l'irrigation. La température de l'étang(ET), 27,6°C, est supérieure à la température standard, 25°C, et sa conductivité est supérieure à la conductivité des eaux naturelles évaluées à 1500 µS/cm. Le pH du site M1(6,62) est plus acide que celui du site M2(7,18) et elles sont plus faibles que le pH habituel de l'eau de mer naturel(8,2). L'analyse par spectrométrie UV-visible montre les teneurs de ces ions varient entre 0,3 mg/L ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et 150000 mg/L ( $\text{Cl}^-$ ). La teneur en ion chlorure du site M1 (150000 mg/L) est largement supérieure à la valeur trouver en M2 (60000 mg/L). Les concentrations mesurées dans ces deux sites sont largement supérieures à la teneur habituelle de l'eau de mer naturelle (19000 mg/L). Les ions phosphates sont détectés en M1(0,3) et non en M2. Les autres paramètres respectent les normes.

**Mots Clés** : Eau, Physico-chimique, Niayes, spectrométrie.

## **Assessment of the impact of industrial waste on surface water in the Niayes of Mboro area (Senegal).**

### **Abstract**

During this study, two samples of seawater (M1 and M2), a pond (ET) and an ICS-indorama (BR) discharge basin, located in Niayes of Mboro, were taken. The seawater samples were collected respectively at the industrial waste receptacle of ICS (Khondio) and at the fishing wharf and beach of Mboro (Beuno). The pond and basin are used for irrigation. The pond temperature (ET), 27.6°C, is higher than the standard temperature, 25°C, and its conductivity is higher than the conductivity of natural waters evaluated at 1500 µS/cm. The pH of the M1(6,62) site is more acidic than that of the M2(7,18) site and they are lower than the usual pH of natural seawater( 8,2). Analysis by UV-visible spectrometry shows the contents of these ions vary between 0.3 mg/L ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and 150,000 mg/L ( $\text{Cl}^-$ ). The chloride ion content of the M1 site (150,000 mg/L) is much higher than the value found in M2 (60,000 mg/L). The concentrations measured at these two sites are well above the usual content of natural seawater (19,000 mg/L). Phosphate ions are detected in M1(0.3) and not in M2. The other parameters comply with the standards.

**Keywords:** Water, Physico-chemical, Niayes, spectrometry.

### **1. Introduction**

Au Sénégal, plus particulièrement dans la région de Thiès, la zone Eco-géographique appelée zone littorale nord ou zone côtière des Niayes ou également zone de Mboro renferment d'importantes potentialités hydro-agricoles. Cette zone est marquée par une diversité des cultures et c'est la principale zone de production maraîchère au Sénégal. Elles offrent un paysage particulier comprenant des dépressions et des dunes reposant sur une nappe peu profonde [1]. Le climat régnant dans la zone étant semi-aride [2], ce qui fait que les cultures doivent être fortement irriguées. La zone de Mboro ne comptant en générale pas de cours d'eau permanent, la seule ressource en eau importante de la région est l'eau souterraine localisée dans les aquifères littoraux du Quaternaire. L'intensification de l'agriculture, les activités minières qui y sont menés par les industries extractives et chimiques telles que l'Industrie Chimique du Sénégal (ICS) et la Grande Côte Opération (GCO) requérant de grands volumes d'eau, les changements climatiques, la pression démographique croissante, la salinisation de l'eau en liaison avec les pratiques agricoles [3] et les rejets d'eaux usées industrielles, font que les pressions anthropiques exercés sur les ressources en eau de surface deviennent multiples et participent à la dégradation de leurs qualités.

Ainsi il devient important de contrôler la qualité physicochimique des eaux de la localité afin d'évaluer l'impact des rejets industriels sur les eaux. C'est dans ce contexte que ce travail est établi. Le

but de ce travail est d'étudier le degré de pollution, par les éléments chimiques, des eaux de surface de la zone. Pour cela, les paramètres physico-chimiques (phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), fluorures ( $\text{F}^-$ ) et chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) ont été analysés par la spectrométrie UV-visible et les paramètres physiques par un multiparamètre portatif.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Zone d'étude

La zone des Niayes est située sur la frange littorale Nord du Sénégal. Elle s'étend de Dakar à Saint Louis sur une longueur de 180 Km et une largeur variant entre 5 à 30 Km. La zone des Niayes assure plus 80% de la production maraîchère du Sénégal. Elle se caractérise par des conditions physiques (climat, pédologie, hydrogéologique) favorables, favorisant ainsi les activités agropastorales (horticulture, aviculture et production laitière). Le climat de la zone est type sahélien chaud et sec avec deux saisons : une saison des pluvieuses de juin à octobre et une saison sèche de novembre à mai. Les précipitations sont peu abondantes dépassant rarement 500 mm/an et sa température moyenne le plus chaud tourne au tour de  $27,5^\circ\text{C}$  [4]. Cette zone se caractérise aussi par une nappe phréatique de faible profondeur et très vulnérable, qui affleure pendant la saison des pluies et atteint 5 à 10 m pendant la pleine saison sèche. Cette faible profondeur fait que la zone non saturée correspondante favorise des contaminations à partir des pollutions de surface. Cette zone est également marquée par une forte présence d'industrie extractive minière, les Industries Chimiques du Sénégal (ICS) et la Grande Cote Opération (GCO).

Nous avons prélevé nos échantillons dans la zone de Mboro plus particulièrement entre les communes de Darou Khoudoss et de Mboro. Ce site est délimité par l'Océan Atlantique au Nord-Ouest et les Industries Chimiques du Sénégal (ICS) au Sud-Est. Il renferme une cuvette qui est la plus grande zone hydromorphe des Niayes de Mboro, caractérisée par un potentiel hydraulique et agricole très important. Dans la zone, les risques de pollution (salinisation, contamination par les pesticides et les engrais chimique, rejets d'eau industriels) déjà perceptibles dans la zone sont non négligeables. En effet les données du suivi des nappes par le PAEP, indiquent que celles-ci sont déjà contaminées par les nitrates [2].

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Résultats des analyses physico-chimiques

Les résultats des analyses physico-chimiques des échantillons d'eaux prélevées dans différents sites étudiés de la zone de Mboro sont regroupés dans le tableau I.

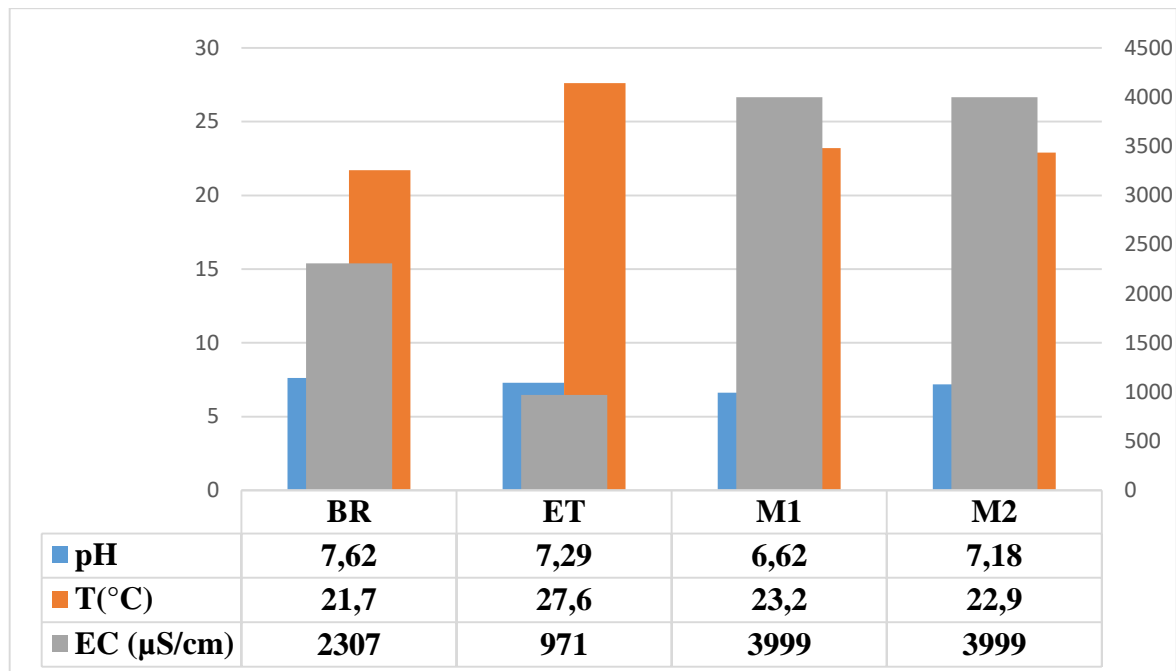
**Tableau I** : Valeurs des paramètres physico-chimiques dans les sites étudiés de la zone des Niayes de Mboro

Sites	pH	T ( $^\circ\text{C}$ )	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	TH ( $^\circ\text{f}$ )	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{F}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)
<b>BR</b>	7,62	21,7	2307	4,45	4	0,4	63	<4	2,4
<b>ET</b>	7,29	27,6	971	6,23	190	0,6	34	27	0,6
<b>M1</b>	6,62	23,2	>3999	-	150000	<0,1	161	<4	0,3
<b>M2</b>	7,18	22,9	>3999	-	60000	1,2	155	<4	<0,2

### 3.2. Etude des paramètres physiques

La figure 1 représente l'évolution des paramètres physiques dans les différents sites de prélèvement.

**Figure 1** : Variation des paramètres physique en fonction des sites



Les valeurs de pH des eaux de la zone d'étude varient entre 6,65 et 7,62. Le pH de toutes les eaux est voisin de la neutralité avec un caractère plus ou moins alcalin. Toutes les eaux présentent aussi un caractère alcalin bicarbonaté avec un pH inférieur à 8,3. Le pH du bassin de rejets BR (7,62) est dans les limites de rejets recommandées par l'OMS comprise entre 6,5 et 9.

Cette valeur montre que les eaux de rejets ont un pouvoir tampon élevé et un pH proche de la neutralité. Le pH des eaux de puits est dans les limites recommandées pour l'eau de boisson 6,5 et 8,5. M1 et M2 sont des eaux marines, leurs pH respectivement 6,62 et 7,18 sont différents de ceux de l'eau de mer naturelle, entre 8,2 et 8,3. Cette variation peut être expliquée par la présence de l'acide hexafluorosilicique ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) rejeté en mer par les ICS, car le pH est plus bas au site de rejets (M1). Un pH acide peut à la limite entraîner une irritation de la peau et des yeux chez les baigneurs. Cette tendance baissière peut provoquer aussi la dissolution des métaux lourds piégés dans l'eau, tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), qui sont susceptibles de causer des malformations chez les poissons immatures et perturber leur respiration. De plus, les organismes aquatiques ne supportent pas les variations brusques de pH [5].

La température des eaux étudiées est minimale (21,7°C) au bassin de rejets (BR) et maximale (27,6°C) à ET. Ces valeurs sont toutes supérieures à la moyenne dans la région, à la même période, qui est de 21°C. Celle du bassin de rejets et marines sont dans les limites des températures moyennes minimale (18°C) et maximale (25°C). On peut aussi noter que la température de la région a une grande influence sur les eaux superficielles étudiées, à l'exception de l'Etang (ET). Cette évolution montre que la température des eaux superficielles est influencée par celle de l'air [6].

Les conductivités mesurées dans les eaux continentales varient entre 971 et 2307 µS/cm. Les eaux superficielles du bassin de rejets des eaux résiduares industrielles enregistrent la plus grande valeur



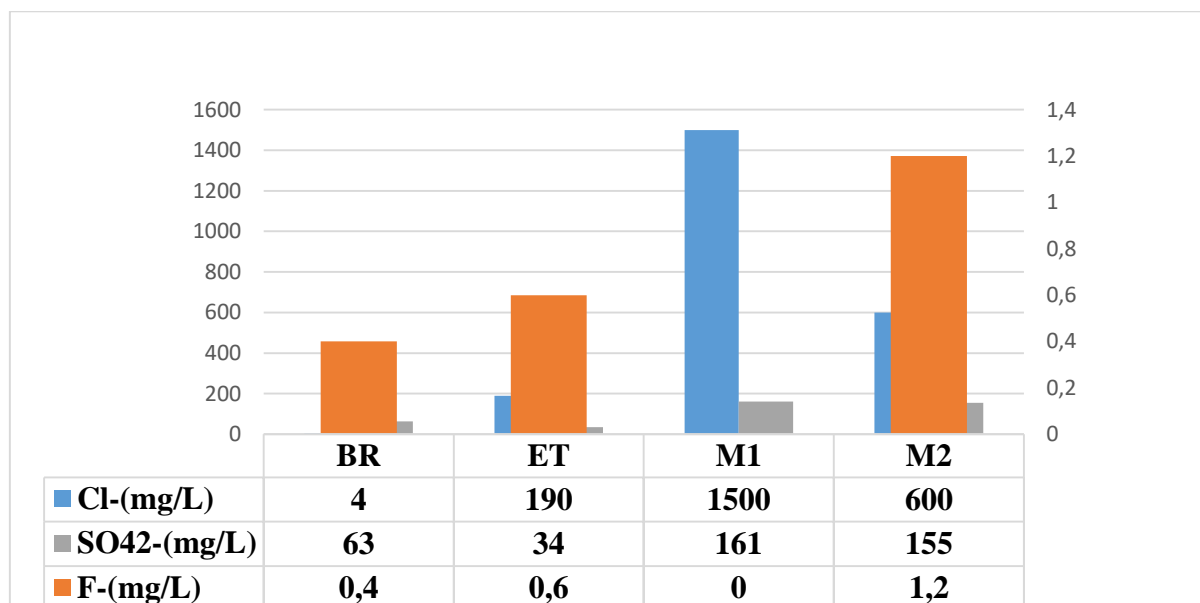
(2300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Cette dernière indique une minéralisation très élevée. Les eaux marines présentent des conductivités élevées. Les valeurs sont supérieures à la limite de quantification de l'appareil utilisé.

### 3.3. Etude des paramètres chimiques

#### 3.3.1. Etude des ions majeurs

La figure 2 représente l'évolution de la teneur de quelques ions majeurs dans les différents sites de prélèvement.

Figure 2 : variation des ions chlorures, sulfates et fluorures en fonction des sites



Les teneurs en chlorures mesurées dans les différents sites varient entre 4 et 150000 mg/L. Le milieu marin présente, comme attendu, les concentrations les plus élevées. Le site M1, localisé à Khondio, zone de rejet de l'acide hexafluorosilicique ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), enregistre 150000 mg/L. M2, localisé à Beuno (plage de Mboro) a une teneur de 60000 mg/L. Ces valeurs enregistrées, dans le milieu marin, sont largement supérieures à la teneur habituelle de l'eau de mer naturelle (19000 mg/L). Ces valeurs peuvent être attribuées aux effluents industriels rejetés en mer car le site M1 est localisé au niveau de la zone de rejets des ICS et M2 à quelques kilomètres. Ces fortes teneurs en chlorures ont un impact négatif pour les constructions situées au niveau du littoral. Cet ion chlorure, très corrosif, peut attaquer les armatures.

Les teneurs en sulfates, dans les différents sites, varient entre 34 et 161 mg/L.

La teneur en sulfate enregistrée au niveau du bassin de rejets (63 mg/L) est légèrement supérieure à celle enregistrée au niveau de l'Etang (34 mg/L). Ces teneurs sont dus probablement aux dépôts secs d'un produit blanc qui ressemble à de l'acide sulfurique. Selon les habitants de la localité, ce produit est déposé par les eaux de ruissellement provenant directement des ICS pendant la saison des pluies. Il faut noter qu'une bonne partie de la forêt adjacente est endommagée.

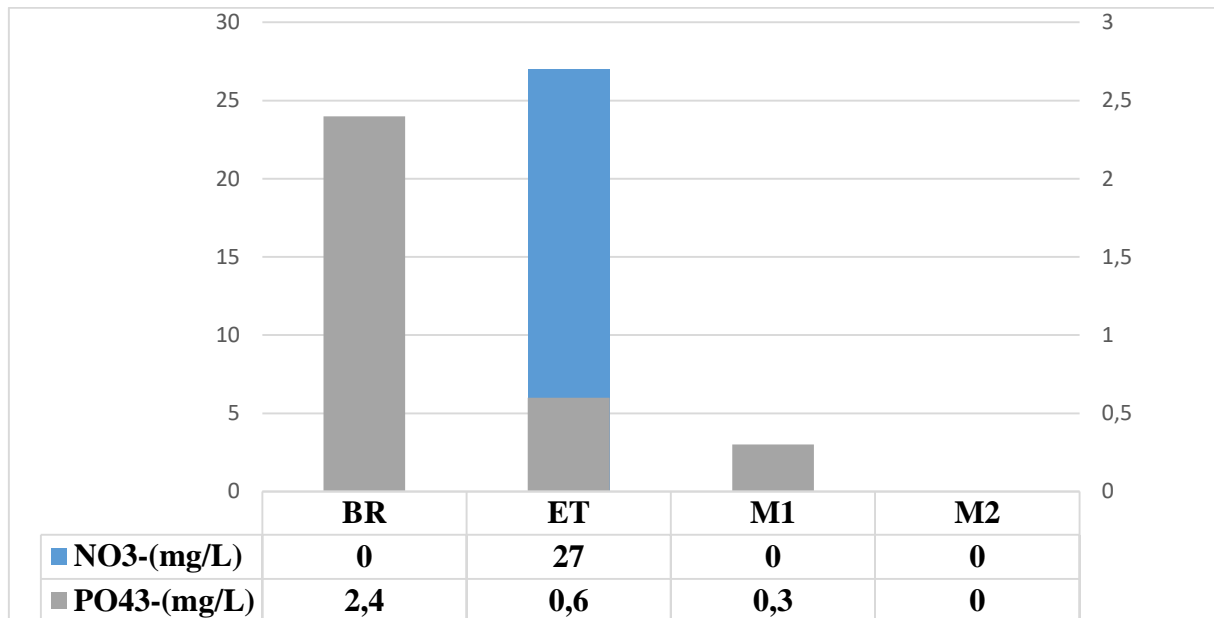
Les teneurs en sulfate peuvent aussi provenir de la traînée de soufre laissée en bordure de la route qui relie les ICS et Darou Khoudoss. Les concentrations, en sulfate, enregistrées dans les deux sites M1 (161 mg/L) et M2 (155 mg/L) sont largement inférieures à la teneur habituelle de l'eau de mer naturelle (2700 mg/L). Cela est peut-être dû aux réactions de précipitation des sulfates causées par les variations de pH.

La concentration maximale en fluorures enregistrée au cours de cette campagne est mesurée en milieu marin en M2 (1,2 mg/L). La teneur en fluorures trouvée au niveau du bassin de rejets BR (0,4 mg/L) est inférieure à celle trouvée au niveau de l'Etang (0,6 mg/L). Ainsi, les concentrations en fluorure

de l'étang ne semblent pas provenir du bassin de rejets, mais semblent avoir des origines communes. Etant donné que la zone est riche en phosphate, ces teneurs peuvent être associées à la fluorite, l'apatite ou le fluoapatite des bassins phosphatés [7].

La figure 3 représente l'évolution de la teneur des ions nitrates et phosphates dans les différents sites de prélèvement.

Figure 3 : variation des ions phosphates et nitrates en fonction des sites



Les teneurs en phosphate enregistrées durant cette campagne varient entre 0,3 et 2,4 mg/L. La teneur maximale est détectée au bassin de rejets (2,4 mg/L). Cette teneur dépasse légèrement la norme de rejets fixée par la Communauté Européenne (2 mg/L) mais reste inférieure à celle de l'OMS (10 mg/L). Le milieu marin présente une teneur de 0,3 mg/L en M1 et non détectée en M2. Le site M1 se situe à la zone de rejets des ICS. Ainsi, le phosphate trouvé dans l'océan peut être causé, probablement, par les déchets industriels rejetés en mer.

Leur présence peut être, aussi, due à la baisse du pH qui augmente la solubilité des sels, phosphate, d'acide faible. Cependant, les concentrations trouvées dans l'étang et le milieu marin (M1) sont supérieures à 0,2 mg/L, concentration qui peut favoriser la prolifération végétale et conduire à leur eutrophisation [8].

L'unique valeur en nitrates enregistrée au cours de cette campagne est de 27 mg/L (ET). Cette valeur est inférieure à la norme de l'OMS (50 mg/L).

#### 4. Conclusion

Dans ce travail, l'analyse des paramètres physiques (pH, température et conductivité) et chimiques (chlorure, fluorure, sulfate, phosphate et nitrates) ont été menées afin d'évaluer la qualité des eaux de quelques sites (bassin de rejet, étang, milieu marin) de la zone de Mboro.

L'analyse des paramètres physiques montre que la température de l'Etang présentent des valeurs de températures supérieures à la température standard (25 °C) mais restent sans danger pour la santé des consommateurs. Par contre le pH et la conductivité électrique mesurés (EC) sont dans la limite recommandée par l'OMS. Le bassin de rejet avec une conductivité de 2307 µS/cm indique une minéralisation élevée. Dans le milieu marin, les pH mesurés en M1 et M2 sont inférieurs à celui de l'eau de mer naturelle et révèle une légère acidification des eaux côtières due probablement aux rejets industriels, néfastes aux organismes aquatiques.

Le milieu marin enregistre des teneurs en chlorure, largement supérieures à celle de l'eau de mer naturelle (19000 mg/L), dues probablement aux rejets industriels. La teneur en phosphate est suffisante pour favoriser l'eutrophisation. Les autres paramètres, mesurés, ont des teneurs inférieures ou égales à celles habituelles rencontrées dans l'eau de mer.

L'étang et le bassin de rejets présentent des valeurs conformes aux différentes normes fixées à l'exception des ions phosphates.

Cette étude révèle que des mesures doivent être prises afin d'éviter la pollution des eaux de la zone de Mboro. Ainsi, il convient de :

- ✓ Eviter le mélange des eaux industrielles et des eaux naturelles
- ✓ Traiter les déchets industriels avant leurs rejets dans le milieu naturel
- ✓ Faire un suivi régulier de la qualité des eaux de la zone

Ainsi, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour mieux cerner la pollution de cette zone. L'étude d'autres ions majeurs de l'eau et leur suivi spatio-temporel seront nécessaires. L'implantation croissante des industries d'extraction minières, l'intensification des activités agricoles et l'installation récente d'une centrale à charbon dans la même zone, conduit à penser à l'évaluation des éléments traces métalliques comme le mercure, le plomb et le cadmium, qui sont hautement toxiques. De même, l'analyse de polluants organiques tels que les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB), néfastes à la santé humaine, s'avèrent également indispensables pour une vision globale de la qualité des eaux souterraines et de surface de la région.

## 5. Bibliographie :

[1]. Diao M.B. (2004). Situation et contraintes des systèmes urbains et périurbains de production horticole et animale dans la région de Dakar. *Cahiers Agricultures* 13:39 - 49.

[2]. DGPRES. (2014). Etude du Plan de Gestion des Ressources en Eau de la Sous UGP Niayes. Français. Rapport provisoire. 2014.

[3]. Sall M. (2010). Transfert de nitrate à travers la zone non saturée du sol vers la nappe phréatique de la zone des Niayes : caractérisation et modélisation. fr. Thèse de doct. UCL - Université Catholique de Louvain, 2010.

[4]. Fall, A.S., Fall, S.T., Cisse, I., Badiane, A.N., Diao, M.B. et Fall, C.A. 2001. Caractérisation de la zone des Niayes. CRDI. 7p.

[5]. RODIER J., 2009. L'Analyse de l'eau. DUNOD, Paris. 9e édition. 1600p

[6]. BERNE F. Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière, Édition TECHNIP, 1972, p 207.

[7]. MAZET P. 2002. Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. Montpellier (FRA) ; Montpellier : USTL ; IRD, 44 p. multigr. Mém. DEA : Sci. de l'Eau dans l'Environ. Continental, USTL : Montpellier. 2002.

[8]. YOUCEF L., ACHOUR S. 2005. Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 04, pp.129-140

# Etude de la contamination des métaux lourds (Mn, Pb, Cd, As) dans les moules (*Mytilus galloprovincialis*) de la côte de Dakar (Sénégal)

Birame Ndiaye<sup>1</sup>, Momar Ndiaye<sup>1</sup>, Bénita Pérez Cid<sup>2</sup>, Abdoulaye Diop<sup>1</sup>, Ibrahima Diagne<sup>1</sup>, Dame Cissé<sup>1</sup>, Cheikh Tidiane Dione<sup>1</sup>, Maoudo Hane<sup>1</sup>, Mame Mor Dione<sup>1</sup>, Sitor Ndour<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculte des Sciences et Techniques, Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale (LCPOAE) – UCAD, Dakar, Sénégal

<sup>2</sup>Faculté de Chimie, Laboratoire de Chimie Analytique et Sécurité Alimentaire, Université de Vigo (Spain)

## 1. Introduction

L'environnement planétaire, a subi ces dernières années des dommages importants, du fait de la forte croissance des activités industrielles et humaines.

Au Sénégal, les métaux sont le principal polluant des écosystèmes aquatiques. Dans l'eau, ils s'hydrolysent et sont absorbés par les coquillages qui les accumulent [1].

L'espèce *Mytilus galloprovincialis* est un mollusque bivalve mou non segmenté. Il est entouré d'un manteau de deux grands lobes qui entourent le corps et sécrètent la coquille calcaire bivalve [2]. La moule est une espèce sessile, suspensivore et peut filtrer jusqu'à 100 à 200 litres d'eau par jour. Il permet de trier la nature et la taille des particules entrant dans la cavité pallloïde [3]. Il se nourrit de phytoplancton et de débris organiques. Il absorbe de nombreuses substances au cours de son existence et peut donner des indications sur l'état de pollution de l'environnement [4] [5].

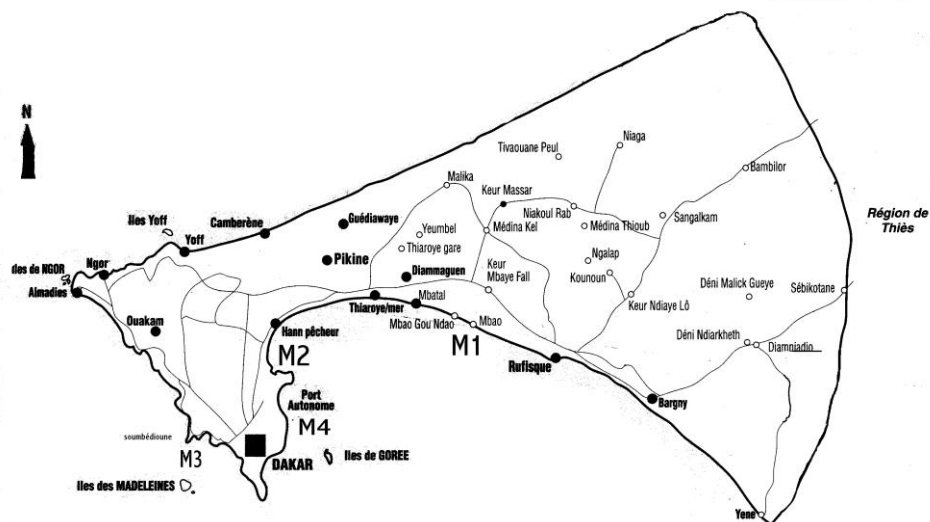
L'analyse de sa chair peut renseigner sur le degré de pollution des eaux par les métaux lourds [6]. Ces produits de la mer, susceptibles de se retrouver dans l'alimentation, deviennent une source de contamination pour l'homme [7]. Il est donc important de contrôler les niveaux de certains métaux présents dans l'environnement pour éviter une éventuelle contamination de la population.

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer la teneur en métaux (Mn, Pb, Cd, As) dans des échantillons de moules de la côte de Dakar. Ces résultats fournissent des informations essentielles pour évaluer l'état de pollution de la zone d'étude et pour évaluer l'impact des différentes activités humaines sur le milieu marin.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Sites d'étude

La zone d'étude est caractérisée par une activité piscicole intensive et plusieurs zones de baignade ; cependant, reçoit également des déchets domestiques et industriels de la ville de Dakar et des zones industrielles environnantes. La figure 1 montre les points d'échantillonnage dans les localités correspondantes.



**Figure 1.** Sites de prélèvement des échantillons de moules étudiés

La localité de Mbao (M1) est située à côté de la Société Africaine de Raffinage Pétrolier (SAR) et de la centrale électrique (Cap des Biches). La commune de Hann (M2) abrite une usine textile, ainsi que des usines de transformation des produits de la mer et le canal Est évacuant les eaux usées vers la mer. La plage de Soumbedioune (M3) est un lieu de débarquement des produits de la pêche et reçoit de nombreux rejets d'eaux urbaines par le chenal occidental ou chenal IV. Le port de Dakar (M4) est actuellement actif avec de fréquents transbordements de pétrole. De là partent les oléoducs qui alimentent les différentes compagnies pétrolières de la capitale.

## 2.2. Préparation et prétraitement des échantillons

Une cinquantaine de spécimens de *Mytilus galloprovincialis* ont été prélevés dans chaque poste de prélèvement indiqué (Figure 1) durant la période comprise entre février 2018 et octobre 2018. Ils ont été conservés dans des bouteilles en polyéthylène contenant de l'eau du site de prélèvement. Au laboratoire, les tissus animaux sont séparés des coquilles et lyophilisés à poids constant. Après cela, les échantillons ont été broyés au moyen d'un broyeur mécanique à boulets puis ils ont été tamisés à l'aide d'un tamis en fibres de nylon afin de séparer la fraction de granulométrie inférieure à 70  $\mu\text{m}$ . Les échantillons en poudre ont été stockés à température ambiante dans des flacons en verre bouchés dans un dessiccateur.

La minéralisation des échantillons solides pour la détermination des métaux traces a été réalisée par digestion acide à l'aide d'une procédure de micro-ondes. Une portion d'échantillons de moules sèches (environ 0,15 g) a été pesée et placée dans le récipient en PFA du réacteur de Parr et 4 ml d'acide nitrique (65 %) ont été ajoutés. Le récipient a été fermé et chauffé au four à micro-ondes pendant 2 minutes à 450 W de puissance. Après refroidissement, le réacteur a été ouvert et 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30%) a été ajouté pour achever la décomposition de l'échantillon en chauffant à nouveau pendant 1 minute à la même puissance. Enfin, la solution résultante a été transférée quantitativement dans une fiole jaugée de 25 ml et diluée au volume avec de l'eau ultra pure.

La solution finale a été conservée, à 4°C, dans des flacons en verre bouchés jusqu'à l'analyse par ICP-MS. La solution à blanc correspondante a été préparée de manière similaire mais sans aucun échantillon ajouté.

## 3. Résultats et Discussion

Lors du prélèvement, le pH, la température et la conductivité ont été mesurés pour les différents échantillons étudiés. Le **tableau 1** présente les principaux résultats obtenus.

**Tableau 1 :** pH, température et conductivité relevés dans les échantillons étudiés

Paramètres	Mbao	Hann	Port	Soumbédioune
Février 2018				
pH	7,63	7,05	7,40	7,24
Température	30,1	29,5	30,7	26,4
Conductivité (µS/cm)	1820	1569	1730	1432
Octobre 2018				
pH	7,60	7,2	7,26	7,36
Température	29,9	30	25,8	30,2
Conductivité (µS/cm)	1818	1558	1424	1732

La température mesurée dans les échantillons de la côte de Dakar varie entre 26,4°C et 30,7°C, ce qui est conforme aux normes européennes sur l'eau. La neutralité du milieu de prélèvement a été notée, compte tenu des valeurs de pH obtenues (7,05-7,63), tandis que les valeurs relativement élevées de la conductivité (1424 - 1820 µS/cm) indiquent le caractère fortement minéralisé des eaux côtières de la ville de Dakar. Les résultats préliminaires, dès l'introduction de la présence de polluants minéraux, peuvent être facilement associés à une acidité importante. Les paramètres mesurés ont été suivis de dosages qualitatifs des ions métalliques susceptibles d'être présents dans les échantillons. Selon nos moyens d'analyse, nous nous sommes concentrés sur quatre éléments métalliques (Mn, Pb, Cd, As). Les résultats du dosage ont révélé la présence de ces métaux dans les moules étudiées. Les éléments ont ensuite été choisis pour la suite de l'étude.

Dans la présente étude, quatre éléments métalliques ont été analysés chez la moule sauvage *Mytilus galloprovincialis* : manganèse (Mn), plomb (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As). Les résultats analytiques obtenus pour les métaux étudiés sont résumés dans le **tableau 2** et tous sont exprimés en µg/g poids sec.

**Tableau 2** : Teneurs moyennes des métaux (Mn, Pb, Cd, As) dans les moules étudiés de Dakar

Sites étudiés	Mn (µg/g)	Pb (µg/g)	Cd (µg/g)	As (µg/g)
Février 2018				
Mbao	2,19 ± 0,44	1,78 ± 0,52	1,22 ± 0,15	4,22 ± 0,32
Hann	1,52 ± 0,21	2,28 ± 0,77	1,98 ± 0,04	3,22 ± 0,26
Soumbédioune	4,28 ± 0,39	2,29 ± 0,52	1,87 ± 0,22	8,22 ± 0,38
Port de Dakar	5,92 ± 0,49	5,43 ± 0,13	7,06 ± 0,18	11,22 ± 0,78
Octobre 2018				
Mbao	2,02 ± 0,56	0,91 ± 0,33	1,01 ± 0,14	3,60 ± 0,29
Hann	1,24 ± 0,32	1,10 ± 0,61	1,20 ± 0,21	2,85 ± 0,22
Soumbédioune	3,58 ± 0,79	1,24 ± 0,34	1,31 ± 0,17	7,34 ± 0,43
Port de Dakar	5,22 ± 0,87	2,52 ± 0,45	6,86 ± 0,26	10,23 ± 0,7

Les moules prélevées au niveau du Port de Dakar présentent généralement des teneurs de As plus élevées que celles des moules d'élevage dans les autres sites. Cette tendance est également visible avec le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le manganèse (Mn). Selon les résultats obtenus, l'arsenic (As) présentait les teneurs les plus élevées. Ces différences spécifiques aux sites dans les contenus d'éléments déterminés dans les tissus des moules peuvent s'expliquer par les différences dans les conditions environnementales de ces sites suggérées par **Ndiaye et al., 2015 [8]**.

Les conditions dans les plages de Hann, Mbao et Soumbédioune sont plus dynamiques et difficiles pour les moules, car elles habitent dans des roches exposées à des conditions météorologiques extrêmes, contrairement aux moules du Port de Dakar qui sont toujours submergées. Cela peut entraîner un métabolisme plus actif chez les moules naturelles et donc une accumulation plus vigoureuse des éléments. Une autre raison possible est la composition différente de la nourriture pour moules sur les différents sites, entraînant par conséquent une absorption différente des éléments. Les moules qui poussent sur la jetée flottante de la côte de Dakar sont exposées, à des courants de marée importants qui entrent et sortent de la côte plusieurs fois par jour et les eaux dépendantes des marées peuvent différer

dans la composition des aliments à base de moules. Il est donc raisonnable de conclure que les activités anthropiques sont responsables de l'apport des métaux dans les moules de la côte de Dakar avec des niveaux de l'arsenic (As) élevés trouvés dans les moules suivant tous les sites de la région.

L'arsenic (As), un élément d'origine naturelle, est un contaminant mondial qui se trouve dans les roches, le sol, l'eau, l'air et les aliments. L'arsenic est un élément hautement toxique et cancérigène pour l'homme. Les êtres humains peuvent être exposés à l'arsenic par l'ingestion de nourriture et d'eau potable, mais pour la plupart des personnes, la principale source d'exposition est le régime alimentaire, principalement le poisson et les fruits de mer [9].

La teneur en arsenic dans cette étude varie entre 3,22 et 11,22 µg/g en poids sec. Selon le code alimentaire bulgare et la réglementation monténégrine sur les aliments, les teneurs en As dans les crustacés ne devraient pas dépasser 4 µg/g [10]. La Food and Drug Administration des États-Unis recommande de prendre 86 µg/g en poids corporel pour les fruits de mer. Dans la littérature, la teneur de l'arsenic dans les mollusques se situait entre 2,64 et 30 µg/g en poids sec [11 ; 12].

Le cadmium est trouvé dans les eaux marines principalement sous forme dissoute, distribué dans le milieu marin à faible concentration et les moules accumulent efficacement le cadmium et peuvent agir comme un poison pour l'homme [13]. Les teneurs en cadmium dans les coquilles marines analysées sont comprises entre 1,22 et 7,06 µg/g. La teneur maximale en Cd autorisée pour les mollusques est de 1,0 mg/kg de poids sec, conformément au règlement de la Communauté européenne et du régime alimentaire bulgare [14 ; 15]. Les valeurs actuelles de Cd ne dépassaient pas les règlements définis par ces organisations de santé.

Cet élément essentiel se produit naturellement dans de nombreuses sources de nourriture. L'exposition à des niveaux élevés de Manganèse peut entraîner des effets neurologiques indésirables [16]. Par conséquent, la quantité de cet élément est contrôlée et les informations relatives à l'apport recommandé peuvent être trouvées : Agence des Etats Unis pour la protection de l'environnement (US EPA) signale une teneur non cancérigène est de 0,14 mg/kg pc dans l'alimentation, au Canada, les valeurs de les teneurs limites en manganèse sont fixées en 0,136 mg/kg chez les nourrissons et les enfants en bas âge, 0,122 mg/kg chez les enfants, 0,142 mg/kg chez les adolescents et 0,156 mg/kg chez les adultes.

Selon le code alimentaire bulgare [10], il n'existe pas de valeurs fixes pour le manganèse. Pour un adulte pesant 60 kg, la teneur en manganèse est de 8,4 mg/kg pc/jour. Les teneurs en manganèse dans les coquilles marines analysées sont comprises entre 1,52 et 5,92 µg/g (Tableau 2).

Sur la base d'une consommation hebdomadaire de 125 mollusques et mollusques de la région côtière de la mer Noire, le corps humain reçoit 0,40 et 0,80 mg de Mn par personne et par semaine, soit 4,7 et 9,5% du PTWI Mn prescrit en moyenne et en moyenne consommateurs de mollusques de niveau élevé, respectivement (tableau 2). Ces valeurs sont inférieures ou proches de celles indiquées dans la littérature : côte albanaise (1,64 mg/semaine et 3,28 mg/semaine, respectivement ; Côte croate - 0,13 [17 ;18].

Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le plomb inorganique comme probablement cancérigène pour l'homme [19]. Cet élément est hautement toxique et s'accumule dans le corps humain dans les tissus mous, les os et les dents. Sa concentration dans diverses matrices alimentaires est strictement régulatrice. Dans les études actuelles, la concentration de plomb était inférieure à la LD pour certains échantillons, jusqu'à 0,332 mg/kg de poids corporel pour la moule produite par la région. La concentration maximale de plomb est dans les LPM suggérées par la CE [14] (1,50 mg/kg de poids humide) et USFDA/CFR [11] (1,70 mg/kg de poids humide). Enfin, les fourchettes actuelles de Pb se situent dans les limites légales de Pb (1,5 mg/kg poids humide) établies par le code bulgare sur l'alimentation [10]. La concentration de plomb dans les moules et les bulots varie selon la littérature.

L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a conclu que le Pb avait l'effet le plus nocif sur le système nerveux central des jeunes enfants et sur le système cardiovasculaire de l'adulte, et a identifié trois valeurs de référence d'apports alimentaires : 0,63 µg/kg poids humide/jour pour les effets néphrotoxiques. Chez l'adulte, 1,50 µg/kg poids humide/jour pour les effets cardiovasculaires chez l'adulte et 0,50 µg/kg poids humide/jour pour les effets neuro-développementaux [20]. Dans le cas des

moules sauvages de la région de Dakar dans lesquelles les teneurs en Pb les plus élevées (5,43 µg/kg de poids sec) ont été mesurées aux alentours du port de Dakar.

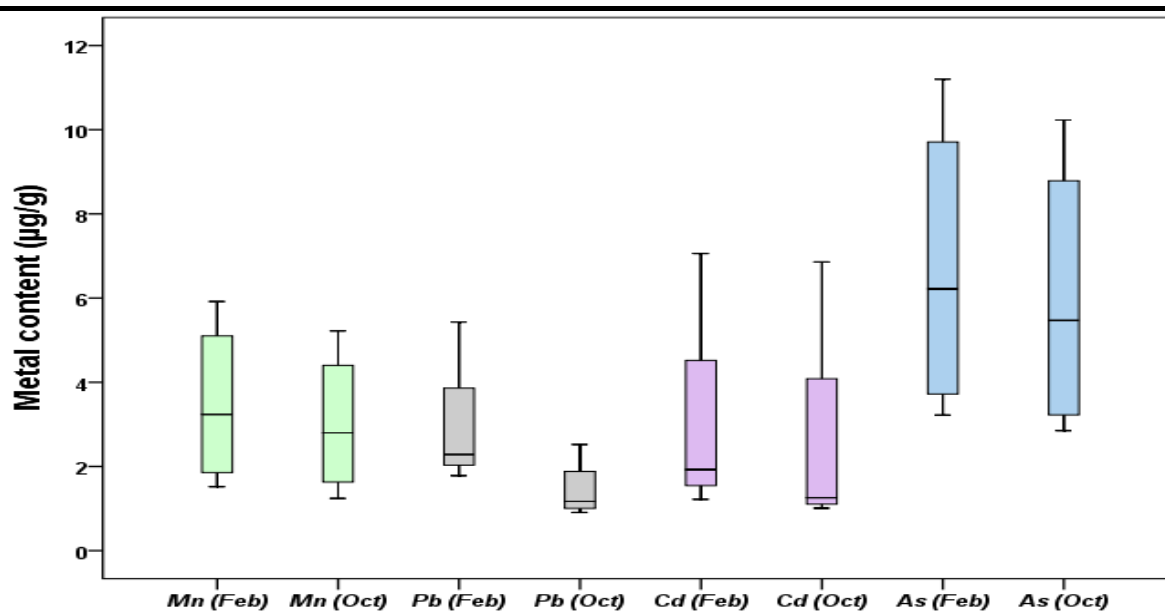
Dans le cas des moules d'élevage de la région de Dakar où les plus fortes concentrations de Pb (5,43 µg/kg) ont été mesurées autour du port de Dakar. La corrélation de Pearson montre que la plupart des quatre métaux étudiés ont des coefficients de corrélation significatifs (**tableau 3**).

**Tableau 3.** Corrélations de Pearson entre les métaux analysés

		Correlations			
		Mn	Pb	Cd	As
<b>Mn</b>	Correlation de Pearson	1	0,737*	0,828*	0,997**
	Sig. (bilateral)		0,037	0,011	0,000
	N	8	8	8	8
<b>Pb</b>	Correlation de Pearson	0,737*	1	0,810*	0,723*
	Sig. (bilateral)	0,037		0,015	0,043
	N	8	8	8	8
<b>Cd</b>	Correlation de Pearson	0,828*	0,810*	1	0,828*
	Sig. (bilateral)	0,011	0,015		0,011
	N	8	8	8	8
<b>As</b>	Correlation de Pearson	0,997**	0,723*	0,828*	1
	Sig. (bilateral)	0,000	0,043	0,011	
	N	8	8	8	8

\*. La corrélation est significative au seuil de 0,05 (bilatéral).

\*\*.. La corrélation est significative à 0,01 (bilatéral).





### Figure 3. Diagrammes en boîte de chaque métal entre les deux échantillonnages

Les résultats globaux présentés dans le tableau 1 sont résumés dans le diagramme en boîte de la figure 3, où il existe des différences significatives entre les échantillons de moules prélevés en février et en octobre. En fait, les centiles entre 25 % et 75 % ne sont en aucun cas une coïncidence. Il semble que les échantillons de février aient dans tous les cas une teneur plus élevée que ceux collectés en octobre.

### Conclusion

La teneur en métaux (Mn, Pb, Cd, As) a été mesurée chez les moules (*Mytilus galloprovincialis*) à différents sites. Les résultats indiquent que les moules accumulent beaucoup plus d'arsenic (As) que les autres métaux. Cependant, les niveaux d'arsenic les plus élevés ont été notés autour du port de Dakar, près des installations de chargement de minerai polyvalentes du port, où de grandes quantités de ces minerais métalliques sont chargées. Cela a fourni des indications raisonnables de pollution marine causée par des déversements pendant le chargement. L'étude actuelle confirme que les mollusques bivalves sont de bons indicateurs pour évaluer la pollution aquatique marine, en particulier lors de la recherche d'éléments traces. Le programme de surveillance des moules dans la région de Dakar se poursuivra et les résultats de notre étude serviront de lignes directrices pour d'autres échantillonnages, ainsi que de base pour estimer les tendances futures. L'analyse ANOVA permet de conclure que des différences significatives ont été trouvées entre les échantillons de moules prélevés en février et en octobre. Dans tous les cas, les échantillons de février ont dans tous les cas une teneur plus élevée que ceux collectés en octobre.

### Références

- [1] Bartolomé, L., Navarro, P., Raposo, J.C., Arana, G., Zuloaga, O., Etxebarria, N. and Soto, M. (2010) Occurrence and Distribution of Metals in Mussels from the Cantabrian Coast. *Arch Environmental Contamination Toxicology* , 59, 235-243. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9476-7>
- [2] Schönitzer, V. and Weiss, I.M. (2007) The Structure of Mollusc Larval Shells Formed in the Presence of the Chitin Synthase Inhibitor Nikkomycin Z. *BMC Structural Biology* , 7, 7-71. <https://doi.org/10.1186/1472-6807-7-7>
- [3] Oliveira, J., Cunha, A., Castilho, F., Romaldec, J.L. and Periera, M.J. (2011) Microbial Contamination and Purification of Bivalve Shellfish: Crucial Aspects in Monitoring and Future Perspectives: A Mini Review. *Food Control* , 22, 805-816. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.11.032>
- [4] Rainbow, P.S. (1995) Biomonitoring of Heavy Metal Availability in Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin* , 31, 183-192. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00116-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00116-5)
- [5] Neira, P., Cobelo-García, A. and Besada, V. (2015) Evidence of Increased Anthropogenic Emissions of Platinum: Time-Series Analysis of Mussels (1991-2011) of an Urban Beach. *Science of the Total Environment* , 514, 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.016>
- [6] Benedicto, J., Andral, B. and Martinez-Gomez, C. (2011) A Large-Scale Survey of Trace Metal Levels in Coastal Waters of the Western Mediterranean Basin Using Caged Mussels (*Mytilus galloprovincialis* ). *Journal of Environment Monitoring* , 13, 1495-1505. <https://doi.org/10.1039/c0em00725k>
- [7] Joksimović, D., Castellia, A., Perošević, A., Djurović, D. and Stanković, S. (2018) Determination of Trace Metals in *Mytilus galloprovincialis* along the Boka Kotorska Bay, Montenegrin Coast. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* , 50, 601-608. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.04.017>
- [8] Ndiaye, B., Ndiaye, M., Pérez-Cid, B. and Diop, A. (2015) Distribution of Inorganic and Total Mercury in Marine Sediments from Two Coastal Areas Delimited by Atlantic Ocean: Galician Rias (NW Spain) and Coast of Dakar (Senegal). *Asian Journal of Chemistry* , 27, 2707-2711. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2015.18869>
- [9] Peycheva, K., Stancheva, M., Georgieva, S. and Makedosnki, L. (2016) Heavy Metals in Water, Sediments and Marine Fishes from Bulgarian Black Sea. [https://doi.org/10.31519/conferencearticle\\_5b1b93d4d78bb6.88545986](https://doi.org/10.31519/conferencearticle_5b1b93d4d78bb6.88545986)
- [10] Anonymous (2004) Regulation of Setting Maximum Levels of Certain Contaminants in Foodstuff, Number 31, Darjaven Vestnik, Issues 88.
- [11] USFDA/CFSAN. US Food and Drug Administration (2007) National Shellfish Sanitation

Program. Guide for the Control of Molluscan Shellfish. Guidance Documents Chapter II. Growing Areas: 04. Action Levels, Tolerances and Guidance Levels for Poisonous or Deleterious Substances in Seafood.

[12] Tepe, Y. and Süepe, N. (2016) The Levels of Heavy Metals in the Mediterranean Mussel (*Mytilus Galloprovincialis* Lamarck, 1819); Example of Giresun Coasts of the Black Sea, Turkey. *Indian Journal of Geo-Marine Science*, 42, 283-289.

[13] Desideri, D., Meli, M.A. and Roselli, C. (2010) A Biomonitoring Study: <sup>210</sup>Po and Heavy Metals in Marine Organisms from the Adriatic Sea (Italy). *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 285, 373-382. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0541-5>

[14] Francesconi, K.A. and Edmonds, J.S. (1997) Arsenic and Marine Organisms. *Advances in Inorganic Chemistry*, 44, 147-189. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60130-0](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60130-0)

[15] Muñoz, O., Vélez, D. and Montoro, R. (1999) Optimization of the Solubilization, Extraction and Determination of Inorganic Arsenic [As(III) + As(V)] in Seafood Products by Acid Digestion, Solvent Extraction and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst*, 124, 601-607. <https://doi.org/10.1039/a809426h>

[16] Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Prearo, M., Pastorino, P., Serracca, L., Ercolini, C. and Abete, M.C. (2016) Presence of Trace Metals in Aquaculture Marine Ecosystem of the Northwestern Mediterranean Sea (Italy). *Environmental Pollution*, 215, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.096>

[17] WHO (2008) *Guidelines for Drinking-Water Quality: 3rd Edition, Incorporating 1st and 2nd Addenda, Vol. 1, Recommendations*. Geneva.

[18] EC European Commission (2001) Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001. *Official Journal of European Communities*. 1, 77/1.

[19] IARC International Agency for Research on Cancer (2006) *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Inorganic and Organic Lead Compounds*.

[20] EFSA European Food Safety Authority (2010) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *Scientific Opinion on Lead in Food*. *EFSA Journal*, 8, 1570. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1570>

# Élimination de fer (II) et manganèse (II) des eaux souterraines par ajout de la calcite

CHAIBOU OUSMANE Mamane Imrana<sup>1\*</sup> MANZOLA Abdou Salam<sup>1</sup>, LAOUALI Mahaman Sani<sup>1</sup>, AMADOU Haoua<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> *Laboratoire Matériaux-Eaux et Environnement Université Abdou Moumouni de Niamey : BP 10662 Niamey (Niger)*

\*Auteur correspondant : [mamaneimrana@yahoo.fr](mailto:mamaneimrana@yahoo.fr) / (00227)96036117/91727376

*GT5 : Eau, Énergie, Environnement et Mines*

## Résumé

Les eaux naturelles chargées en fer (II) et en manganèse (II) à des concentrations de plus de 0,3 mg/L et 0,1 mg / L respectivement, peuvent causer de graves conséquences économiques et sanitaires. Cette vise à ré-investiguer l'élimination de Fe (II) et Mn (II) à travers des expériences en lots par ajout de la calcite. Cette technique basée sur l'oxydation-précipitation accélérée du fer (II) en fer ferrique par dissolution de la calcite et précipitation du Mn sous forme MnCO<sub>3</sub>, offre une élimination totale du fer ferreux contenu dans les eaux souterraines en concentrations élevées (35 mg/L). Une élimination moyenne est obtenue pour le manganèse (II) lorsqu'il est en teneur élevée dans les eaux (2,5 mg/L). En somme cette technique offre un meilleur avantage d'une part sa simplicité et d'autre son très bon rendement. Nous poursuivrons cette étude en variant les concentrations en Fe(II) et en Mn(II).

**Mots Clés :** Fer, calcite, eau souterraine

## Abstract

Natural waters loaded with iron (II) and manganese (II) at concentrations of more than 0.3 mg/L and 0.1 mg/L respectively, can cause serious economic and health consequences. This aims to re-investigate the elimination of Fe (II) and Mn (II) through batch experiments by adding calcite. This technique, based on the accelerated oxidation-precipitation of iron (II) into ferric iron by dissolution of calcite and precipitation of Mn in the form of MnCO<sub>3</sub>, offers total elimination of the ferrous iron contained in groundwater in high concentrations (35 mg/L). Average elimination is obtained for manganese (II) when it has a high content in the water (2.5 mg/L). In short, this technique offers a better advantage on the one hand of its simplicity and on the other of its very good performance. We will continue this study by varying the Fe(II) and Mn(II) concentrations.

**Keywords:** Iron, calcite, groundwater

## 1. Introduction

Le fer est l'un des métaux les plus abondants de la croûte terrestre. Il est naturellement présent dans l'eau sous forme soluble comme le fer ferreux (fer divalent sous forme dissoute Fe (II) ou Fe (OH)<sup>+</sup>) ou sous forme complexée comme le fer ferrique (fer trivalent : Fe (III) présent dans les précipitations de Fe (OH)<sub>3</sub> ou encore sous forme bactérienne. La présence de fer et de manganèse dans les eaux souterraines peut également avoir une origine industrielle [1] ou géologique [2]. Lorsque la concentration de fer (II) et de manganèse (II) dépasse respectivement 0,3 mg/l et 0,1 mg/l au contact de l'oxygène de l'air, ils s'oxydent et forment des hydroxydes insolubles qui sédimentent sous forme de limon et donnent une couleur rouille et un goût désagréable à l'eau [3]. A des concentrations très élevées, le fer (II) et le manganèse (II) provoquent la corrosion, le colmatage des ouvrages de stockage et des canalisations qui les transportent comme l'illustre la figure 1 qui montre une conduite d'eau dont le diamètre est complètement réduit par le dépôt ferrique.

Il existe plusieurs techniques pour éliminer le fer et le manganèse dans les eaux destinées à la consommation telles que, l'oxydation chimique par des oxydants chimiques (O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>,...) [4], l'échange d'ions [5], l'électrocoagulation [6], l'adsorption sur charbon actif et autres matériaux [7], les technologies membranaires [8-9], le fluide supercritique [10], le traitement des cendres [11], le traitement à base de calcaire [12]. Cependant, toutes ces techniques ne peuvent pas être appliquées dans certains pays en voie de développement par manque de ressources suffisantes telles que l'énergie, le coût

de l'installation. Cette étude vise à éliminer le fer (II) et le manganèse (II) des eaux souterraines par une technique très simple basée sur l'ajout de calcite, qui est un minéral peu coûteux et abondant dans la plupart des pays du monde.

## 2. Matériel et méthodes

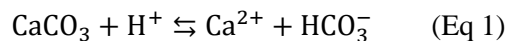
Le dispositif expérimental est constitué d'un bécher de deux litres, d'une plaque et d'une barre magnétiques. Un volume de 1 L d'eau souterraine a été enrichi avec du sel de fer (II) et/ou avec du sel de manganèse (II), puis le minéral a été ajouté, le mélange solution-minéral a été maintenu sous agitation continue à l'aide d'une barre magnétique à température ambiante (~ 20 ° C) et à pression atmosphérique. A différentes étapes de l'expérience, des échantillons ont été prélevés (10 mL) à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de 0,22 µm dans des tubes spécifiques (tubes ICP-AES) auxquels on a ajouté une goutte d'une solution d'acide nitrique à 3 mol/l pour éviter la précipitation ultérieure de Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> dans les échantillons. Puis, simultanément, le pH et le potentiel redox ont été contrôlés dans un intervalle de temps

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Essai d'élimination du Fe (II) à 35 mg / L à l'interface solution-calcite

La figure 2 nous donne l'évolution de la concentration en fer résiduel, lors de l'élimination du Fe (II) dans des eaux naturelles enrichies en sels de fer (II), au contact de 1 g de calcite. L'essai d'élimination du Fe (II) par la calcite dans une eau naturelle enrichie montre une baisse progressive de la teneur en fer dès l'ajout de la calcite dans le réacteur. Après 10 minutes d'interaction solution-calcite avec agitation continue, plus de 90% du fer a été éliminé. Après 20 minutes d'interaction, tout le fer est complètement éliminé, par un processus de dissolution de la calcite, qui catalyse très efficacement l'oxydation-précipitation du fer (II), comme le montre le mécanisme suivant :

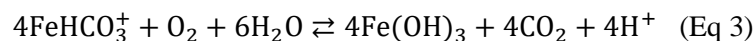
Dissolution de la calcite



Complexation de fer à la surface de la calcite:



La troisième étape est celle de l'oxydation de fer couplée à sa précipitation :



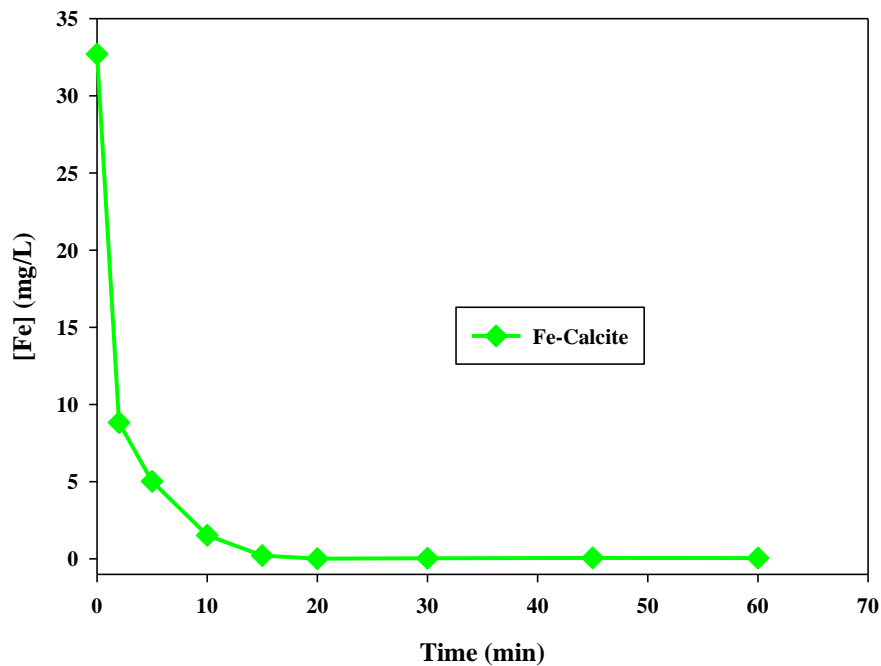


Figure 1 : Résultats des expériences en réacteur discontinu : Comportement de la cinétique d'élimination du Fe (II) avec la calcite dans un système monoionique ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Avec une concentration initiale d'environ 35 mg/l pour le Fe (II) et 1 g de calcite en solution réelle

### 3.2.1 Test d'élimination de Fe (II) et Mn (II) à l'interface solution-calcite pour 35 mg / L de Fe (II) et 2.5 mg / L de Mn (II)

#### 3.2.1 Evolution du Fe à l'interface solution-calcite dans un système compétitif

Lorsque le fer (II) est associé au manganèse dans l'eau réelle, en interagissant avec la calcite dans un réacteur batch, l'évolution de sa teneur résiduelle au cours du temps est différente de celle observée lorsque le fer est seul en solution réelle. Dès que la calcite est ajoutée au milieu réactionnel, la concentration en fer commence à diminuer, en 10 minutes de procédé 85% du fer est éliminé, contre 90% lorsque le fer (II) était seul en solution. L'élimination complète est obtenue en 30 minutes d'interaction solution-calcite. Il semble que la présence de manganèse ait eu un impact sur la cinétique d'élimination des ions ferreux par la calcite.

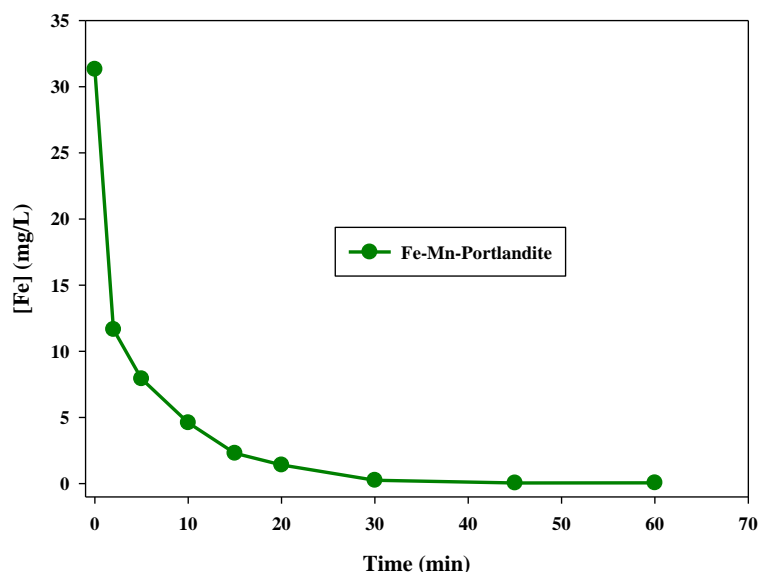


Figure 2 : Résultats des expériences en réacteur discontinu : Comportement de la cinétique d'élimination du Fe avec la portlandite dans un système compétitif ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). Avec une concentration initiale d'environ 35 mg/l pour le Fe (II) et 2.5 Mn (II) sur 1 g de calcite en solution réelle

### 3.2.3 Evolution du Mn à l'interface solution-calcite dans un système compétitif

Dans un système compétitif (Figure 4), le suivi de la teneur résiduelle en manganèse au cours du temps en solution réelle montre que dès l'introduction du minéral dans la solution, quelques minutes après l'agitation, la concentration en manganèse commence à diminuer légèrement. Au fur et à mesure que l'agitation se poursuit, la concentration en manganèse diminue également. Après 60 minutes d'agitation, seulement environ la moitié du manganèse a été éliminée par la calcite, ceci montre que l'élimination du manganèse en forte concentration par la calcite n'est pas totale et que l'effet catalytique de la calcite sur les ions manganoux n'est pas efficace comme cela a été observé avec les ions ferreux. Ceci pourrait être dû à la faible vitesse d'oxydation du manganèse (II) en solution et/ou l'élimination du manganèse (II) en présence de calcite est un processus plus complexe. Le mécanisme envisagé est le suivant :



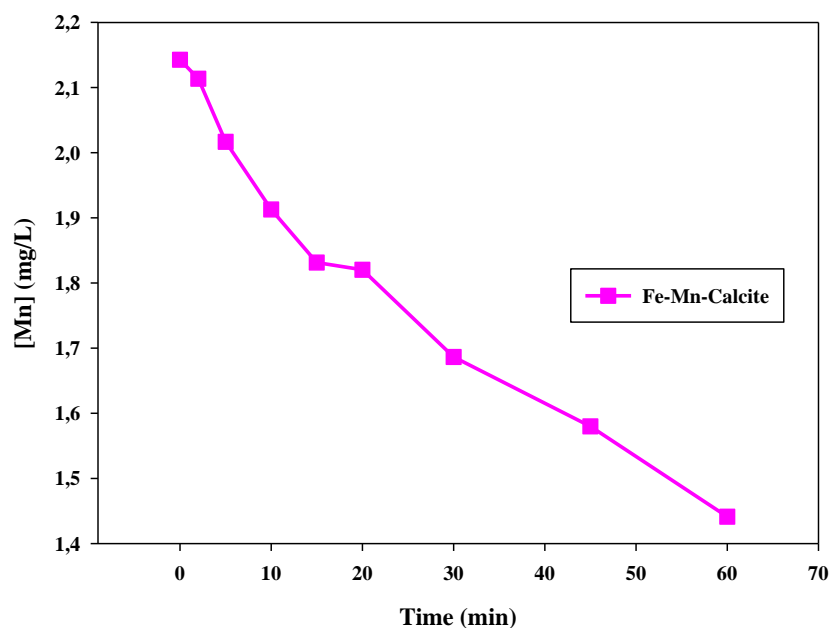


Figure 3 : Résultats des expériences en réacteur discontinu : Comportement de la cinétique d'élimination du Mn avec la portlandite dans un système compétitif ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). Avec une concentration initiale d'environ 35 mg/l pour le Fe (II) et 2.5 Mn (II) sur 1 g de calcite en solution réelle

### 3.3 Evolution du pH lors de l'élimination du fer (II) et du manganèse (II) dans les eaux naturelles par ajout de calcite

La figure 5 nous donne l'évolution du pH du milieu réactionnel au cours du temps, dès que la calcite est ajoutée au milieu, le pH augmente lentement et progressivement. Cette légère augmentation du pH est directement liée à la production d'ions bicarbonate qui résulte de la dissolution de la calcite, ce qui accélère l'oxydation-précipitation du fer ferreux et des ions manganéux. A la fin de l'expérience, le pH du mélange se situe dans la fourchette des valeurs acceptées par l'OMS pour assurer la potabilité de l'eau.

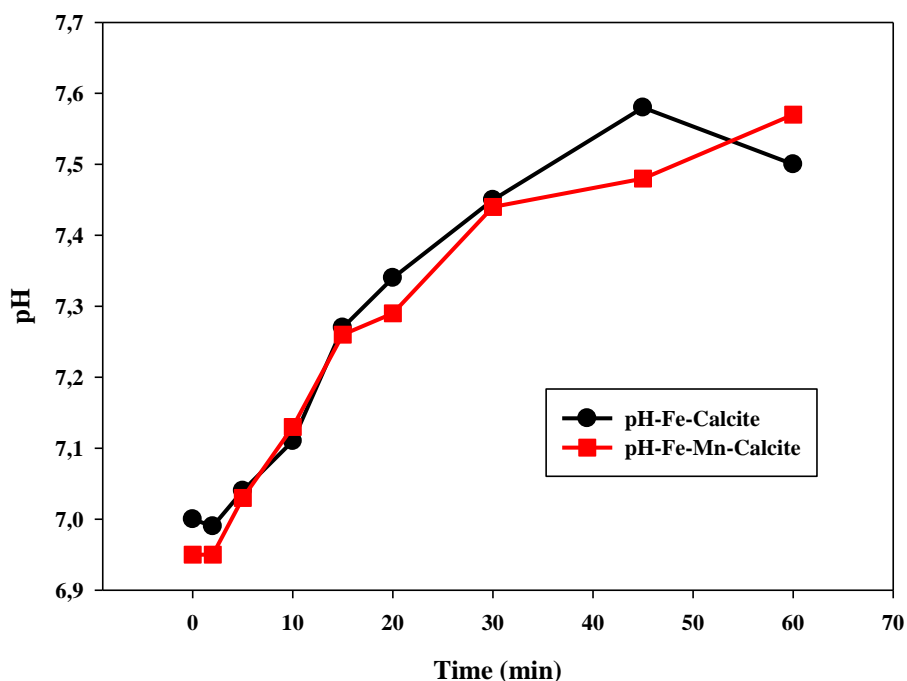


Figure 4 : Changement du pH en fonction du temps lors de l'utilisation de la calcite pour l'élimination du Fe (II) et/ou du Mn (II) dans les eaux naturelles.

### 3.4 Evolution du potentiel redox lors de l'élimination du fer (II) et/ou du manganèse (II) dans les eaux naturelles par ajout de calcite

L'évolution du potentiel redox suivie au cours du temps pendant l'élimination du Fe (II) et/ou du Mn (II) en solution réelle est résumée dans la figure 6. Suite à l'ajout de calcite, le potentiel redox diminue très lentement vers des valeurs négatives, ceci traduit une consommation d'oxygène dissous qui est directement impliqué dans l'oxydation-précipitation du Fe (II) en fer ferrique comme indiqué dans l'équation 3. Ensuite, le potentiel redox commence à augmenter légèrement, grâce à l'équilibre établi entre la solution et l'atmosphère, favorisant ainsi un échange d'oxygène de l'air dans la solution.

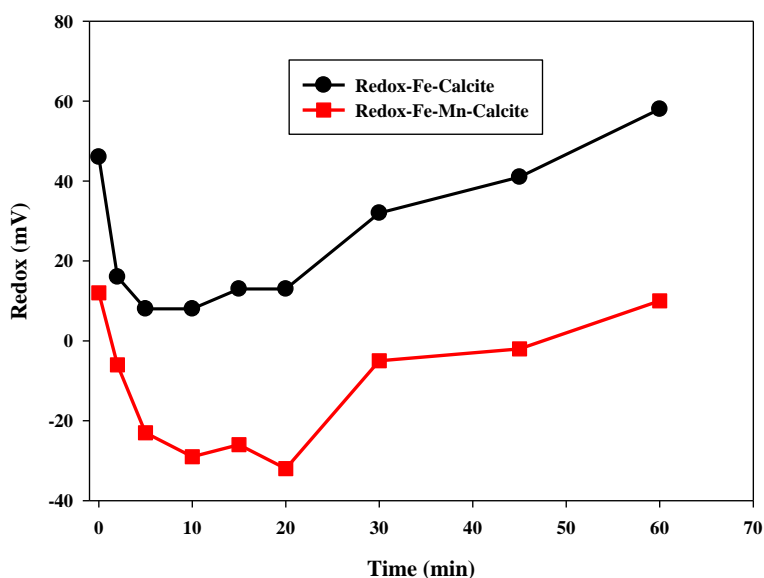




Figure 5 : Evolution du potentiel redox en fonction du temps lors de l'élimination du fer (II) et/ou du Mn (II) dans les eaux naturelles par addition de calcite.

#### 4. Conclusion

Cette étude montre que la calcite peut également être utilisée pour éliminer le fer et le manganèse des eaux souterraines à un niveau souhaité sans augmenter le pH au-delà de la limite tolérée par l'OMS. Elle offre un temps de traitement relativement court (<1 h) et une production de boue moindre.

#### 5. References

- [1] Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait. (2008) Removal of Fe (II) from tap water by technical electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 155 135–143
- [2] Travi, Y. (1993). Hydrogeology and hydrochemistry of aquifers in Senegal. *Hydrogeochemistry of fluorine in groundwater* (Vol. 95, No. 1). Persée-Portal of scientific journals in SHS
- [3] World Health Organization, 2004. *Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendations*, 3rd ed. World Health Organization, Geneva
- [4] Knocke, W. R., Van Benschoten, J. E., Kearney, M. J., Soborski, A. W., & Reckhow, D. A. (1991). Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal-American Water Works Association*, 83 (6), 80-87.
- [5] K. Vaaramaa, J. Lehto. (2003). Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination* 155 157–170.
- [6] Doggaz, A., Attour, A., Mostefa, M. L. P., Tlili, M., & Lapique, F. (2018). Iron removal from waters by electrocoagulation: Investigations of the various physicochemical phenomena involved. *Separation and Purification Technology*, 203, 217-225.
- [7] P. Berbenni, A. Pollice, R. Canziani, L. Stabile, F. Nobili. (2000). Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters, *Bioresour. Technol.* 74 109–114.
- [8] Fakhfekh Hamdeni, R. (2017). Performance of the hybrid precipitation / microfiltration system and of nanofiltration in the elimination of iron for the purification of water (Doctoral dissertation, Lyon).
- [9] D. Ellis, C. Bouchard, G. Lantagne. (2000) Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination* 130 255–264.
- [10] W.C. Andersen, T.J. Bruno. (2003) Application of gas – liquid entraining rotor to supercritical fluid extraction: removal of iron (III) from water, *Anal. Chim. Acta* 485 1–8.
- [11] B. Das, P. Hazarika, G. Saikia, H. Kalita, D.C. Goswami, H.B. Das, S.N. Dube, R.K. Dutta. (2007). Removal of iron by groundwater by ash: a systematic study of a traditional method, *J. Hazard. Mater.* 141 834–841.
- [12] H.A. Aziz, M.S. Yusoff, M.N. Adlan, N.H. Adnan, S. Alias. (2004). Physicochemical removal of iron from semiaerobic landfill leachate by limestone filter, *Water Manage.* 24 353–

## **Etude de la réduction de la mobilité des métaux lourds dans les sols contaminés de la décharge finale d'ordures ménagères.**

**Magnoudéwa B. BODJONA\*, Sanonka TCHEGUENI, Koffi A. KILI.**

*Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, B.P. 1515 Lomé-Togo..*

*\*Auteur de correspondance :*

*Tél : (00228) 90 12 54 11*

*E-mail : [bodjonabenoit@yahoo.fr](mailto:bodjonabenoit@yahoo.fr)*

### **Résumé**

L'enfouissement des déchets dans les pays en développement qui s'effectue sans respect des normes environnementales constitue très souvent un risque de contamination des sols voire des eaux souterraines compte tenu des éléments toxiques que ces déchets contiennent.

L'objectif de ce travail est de faire une étude de rétention des métaux lourds à travers l'apport du fumier de bovin dans les échantillons de sol de la décharge finale d'Agoè Nyivé à Lomé au Togo.

Les échantillons de sol de la décharge finale ont été prélevés en surface et en profondeur à plusieurs endroits pour constituer un échantillon composite. L'amendement de l'échantillon composite a été effectué par le fumier de bovin sur maquette au Laboratoire pendant six mois. Les teneurs des métaux lourds totaux déterminées sont élevées notamment le Pb, Cd, Cu et Zn dépassant les seuils préconisés par la norme AFNOR NF U 44-041. Le fumier de bovin utilisé pour amender les échantillons de la décharge présente des paramètres physico-chimiques pouvant contribuer à rendre immobile les métaux lourds dans la matrice du sol dans les conditions naturelles. L'apport du fumier a permis de réduire la portion mobile des métaux lourds étudiés ; de 78,06% à 14,39% pour le plomb, de 50% à 11,52% pour le cadmium, de 28,89% à presque 0% pour le cuivre et de 91,15% à 80,58% pour le zinc.

L'utilisation du fumier de bovin comme amendement sur l'échantillon composite a été déterminante dans la réduction de la mobilité des métaux lourds.

**Mots-clés :** Décharge ; sols contaminés ; métaux lourds ; rétention.

## **Study of the reduction in the mobility of heavy metals in the contaminated soils of the dump of household waste.**

### **Abstract**

The burying of waste in developing countries, which is carried out without respecting environmental standards, very often constitutes a risk of contamination of the soil or even groundwater, given the toxic elements that this waste contains.

The objective of this work is to study the retention of heavy metals through the contribution of cattle manure in soil samples from the final landfill of Agoè Nyivé in Lomé, Togo.

Soil samples from the final landfill were taken from the surface and depth at several locations to form a composite sample. The amendment of the composite sample was carried out by cattle manure on a model in the Laboratory for six months. The levels of total heavy metals determined are high, in particular Pb, Cd, Cu and Zn, exceeding the thresholds recommended by the AFNOR NF U 44-041 standard.. Cattle manure used to amend the landfill samples has physico-chemical parameters that may contribute to immobile heavy metals in the soil matrix under natural conditions. The addition of manure reduced the mobile portion of the heavy metals studied; from 78.06% to 14.39% for lead, from 50% to 11.52% for cadmium, from 28.89% to almost 0% for copper and from 91.15% to 80.58% for zinc.

The use of cattle manure as an amendment on the composite sample was decisive in reducing the mobility of heavy metals.

**Key words:** Dump ; contaminated soils; heavy metals ; retention..

## 1. Introduction

Dans les Pays En Développement (PED), l'enfouissement des déchets dans les décharges ne présente souvent pas les garanties nécessaires pour éviter la pollution des eaux, des sols et de l'air [1]. En outre certains sites ont été implantés sans que les responsables appréhendent les problèmes qu'ils pouvaient engendrer, d'autres très sophistiqués ont nécessité des investissements lourds sans raisons valables [2]. La mise en place des décharges dans les PED doit être effectuée suivant certaines règles et dispositions qui permettent d'éviter les impacts négatifs sur l'environnement, ce qui revient à maîtriser les phénomènes de fermentation en contrôlant la nature et le flux de déchets enfouis et les flux liquides et gazeux.

Les déchets solides mis en décharge ne sont que très rarement inertes. De nombreuses réactions physico-chimiques et biologiques interviennent non seulement entre les déchets et le milieu récepteur (sol, substratum géologique, nappes, etc.), mais également au sein même de ces déchets [3], [4]. Les tentatives de solutions proposées ou des solutions en cours d'exécution ne se limitent qu'à l'enfouissement ou au remblaiement des bas-fonds (décharges non contrôlés) aux périphéries des villes alors que, la population de ces villes ne cesse d'augmenter [3], [5]. La mise en décharge présente l'avantage d'éliminer d'importants volumes à des coûts raisonnables [6], [7], mais très souvent dans les pays en développement à l'exemple du Togo, aucune étude préalable n'est faite par rapport à la pollution des sols et des eaux souterraines des décharges notamment l'ancienne décharge finale d'Agoè Nyivé à Lomé.

L'ancienne décharge finale de la ville de Lomé, la capitale du Togo est située dans le quartier d'Agoè Nyivé. Cette décharge était une ancienne carrière de sable et de gravier exploitée par la population autochtone avant 1990, et n'a pas été aménagée avant l'enfouissement des déchets. Elle a été fermée en 2018 pour cause de saturation. Plusieurs travaux ont montré que, les décharges non contrôlées ont un impact négatif sur l'environnement. Le constat est que, les déchets qui étaient par le passé essentiellement organiques (effluents d'élevages, déchets alimentaires, résidus végétaux...), renferment aujourd'hui une gamme très hétérogène de produits (boues d'épuration, déchets verts, déchets alimentaires, effluents d'élevages et industriels, papiers, emballages plastiques et métalliques,...) [8], [9]. Ces déchets posent de nombreux problèmes d'ordre écologique et par conséquent, nécessitent un traitement au préalable. Les études ont été effectuées afin de limiter voire réduire l'impact des éléments trace métalliques sur l'environnement le cas de la stabilisation qui est un procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivibilité d'un matériau (déchet, sol...) en convertissant ses contaminants dans des formes moins solubles, mobiles ou toxiques [10].

L'objectif de ce travail est de réaliser une étude de rétention des métaux lourds à travers l'apport du fumier de bovin dans les échantillons de sol de la décharge finale d'Agoè Nyivé à Lomé au Togo. Il sera question de montrer le potentiel de piégeage ou de stabilisation des métaux lourds dans un sol riche en matière organique après apport du fumier.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Echantillonnage

Les échantillons sont prélevés à la décharge finale de la ville de Lomé. Cette décharge a une superficie de 6 ha environ avec une profondeur moyenne de 6 m. Les prélèvements ont été faits en pleine saison des pluies. Seules les parties recouvertes de déchets et accessibles ont été prélevés. Des prélèvements ont été effectués en surface et en profondeur en 6 points différents. Au niveau des points de prélèvement l'âge des déchets enfouis varie entre 1 à 5 ans. Ces prélèvements ont été effectués grâce au camion à forage. Les tuyaux qui ont permis de forer sont en acier et ont un diamètre de 100 mm environ. Les prélèvements ont été faits aux mêmes endroits que ceux qui sont faits à la surface [11].



**Photo :** Prélèvements des échantillons de sol à la décharge finale d'Agoè Nyivé

Les échantillons composites sont constitués en regroupant les échantillons de chaque point de prélèvement (échantillons de surface et profondeur) en un échantillon.

Le fumier de bovin qui a servi d'amendement a été prélevé au centre agronomique de l'Université de Lomé. A cet effet, 50 g de chaque échantillon sont amendés avec 5% de fumier soit un rapport de 1/5. L'amendement a été effectué pendant six mois puis les échantillons sont réduits en poudre avec une granulométrie < 2 mm avant d'effectuer les analyses.

## **2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques**

Le pH et la conductivité électrique (CE) ont été mesurés sur une suspension de 10 g d'échantillon dans 25 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, la suspension est laissée au repos pendant deux (2) heures avant d'effectuer les mesures. Les appareils utilisés sont le pH-mètre à électrode de type CRISON pH 25 et un conductimètre LF 330/SET de marque WTW [11].

La technique utilisée pour déterminer la teneur en carbone organique total (COT) contenue dans les échantillons est celle de Walkley et Black [2], [12], [13]. Cette technique est basée sur l'oxydation du carbone organique par le bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en excès en présence d'acide sulfurique à 95% de concentration.

La teneur de la matière organique (MO) a été déterminée par la méthode de perte au feu à travers la calcination au four électrique Nabertherm contrôleur P 320 (MB1) than heat 30-3000°C, de 10 g d'échantillons à 550°C pendant quatre heures. Avant la calcination, l'échantillon est mis à l'étuve à 105°C jusqu'au poids constant afin d'éliminer l'eau libre. [3], [14], [15].

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité totale des cations que ce sol peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution environnante dans des conditions de pH bien définies. La capacité d'échange cationique des échantillons a été déterminée par la méthode de Metson à l'acétate d'ammonium à pH=7 [16], [13].

L'azote total (NTK) est déterminé par la méthode Kjeldahl [2] [13]. La matière organique azotée de l'échantillon est minéralisée par l'acide sulfurique concentré à chaud en présence de catalyseur. L'azote des composés minéraux et organiques est transformé en sulfate d'ammonium au cours de l'attaque oxydante. Dans un distillateur d'azote, l'ion ammonium est ensuite déplacé par la soude 40% et entraîné à la vapeur puis fixé par l'acide borique 2% et enfin titré par l'acide sulfurique 95% à 0,02 N en présence de l'indicateur coloré l'hélianthine.

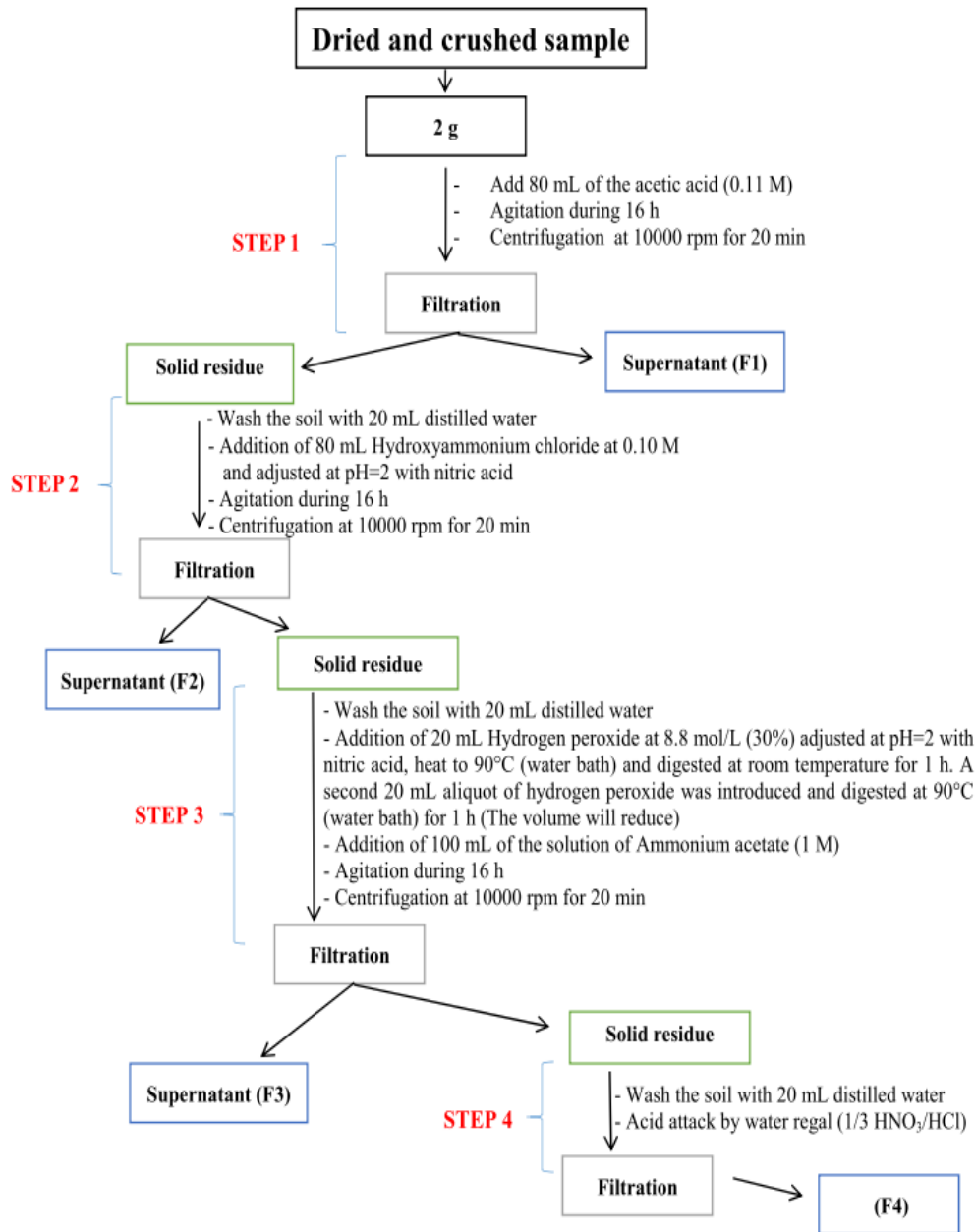
L'appareil utilisé pour l'infrarouge (IR) est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker de type VERTEX 70. Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles dilués dans du KBr. L'échantillon fin est broyé dans du KBr (0,099 g de KBr et on complète avec l'échantillon jusqu'à 0,100 g) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Pour cette étude, les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre 400  $cm^{-1}$  et 4000  $cm^{-1}$  [11].

L'appareil utilisé pour la fluorescence X est le spectromètre de fluorescence X S4 Pioneer. Cet appareil a été utilisé pour faire une analyse élémentaire des échantillons de sol de la décharge finale. Les échantillons sont soumis à un rayonnement X intense, ce qui a pour effet d'ioniser les atomes en éjectant les électrons situés sur les couches proches du noyau. Les éléments ont été exprimés en oxyde [11].

La teneur des métaux lourds a été déterminée à la spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA) après minéralisation des échantillons à chaud avec l'eau régale (1/3 HNO<sub>3</sub> à 69 % pour 2/3 HCl à 36-38 %). La minéralisation a été réalisée dans des matras en pyrex préalablement rincés à l'acide nitrique 10%, les échantillons sont chauffés à 200°C, jusqu'à atteindre une évaporation de l'acide. 25 ml à 50 ml d'eau déminéralisée sont ensuite ajoutés aux résidus minéralisés puis filtrés sur une membrane plane de porosité 0,45 µm. Les concentrations en métaux sont ensuite mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique flamme de type Thermo Electron avec une limite de détection variable selon les éléments dosés en mg/l (Pb : 0,01 ; Cd : 0,0005 ; Ni : 0,004 ; Cu : 0,001 ; Zn : 0,0008) [17], [2].

**Sequential Extraction** of heavy metals. The application of the procedure of BCR (The community Bureau of Reference) aims to allocate each pollutant according to three fractions (to which one can add a fourth unextracted called residual fraction) which are characteristic of the mode and the fixing intensity of each pollutant on the compartments of the soil [17], [3], [18].

In sequential BCR extraction, the soils samples are treated with a chain of reagents and determined the elemental concentration into fractions, linked with different mineralogical phases (Quevauviller, 2002). The different fractions of the sequential extraction are: The exchangeable and acid-soluble fraction (F1); the reducible fraction (F2); the oxidizable fraction (F3) and the residual fraction (F4). The Scheme shows the different steps of the extraction [17].



Scheme: Different steps of the Sequential Extraction

### 2.3. Traitements statistiques

La valeur moyenne de chaque traitement, ainsi que la variance et l'écart-type correspondants, ont été calculés en tenant compte des trois répétitions réalisées. Les données ainsi obtenues ont fait l'objet d'analyse statistique avec le logiciel Assisat Version 7.6 Bêta (2012). L'analyse des variances (ANOVA) a été réalisée. Dans les cas où des différences significatives ont été trouvées ( $p < 0,05$ ), les moyennes ont été séparées en utilisant le test de Tukey ( $p < 0,05$ ) [3].

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1. Teneurs des paramètres physico-chimiques

Plusieurs paramètres physico-chimiques ont une influence sur la mobilité des métaux lourds dans le sol. Ces paramètres ont été déterminés sur les échantillons composites qui n'ont subi aucun traitement (ECNT), les échantillons de fumier (EF) et les échantillons composites traités avec du fumier (ECT).

**Tableau 1** : Paramètres physico-chimiques des échantillons composites, du fumier et amendés au fumier.

	pH	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	CEC ( $\text{m}\text{e}\text{q}/100\text{g}$ )	COT (%)	MO (%)	NTK (%)	C/N
ECNT	8.38	1444	$7.04 \pm 0.75$	$5.91 \pm 0.35$	$11.32 \pm 0.57$	$1.82 \pm 0.05$	3.25
EF	8.70	8975	$42.48 \pm 4.18$	$25.30 \pm 0.56$	$43.62 \pm 0.97$	$15.23 \pm 0.44$	1.66
ECT	8.80	3000	$27.25 \pm 2.68$	$12.03 \pm 0.27$	$25 \pm 0.56$	$9.15 \pm 0.26$	1.31

\*ECNA = *Echantillon Composite Non Traité* ; EF = *échantillon du fumier* ; ECT= *échantillon composite amendé*

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution [18]. A la fin du traitement au fumier (T = 6 mois), le pH des échantillons augmente et est autour de 8.80. Ce pH optimum obtenu à la fin du traitement, est favorable à la rétention des métaux lourds étudiés puisque la plupart peut devenir mobile à pH acide [19]. Les travaux ont montré que un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [10], [20].

La conductivité électrique a significativement augmentée au cours de l'amendement. Cela montre que le fumier apporte assez de sels minéraux aux échantillons, puisque la conductivité électrique (CE) du fumier est de 8975  $\mu\text{S}/\text{cm}$  largement supérieure à celles des échantillons non traités qui est de 1444  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Cependant l'apport du fumier a permis d'augmenter la CE des échantillons d'où une forte présence de sels minéraux pouvant faciliter l'adsorption par échange d'ions avec les ions métalliques ; car plus une solution est conductrice, plus elle est riche en sels minéraux.

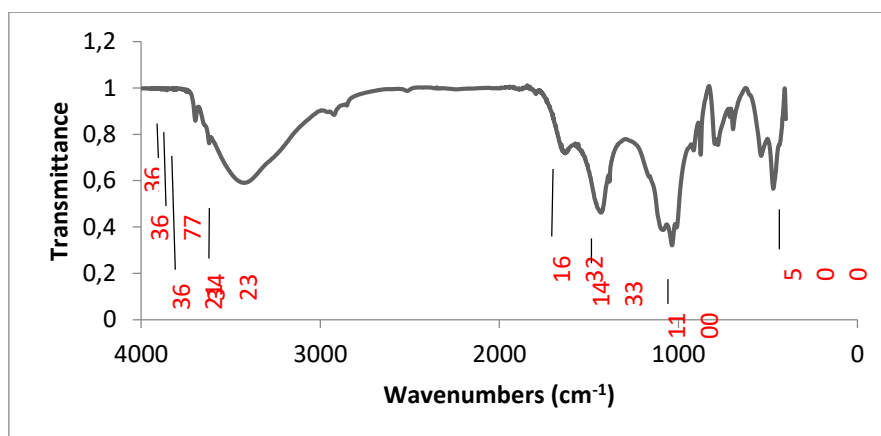
La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée capacité d'échange cationique. La capacité d'échange cationique dans les échantillons avec apport du fumier a évolué au bout des six mois de traitement. Cela est dû à l'action du fumier qui a une capacité d'échange élevée (42.48  $\text{m}\text{e}\text{q}/100\text{g}$ ). La variation du pH pendant l'amendement pourrait aussi entraîner cette augmentation puisque, plus le pH est élevé, plus la CEC s'accroît et plus la quantité de cations adsorbée augmente [21]. L'augmentation de la CEC à l'issue de cet amendement pourra en effet permettre la réduction de la mobilité des métaux car, la rétention des métaux lourds devient importante avec l'augmentation de la CEC [22] [23].

Les résultats d'analyse montrent que le traitement des échantillons par le fumier (43.62% de teneur en matière organique) a permis leur enrichissement en matière organique. La matière organique est passée de  $11.32 \pm 0.57\%$  à  $25 \pm 0.56\%$  après traitement au fumier. Etant donné que la matière organique participe efficacement à la rétention des espèces métalliques qui peuvent être sous forme échangeable, l'amendement au fumier permettra alors de retenir plus les éléments métalliques dans le sol. La matière organique à travers les substances humiques peuvent également fixer les ions métalliques par complexation et chimisorber efficacement les ions métalliques avec un haut degré de sélectivité formant ainsi de fortes liaisons ioniques ou covalentes [10].

Le rapport C/N des échantillons traités a diminué comparativement aux échantillons non traités. Cela serait dû à un apport plus important de l'azote par le fumier par rapport au carbone. Cette faible valeur de C/N (1.31) dans les échantillons après six mois de traitement, met en évidence une activité microbienne importante dans ces échantillons favorisant ainsi la disponibilité de la matière organique [20].

### 3.2. Spectroscopie infrarouge et Fluorescence X

La spectroscopie infrarouge peut être utilisée comme outil d'analyse minéralogique. Elle est appliquée aussi aux solides possédant des structures très complexes comme les schistes, charbons, acides humiques, et autres sédiments. Cette technique permet de caractériser les groupements fonctionnels présents (liaisons OH, COOH, C=O, C-H, C=C, etc.) et de suivre des éventuelles modifications qu'ils peuvent subir.



**Figure 1 :** Spectres infrarouge des échantillons de la décharge finale

L'analyse à la spectroscopie infrarouge des échantillons composites de la décharge révèle la présence d'une faible fraction argileuse présente avec les déchets. Les bandes observées à 3698, 3677 et 3621  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1100 et 500  $\text{cm}^{-1}$  confirment cette hypothèse. Seulement trois bandes relativement intenses caractérisent les déchets. Elles sont situées à 3423, 1632 et 1433  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1433  $\text{cm}^{-1}$  est probablement celle des carbonates.

Nous avons relevé par ailleurs que, la bande située à 1086  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration Si-O de l'argile contenue dans les déchets. Les bandes de déformation apparaissent à 538  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations Si-O-Al, à 470  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations Si-O-Mg et à 428  $\text{cm}^{-1}$  environ pour les vibrations Si-O-Si.

La fluorescence X est une analyse à la fois qualitative et quantitative. Les résultats montrent la présence du chlore, des oxydes de silicium, d'aluminium, de fer, de titane, de manganèse, de sodium, de potassium, de calcium, du soufre et du potassium. D'autres oxydes comme oxydes de magnésium, de cuivre, de zinc, du nickel, etc., ont été détectés mais compte tenu de leur faible teneur, ils n'ont pas été représentés sur la figure. La présence de tous ces éléments peut être expliquée par la diversité des déchets enfouis à la décharge. L'analyse révèle une forte présence de l'oxyde de silicium avec un taux de 50% dans tous les échantillons. Ceci démontre une forte présence du sable dans les échantillons de la décharge. La présence des oxydes de magnésium (MgO), de sodium (Na<sub>2</sub>O), de potassium (K<sub>2</sub>O) et calcium (CaO) confirme le pH alcalin retrouvé dans les échantillons, puisque ces oxydes favorisent l'augmentation du pH d'un milieu [24]. De même la présence d'oxydes dans le sol jouent un rôle important car ils possèdent une affinité particulière pour certains métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Pb, etc.) qu'ils peuvent adsorber en grande quantité [10], [25]. Les oxydes métalliques peuvent être de bons adsorbants pouvant augmenter la capacité de rétention des éléments trace métalliques d'un sol [26], [27].



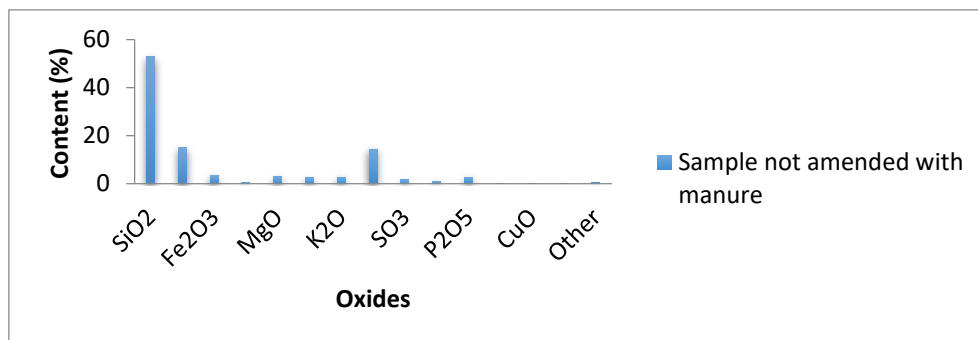


Figure 2 : Détermination de la composition élémentaire des échantillons

### 3.3. Teneurs des métaux lourds totaux

**Tableau 2** : Teneurs des métaux lourds totaux des échantillons composites de sol en mg/kg de matière sèche

	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
<b>Echantillon composite</b>	130	3.83	230	700
<b>AFNOR NF U 44-041</b>	100	2	100	300

Le plomb est toxique et est l'un des éléments métalliques les moins mobiles du sol. Il est fréquemment retrouvé dans les ordures ménagères des pays en développement à cause de son utilisation comme élément constitutif des piles [28]. Les résultats obtenus montrent que, sa teneur dans les échantillons est de 130 mg/kg. Cette teneur assez élevée serait due à la présence de la matière organique qui n'est pas négligeable et à un pH alcalin pouvant favoriser la rétention des métaux ; car un pH élevé induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques [29]. La teneur du plomb dans les échantillons dépasse les seuils préconisés par la norme AFNOR NF U 44-041.

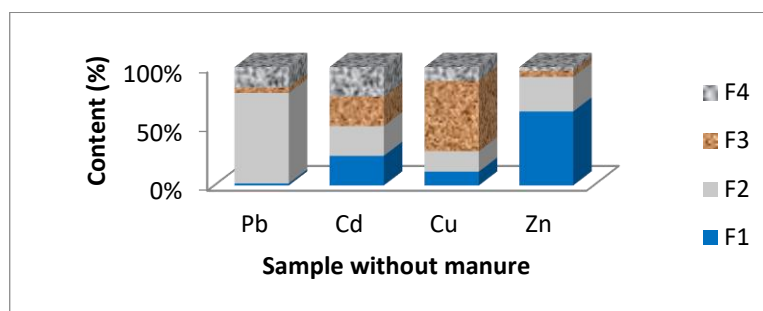
Le cadmium est très toxique sous toutes ses formes (solide, vapeur, sels, composés organiques). Dans les échantillons de sol de la décharge, la teneur du cadmium est de 3,83 mg/kg et dépasse la norme préconisée.

La teneur du cuivre est de 230 mg/kg. Cette valeur dépasse norme AFNOR et cela est dû en partie au pH basique retrouvé dans les échantillons qui aurait favorisé la rétention du cuivre dans la matrice du sol, puisque selon [19], le cuivre devient très mobile à partir du pH = 5.

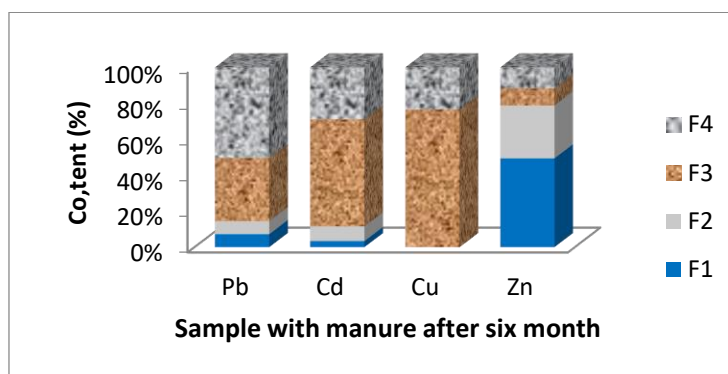
Parmi les métaux lourds étudiés, le zinc a de très fortes concentrations dans le sol de la décharge. Cela est lié à sa présence dans divers articles utilisés dans le monde. Cette teneur est de 700 mg/kg. Elle est largement supérieure aux seuils préconisés par la norme AFNOR NF U 44-041. Certaines composantes de déchets sources de présence du zinc retrouvées au cours de la caractérisation physique des déchets destinés à être enfouis à la décharge [5], comme les métaux, les catégories de papier cartons, de textiles, textiles sanitaires (crème de soin pour bébé à base d'oxyde de zinc), déchets spéciaux (piles, batteries, aérosols) auraient entraîné une forte présence du zinc dans le sol de la décharge. Cette forte présence du zinc dans le sol peut être également liée au pH alcalin des échantillons ; car généralement, le pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [20].

La détermination de la concentration totale d'un élément potentiellement toxique ne donne que peu d'informations sur sa toxicité réelle [30]. Tout métal quel que soit sa teneur minime ou pas, doit être pris en compte par rapport au danger qu'il représente à l'environnement puisque, la toxicité d'un élément est directement liée à la forme chimique sous laquelle il est présent et donc à sa spéciation.

### 3.4. Evolution des teneurs en métaux lourds dans les échantillons amendés



**Figure 3 :** Distribution des métaux lourds dans les différentes fractions des échantillons de sol non amendé



**Figure 4 :** Distribution des métaux lourds dans les différentes fractions des échantillons de sol de la décharge amendés

#### Distribution du plomb dans les différentes fractions

Après six mois d'amendement, la distribution du plomb dans les différentes fractions du sol (spéciation) montre qu'il est majoritairement présent dans les fractions oxydable (F3) et résiduelle (F4). Ceci serait dû à l'apport du fumier qui aurait entraîné la concentration du Pb dans ces différentes fractions du sol. Dans ces fractions, les métaux lourds sont difficilement mobilisables parce qu'ils sont solidement liés. Dans les ordures ménagères, il se trouve associé à la fraction résiduelle [31]. Pour évaluer la mobilité du plomb dans les échantillons à l'issue de l'amendement, nous avons additionné les teneurs en pourcentage des fractions F1 et F2 et calculé la moyenne des six échantillons comme précédemment. A cet effet, la portion mobilisable du plomb dans les échantillons après six mois d'amendement est estimée à 14,39%. Cette proportion a baissé comparativement à la teneur initiale qui est de 78,06%. L'amendement au fumier a permis la concentration du plomb dans les fractions oxydable et résiduelle entraînant ainsi la réduction de sa mobilité.

#### Distribution du cadmium dans les différentes fractions

Les teneurs en cadmium relatives aux fractions échangeable et acido-soluble (F1) et réductible (F2) sont faibles. Le cadmium est très présent dans la fraction oxydable et moyennement présente dans la fraction résiduelle. Nous remarquons qu'il y a un changement significatif dans la distribution du cadmium dans les différentes fractions après six mois d'amendement par rapport à la teneur initiale.

La portion mobilisable du cadmium estimée à 11,52% est très faible comparée à la teneur initiale. Ceci montre que les fractions oxydable et résiduelle retiennent la plupart du cadmium dans les échantillons après six mois d'amendement. Cette accumulation du cadmium dans les deux fractions (F3 et F4) est due à l'apport du fumier puisque, comme énuméré précédemment, il a été démontré que le cadmium se concentre plus dans la fraction échangeable et carbonatée des sols [32], [33]. Cette migration du

cadmium d'une fraction à une autre avec apport du fumier a été facilitée par sa grande mobilité et à sa facilité à contracter des liaisons d'échanges avec plusieurs fractions [34].

### Distribution du cuivre dans les différentes fractions

Les résultats de l'extraction séquentielle du cuivre dans les échantillons amendés sont très remarquables. Les teneurs du cuivre relatives aux fractions échangeable et acido-soluble et réductible sont quasi-nulles. La distribution du cuivre à l'issue de six mois d'amendement est faite uniquement dans les fractions oxydable et résiduelle. Nous remarquons que le cuivre est plus présent dans la fraction oxydable. Cela est dû à sa grande affinité vis-à-vis de cette fraction [35], [36]. D'un autre côté, Prudent, [37] a montré que, la migration du cuivre dans le sol est également liée à la formation de composés organo-métalliques. Par conséquent, la complexation du cuivre par la matière organique peut expliquer les proportions du cuivre extraites. La portion mobilisable est pratiquement nulle. L'apport du fumier de bovin très riche en matière organique a permis une très grande accumulation du cuivre dans la fraction oxydable réduisant ainsi sa mobilité. Les teneurs du Cu dans les fractions F1 et F2 étant nulles, nous pouvons cependant dire que, l'amendement a permis de réduire considérablement les risques de pollution du cuivre.

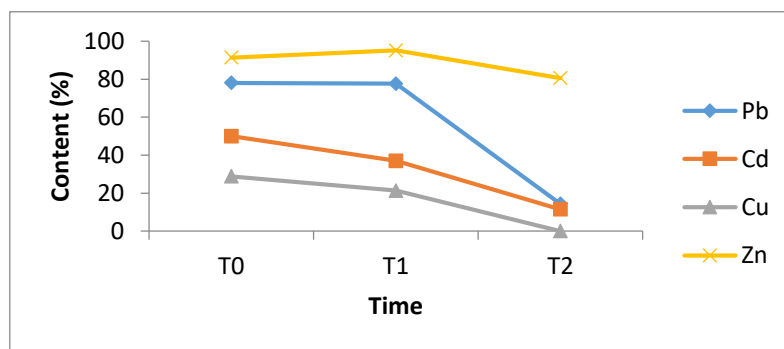
### Distribution du zinc dans les différentes fractions

Le zinc est majoritairement lié aux fractions F1 et F2 après l'amendement. Ceci est dû au fait que, le zinc a été fortement adsorbé par les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, qui comporteraient sûrement des sites d'adsorption spécifiques où l'ion métallique se serait fixé [38], [39]. La portion potentiellement mobilisable est estimée à 80,58%. Cette portion a diminué puisqu'elle était estimée initialement à 91,15%. Tous ces taux sont très importants pour l'estimation des risques de la pollution immédiate.

### 3.5. Estimation de l'évolution de la mobilité des métaux lourds avant et après l'amendement

Les métaux présents dans la matrice du sol, se comportent différemment selon leur position dans les différentes fractions. Dans certains compartiments du sol à l'exemple des fractions oxydable et résiduelle, les métaux sont solidement liés, ce qui les rend difficilement mobilisables. Dans d'autres fractions comme échangeable et acido-soluble (F1) et réductible (F2), les métaux sont faiblement adsorbés et donc peuvent facilement être mobilisés. Cependant, nous avons quantifié la portion des métaux mobilisables et peu mobilisables contenue respectivement dans les fractions F1 et F2.

La figure 5 montre la variation de la fraction mobilisable des métaux lourds dans les échantillons amendés au fumier.



**Figure 5** : Evolution de la fraction mobilisable des métaux dans les échantillons amendés

Au bout de trois mois d'amendement au fumier (T<sub>1</sub>), la mobilité des métaux lourds diminue sauf celle du zinc (Cf. Figure 5). Ceci peut être expliqué par le fait que le fumier, avec sa forte teneur en matière organique (43,62%), aurait entraîné le piégeage des métaux dans la fraction oxydable (lié à la matière organique). La mobilité du zinc n'a pas diminué parce que, c'est un élément qui a une grande affinité à

la fraction échangeable et acido-soluble et généralement sa fraction mobile varie de 1 à 20% de sa teneur totale dans le sol [40]. Après six mois d'amendement (T<sub>2</sub>), la mobilité de tous les métaux étudiés diminue. Cela peut être lié à l'augmentation de la teneur en matière organique au temps T<sub>2</sub> et du coup, accentué le phénomène évoqué précédemment (piégeage des métaux dans la matière organique). Le cuivre ayant une grande affinité vis-à-vis de la matière organique [35], nous remarquons qu'il se concentre totalement dans les fractions oxydable et résiduelle rendant ainsi sa mobilité quasiment-nulle. Nous pouvons effet dire que, plus la teneur en matière organique est importante, plus les métaux seront concentrés dans la phase organique et entraîneront ainsi une réduction de leur mobilité.

#### 4. Conclusion

La détermination des paramètres physico-chimiques a montré un pH alcalin autour de 8,3 et une conductivité électrique qui est de 1444 µS/cm. La capacité d'échange cationique (CEC) déterminée est estimée à 7,04 méq/100g avec des teneurs en matière organique qui sont autour de 11,32%. L'analyse à la spectroscopie infrarouge (IR) de ces échantillons révèle la présence d'une faible fraction argileuse présente avec les déchets. Les bandes observées à 3698, 3677 et 3621 cm<sup>-1</sup> et entre 1100 et 500 cm<sup>-1</sup> ont permis de confirmer cette hypothèse. La bande à 1433 cm<sup>-1</sup> qui est probablement celle des carbonates a été détectée. L'analyse à la fluorescence X des échantillons a permis de déceler la présence des oxydes de magnésium (MgO), de sodium (Na<sub>2</sub>O), de potassium (K<sub>2</sub>O) et calcium (CaO) confirmant la nature basique du pH retrouvé dans ces échantillons. La détermination des teneurs des métaux lourds dans les échantillons de sol de la décharge finale par le protocole d'extractions séquentielles de BCR, a montré que, la portion potentiellement mobilisable est importante. L'amendement au fumier pendant six mois, a permis d'augmenter les teneurs de certains paramètres physico-chimiques pouvant favoriser la rétention des métaux traces. Cet amendement a entraîné la concentration des métaux (Pb, Cd et Cu) dans les fractions oxydable et résiduelle permettant ainsi la réduction de leur mobilité d'où la réduction du risque de pollution de ces éléments à l'environnement et surtout de la nappe phréatique. Pour le zinc, bien que l'amendement ait entraîné la diminution de la portion potentiellement mobilisable, le risque de pollution immédiate reste important puisqu'il est estimé à 80,58%.

#### 5. Bibliographie

- [1] Bodjona, B.M. Sabi, K. Tcheguèni, S. Bafai, D.D. Koledzi, E. Koriko, M. Tchangbedji, G. (2018a). Analysis of GHG emission reduction options for the Waste sector by 2035 in Togo on the basis of trend data from the time series 1995-2015. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **8**(1): 001-012. DOI: [10.24214/jcbps.D.8.1.00112](https://doi.org/10.24214/jcbps.D.8.1.00112).
- [2] Bodjona, B.M. Kili, A.K. Tcheguèni, S. Tchangbedji, G. et Baba, G. (2010). Elaboration, caractérisation et analyses physico-chimiques des composts obtenus à partir des déchets urbains et ménagers. *Bulletin d'Information de la SOACHIM* **007**; 25 -32.
- [3] Bodjona, B.M. Kili, A.K. Tcheguèni, S. Kennou, B. Tchangbedji, G. et El Meray, M. (2012). Evaluation de la quantité des métaux lourds dans la décharge d'Agoè (Lomé-Togo) : cas du plomb, cadmium, cuivre, nickel et zinc. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **6**(3): 1368-1380. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v6i3.38>.
- [4] Sbaa, M. Chergui, H. Melhaoui, M. et Bouali, A. (2001). Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda. Actes inst. Agron. Vet. (Maroc), Vol. 21 (2): 109-119.
- [5] Koledzi, K.E. Baba, G. Tchangbedji, G. Agbeko, K. Matejka, G. Feuillade, G. Bowen, J. (2011). Experimental study of urban waste composting and evaluation of its agricultural valorization in Lomé (Togo). *Asian Journal of applied Sciences*, **4**(4): 378-391. DOI: [10.3923/ajaps.2011.378.391](https://doi.org/10.3923/ajaps.2011.378.391).
- [6] Kondoh, E. Koledzi, K.E. Bodjona, B.M. Kili, A.K. Tchangbedji, G. (2021). Survey and Quantification of Household Waste in Tsévié City, Togo. *Asian Journal of Chemistry*, Vol. **33**(4): 802-806. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.23024>.
- [7] Aina, M.P. (2006). Expertises des centres d'enfouissement des déchets urbains dans les PED : contributions à l'élaboration d'un guide méthodologique et à sa validation expérimentale sur sites. Thèse de doctorat N°46, Université de Limoges.
- [8] Kondoh, E. Bodjona, B.M. Aziabile, E. Tcheguèni, S. Kili, A.K. et Tchangbedji, G. (2019). Etat des lieux de la gestion des déchets dans le Grand Lomé. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **13**(4): 2200-2209. DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v13i4.25>

- [9] Koledzi, K.E. Agbebavi, J. Baba, G. Koffi, D. Matejka, G. (2014). Gestion des déchets dans les villes en développement : transfert, adaptation de schéma et sources de financement. *Revue Déchets Sciences et Techniques* - N°68. 31-39. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03160585>
- [10] Thomas, D. Mostafa, B. Bruno, B. Tikou, B et Mamert, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Revue en sciences de l'environnement*, Vol.7 N°2, 1-11.
- [11] Bodjona, B.M. Tchegueni, S. Bafai, D.D. El Meray, M. Zamama, M. (2018b). Extraction chimique des métaux lourds des argiles de la décharge finale d'Agoè-Nyivé au Togo. *Déchets Sciences et Techniques* - N°78, 29-41. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.3869>.
- [12] Tumuhairwe, J.B. Tenywa, J.S. Otabbong, E. et Ledin, S. (2009). Comparison of four lowtechnology composting methods for market crop wastes. *Waste Management* 29 (2009) 2274–2281.
- [13] Mathieu, C. et François, A. (2003). Analyse chimique des sols, Méthodes choisies, TEC&DOC.
- [14] Kelly, E.J. Novak, J.T. Shearer, B.D et Prillaman N. (2002). Effects Of Enhancement Techniques on The Biological Stabilization of Municipal Solid Waste and the Impact of Plastic on Measurements to Determine Waste Stability.
- [15] Tchobanoglous, G. Theisen, H. et Vigil Samuel, A. (1993). *Integrated Solid Waste Management, Engineering Principles and Management Issues* ; McGraw-Hill International Editions; Civil Engineering Services; 978 pages.
- [16] Aloueimine, S.O. (2006). « Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision ».Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
- [17] Bodjona, B.M. Ramesh Babu, B. Tchegueni, S. (2017). Evaluation of heavy metals in the soils of Karaikudi Town in India. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxic.* Vol. 9(2), 8-19. DOI:10.5897/JECE2017.0404.
- [18] Ure, A.M. Quevauviller, P. Muntau, H. et Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of a improvement and harmonization of extraction techniques under auspices of the BCR of the commission of European communities. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, v. 51, p. 135-152.
- [19] Citeau, L. (2004). «Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)».Thèse de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, 236 p.
- [20] Lions, J. (2004). Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation, *Thèse de doctorat*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.
- [21] Alloway, B.J., (1995). Heavy metals in soils. *Blackie academic, professional*, London, Second edition.
- [22] Duchaufour, P. (1995). *Pédologie, sol, végétation, environnement*. (4ième édition). Abrégés., Paris ., ed :Masson., 324p
- [23] Juste, C. et Solda P. (1988). Influence de l'addition de différentes manières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendés par les boues de station d'épuration. *Agronomie*, 8, pp. 897-904.
- [24] García, M.A. Chimenos, J.M. Fernández, A.I. Miralles, L. Segarra, M. et Espeill, F. (2004). Low-grade MgO used stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere*, 56, 481-491.
- [25] Blanchard, C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, *Thèse de doctorat*, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.
- [26] Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental pollution*, 131, 495-504.
- [27] Chakravarty, S., Dureja, V., Bhattacharjee, G., Maity, S., Bhattacharjee, S., (2002). Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water research*, 36, 625-632.
- [28] Soumaré, M. Tack, F.M.G. et Verloo, M.G. (2003). "Effects of a municipal solid waste compost and mineral fertilization on plant growth in two tropical agricultural soils of Mali." *Bioresource Technology* 86: 15-20.
- [29] Deneux-Mustin, S. Roussel-Debet, S. Mustin, C. Henner, P. Munier-Lamy, C. Colle, C. Berthelin, J. Garnier-Laplace, J. et Leyval, C. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Paris.
- [30] Ellass, K. Laachach, A. et Azzi, M. (2003). Etude de la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols agricoles irrigués par des eaux pollués. *Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*. N°32, pp. 1- 6.
- [31] Ayari, F. (1995). Métaux lourds dans les composts urbains: Analyse par spectrométrie d'absorption atomique et mise au point d'un protocole d'extractions séquentielles. DEA, FST. Univ. Tunis II. 71p.
- [32] He, Q.B. et Singh, B.R. (1993). Effect of organic matter on the distribution, extractibility and uptake of cadmium in soils. *J. Soil Sci.* 44, 4, pp.641-650.
- Hartley, W. Edwards, R. et Lepp, N.W. (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental pollution*, 131, 495-504.

- [33] Xian, X. (1989). Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and soil* 113, pp.257-264.
- [34] Bouchakor, F. (1999). Essai d'amendement d'un sol par différents composts d'ordures ménagères et suivi du niveau de contamination par les éléments traces métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Tunis II.
- [35] Lebourg, A. Sterkman, T. Ciesielski, H. et Proix, N. (1996). Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie* 16. INRA. pp. 201-215.
- [36] Zhu, B. et Alva, A.K. (1993). Distribution of trace metals in some sandy soils under Citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 2, pp. 350-355.
- [37] Prudent, P. (1993). Origine et spéciation des métaux en traces dans les déchets ménagers, leur évolution au cours du compostage et de la valorisation agricole. Thèse de Chimie de l'environnement et Santé de l'Université de Provence Aix-Marseille I, 218p.
- [38] Brümmer, G.W. Gerth, J. et Herms, U. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr Bodenk.*, 149, 382-398.
- [39] Gabteni, N. (1986). Géochimie analytique et expérimentale des éléments traces dans les sols. Application aux sols calcaires de Tunisie du Nord. Thèse Doc. Spec. FST, Univ. Tunis II. 136p.
- [40] Kabata-Pendias, A. et Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, BocaRaton, London, New-York, Washington D.C.

# Modélisation de l'élimination de la DCO d'une eau usée d'abattoir par électrocoagulation à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponses

Kouakou Eric ADOU<sup>1\*</sup>, Bi Gouessé Henri BRITON<sup>1</sup>, Adjoumani Rodrigue KOUAKOU<sup>2</sup>, Kopoin ADOUBY<sup>1</sup>, Patrick DROGUI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Groupe Procédés et Environnement, Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN); Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, UFR-SFA, Université Nangui-Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*

<sup>3</sup> *Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City, Canada*

## Résumé :

La modélisation se présenterait comme outil efficace pour une meilleure prédiction du traitement des eaux usées. Cependant, la modélisation du traitement des eaux usées d'abattoir par électrocoagulation peut être difficile à réaliser en raison de nombreux mécanismes mis en jeu tels que la coagulation, la floculation, l'adsorption et la précipitation. Afin de trouver une approche simple pour la modélisation et l'optimisation de l'électrocoagulation, la méthodologie de surface de réponse (MSR) a été utilisée. Pour ce faire, un plan factoriel complet (PF) a d'abord été utilisé pour observer l'effet des paramètres expérimentaux (vitesse d'agitation, pH, temps et intensité du courant) sur l'élimination de la DCO et la consommation d'énergie lors du traitement d'une eau usée d'abattoir. Un plan composite central (PCC) a permis d'optimiser l'élimination de la DCO et la consommation d'énergie. L'application des conditions optimales obtenues (vitesse d'agitation = 871 tr/min, pH = 6,83 ; temps de traitement = 80 min et intensité de courant = 1,85 A) a donné un abattement de  $84 \pm 1,08\%$  de DCO ;  $93,86 \pm 0,91\%$  de DBO ;  $97,80 \pm 0,86\%$  de turbidité et  $99,62 \pm 0,12\%$  de  $\text{PO}_4^{3-}$  et une consommation d'énergie de  $9 \text{ kWh.m}^{-3}$ . Ces résultats révèlent donc que MSR est un outil efficace pour la modélisation et l'optimisation de l'électrocoagulation.

Mots clés : Eau usée d'abattoir, surfaces de réponses, électrocoagulation.

## Modelling COD Removal from Slaughterhouse Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology

### Abstract :

Modeling would present itself as an effective tool for better prediction of wastewater treatment. However, modeling of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation can be difficult to achieve due to many mechanisms involved such as coagulation, flocculation, adsorption and precipitation. In order to find a simple approach for modeling and optimization of electrocoagulation, the surface response methodology (SRM) was used. For this purpose, a full factorial design (FP) was first used to observe the effect of experimental parameters (agitation speed, pH, time and current intensity) on COD removal and energy consumption during the treatment of a slaughterhouse wastewater. A central composite design (CCD) was used to optimize COD removal and energy consumption. The application of the optimal conditions obtained (agitation speed = 871 rpm, pH = 6.83; treatment time = 80 min and current intensity = 1.85 A) resulted in a removal of  $84 \pm 1.08\%$  of COD ;  $93.86 \pm 0.91\%$  of BOD ;  $97.80 \pm 0.86\%$  of turbidity and  $99.62 \pm 0.12\%$  of  $\text{PO}_4^{3-}$  and an energy consumption of  $9 \text{ kWh.m}^{-3}$ . These results therefore reveal that MSR is an effective tool for modeling and optimizing electrocoagulation.

Keywords: Slaughterhouse Wastewater, Response Surface Methodology, Electrocoagulation

## 1. Introduction

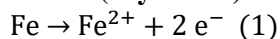
Les industries agroalimentaires (abattoirs) sont reconnues pour produire de grands volumes d'eaux usées provenant des unités d'abattage des animaux, de production et de nettoyage des installations [1]. Les eaux usées d'abattoirs contiennent de fortes charges en composés organiques biodégradables, en azote, en phosphore [2]. Elles contiennent également des huiles et graisses, des matières colloïdales, du sang

et de la cellulose [3] ; ainsi que des résidus d'antibiotiques, de vaccins et d'une charge élevée en micro-organismes pathogènes. De ce fait, leur déversement sans traitement adéquat dans l'environnement peut réduire le niveau d'oxygène dissous des cours d'eau, causer l'eutrophisation des milieux aquatiques, affecter négativement la vie biologique et la santé humaine [4].

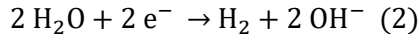
Pour réduire la charge polluante de ces eaux, plusieurs méthodes de traitement existent. Il y a les méthodes physico-chimiques, électrochimiques et biologiques. Cependant, malgré la forte réduction de la matière organique par les méthodes biologiques, celles-ci nécessitent un temps de traitement long et donnent de faibles rendements d'élimination des nutriments (N et P). Parmi les méthodes physico-chimiques, la coagulation floculation reste limitée par une forte utilisation de réactifs chimiques, ce qui aboutit à un coût de traitement élevé. Enfin, l'application avec succès des méthodes électrochimiques telles que l'électro-flottation, l'électro-oxydation et l'électrocoagulation a été observée lors du traitement des eaux usées d'abattoir [5].

L'électrocoagulation est une méthode de traitement intéressante parce qu'elle est simple d'utilisation, n'entraîne pas de pollution secondaire des eaux traitées et possède une bonne efficacité épuratoire [6]. Elle se décrit comme la version électrochimique de la coagulation-floculation chimique car elle utilise les mêmes principes [7]. Pendant le déroulement de l'électrocoagulation, le passage du courant électrique à travers les anodes génère des cations métalliques par oxydation (équation (1)), des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) et du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) par réduction de l'eau à la cathode (équation (2)). Dans le milieu réactionnel, les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) réagissent avec les cations métalliques pour former des hydroxydes métalliques (équations (3)-(5)). Ces derniers participent à l'élimination des polluants par (i) précipitation, (ii) adsorption et (iii) coprécipitation.

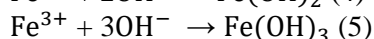
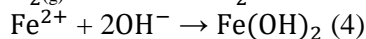
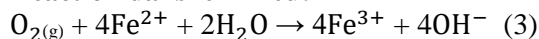
**Anode (oxydation):**



**Cathode (Réduction) :**



**Reaction dans le milieu:**



Par ailleurs, au cours de l'électrocoagulation, de nombreuses réactions chimiques (complexation) et physique (électroflottation, attraction électrostatique) se produisent simultanément [8]. Dans ces conditions, la modélisation de l'électrocoagulation par la méthode classique peut être biaisée [5]. En effet, la méthode classique consiste à fixer un paramètre opératoire et à faire varier les autres. Ainsi, cette méthode ne prend pas en compte les interactions entre les paramètres expérimentaux, ce qui aboutit à une modélisation approximative des réponses étudiées. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) peut être donc utilisée pour surmonter ce problème. En effet, elle cartographie la surface de réponse, et optimise les modèles statistiques par des algorithmes spécifiques tels que la fonction de désirabilité [9]. Par ailleurs, cette méthode a été utilisée avec succès pour la modélisation et le traitement des eaux usées par électrocoagulation [10,11]. Cependant, il n'existe peu de travaux portant sur le traitement des eaux usées d'abattoir par la RSM. Ainsi, l'objectif principal de cette étude est de traiter les eaux usées d'abattoir par électrocoagulation en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses. Il s'agira de (a) modéliser et optimiser l'élimination de la DCO et de l'énergie consommée et (b) évaluer la performance épuratoire de l'électrocoagulation sur les eaux usées d'abattoir.



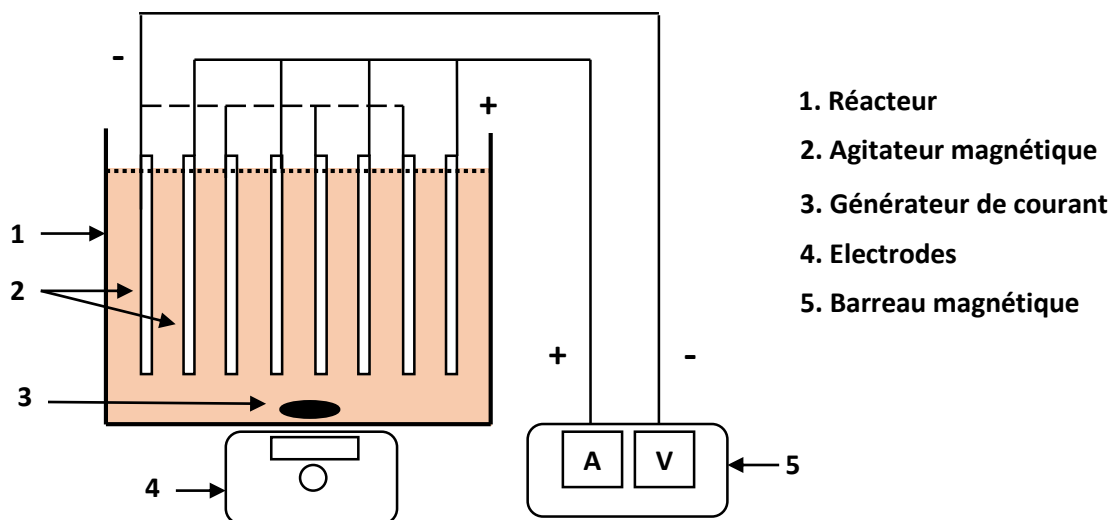
## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Eau usée d'abattoir

L'eau usée a été prélevée à l'abattoir de bovins de la ville de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire). L'eau usée d'abattoir a préalablement été filtrée à l'aide d'un filtre de diamètre 2 mm afin d'éliminer les morceaux de chair et les caillots de sang. Ensuite, elle a été caractérisée puis conservée à 4°C avant traitement.

### 2.2. Traitement par électrocoagulation

Le traitement par électrocoagulation a été effectué dans un réacteur batch de 1,8 L (Figure 1). Les électrodes en Fe (anode et cathode) ayant une surface de 110 cm<sup>2</sup> chacune ont été utilisées. L'agitation de l'eau usée à l'intérieur du réacteur a été réalisée à l'aide d'un barreau aimanté. Pour tous les essais, un volume de 1,7 L d'eau usée a été utilisé. Le courant électrique est fourni par un générateur de courant continu (elc AL781D France) ayant une intensité et de tension maximales de 5 A et 60 V. Lors du traitement, l'intensité de courant et la durée de traitement ont été maintenues constantes. Après traitement, l'eau traitée est laissée à décantation pendant 2h puis le surnageant est recueilli puis caractérisée.



**FIGURE 1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ELECTROCOAGULATION**

### 2.3. Méthodologie des plans d'expérience (MSR)

MSR développe un modèle statistique qui décrit un phénomène complexe en réalisant un nombre minimal d'expériences [12]. La RSM étudie l'effet des interactions des paramètres mis en jeu en les faisant varier simultanément. Dans cette étude, un plan factoriel complet (PF) a d'abord été utilisé pour évaluer les effets des principaux facteurs et leurs interactions sur l'élimination de la DCO et l'énergie consommée (essais 1 à 16). Ensuite, un plan composite central (CCD) a permis d'optimiser le traitement (essais 17 à 31). Les variables étudiées sont la vitesse d'agitation ( $X_1$ ), le pH ( $X_2$ ), la durée de traitement ( $X_3$ ) et l'intensité du courant ( $X_4$ ) (Tableau 1). La matrice, le domaine expérimental et les réponses sont présentées par le Tableau 2. Les variables et leurs limites de variation ont préalablement été déterminées par des tests exploratoires. Le logiciel NEMROD-W (Version 9901 Française, LPRAI-Marseille Inc., France) a été utilisé pour le calcul des coefficients des modèles et pour la modélisation. Enfin, l'ANOVA a permis de déterminer les effets significatifs des variables et de déduire la robustesse des modèles.

Les modèles de PF et de CCD sont donnés par les équations (6) et (7) :

$$Y(\%) = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \varepsilon; i \neq j \quad (6)$$

Où  $X_i$  et  $X_j$ , les variables codées (-1 ou +1) :  $b_0$  la moyenne des réponses obtenues,  $b_i$  l'effet principal du facteur  $i$  pour la réponse  $Y$ ,  $b_{ij}$  l'effet d'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$  pour la réponse et représente l'erreur sur la réponse.

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 + \varepsilon; i \neq j \quad (7)$$

Where,  $Y$ ,  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$ ,  $b_{ij}$ ,  $X_i$  and  $X_j$  represent the predicted response, the constant coefficient, the linear coefficient, the interaction coefficient, the quadratic coefficient and the coded values of the Factors, respectively.

**TABLEAU 1 : DOMAINES EXPERIMENTAUX**

Codes des variables (Xi)	Facteurs (Ui)	Domaine expérimental				
		$\alpha_{\min} = -2.00$	-1	$X_0$	+1	$\alpha_{\max} = +2.00$
X <sub>1</sub>	Vitesse d'agitation	700	800	900	1000	1100
X <sub>2</sub>	pH	3	4	5	6	7
X <sub>3</sub>	Durée de traitement	60	75	90	105	120
X <sub>4</sub>	Intensité de courant	1	1,375	1,75	2,125	2,5

**TABLEAU 2 : MATRICE COMPOSITE**

N° Exp	Matrice d'expérimentation				Plan d'expérimentation				Réponses	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	U <sub>1</sub> : Vitesse d'agitation	U <sub>2</sub> : pH	U <sub>3</sub> : Durée de traitement	U <sub>4</sub> : Intensité de courant	COD Taux d'abattement : Y <sub>1</sub> (%)	Energie consommée : Y <sub>2</sub> (kW.h.m <sup>-3</sup> )
1	-1	-1	-1	-1	800	4.00	75	1.375	54.65	3.14
2	1	-1	-1	-1	1000	4.00	75	1.375	39.23	3.14
3	-1	1	-1	-1	800	6.00	75	1.375	71.00	4.05
4	1	1	-1	-1	1000	6.00	75	1.375	66.22	3.95
5	-1	-1	1	-1	800	4.00	105	1.375	82.60	4.89
6	1	-1	1	-1	1000	4.00	105	1.375	79.77	4.04
7	-1	1	1	-1	800	6.00	105	1.375	89.30	6.23
8	1	1	1	-1	1000	6.00	105	1.375	75.43	7.08
9	-1	-1	-1	1	800	4.00	75	2.125	66.66	5.79
10	1	-1	-1	1	1000	4.00	75	2.125	56.54	6.25
11	-1	1	-1	1	800	6.00	75	2.125	76.38	7.90

12	1	1	-1	1	1000	6.00	75	2.125	76.53	7.74
13	-1	-1	1	1	800	4.00	105	2.125	92.86	9.85
14	1	-1	1	1	1000	4.00	105	2.125	80.67	8.75
15	-1	1	1	1	800	6.00	105	2.125	83.18	15.09
16	1	1	1	1	1000	6.00	105	2.125	79.82	14.77
17	-2	0	0	0	700	5.00	90	1.750	80.24	4.01
18	2	0	0	0	1100	5.00	90	1.750	77.51	6.65
19	0	-2	0	0	900	3.00	90	1.750	82.36	5.95
20	0	2	0	0	900	7.00	90	1.750	79.57	8.89
21	0	0	-2	0	900	5.00	60	1.750	57.64	3.50
22	0	0	2	0	900	5.00	120	1.750	88.76	8.45
23	0	0	0	-2	900	5.00	90	1.000	67.62	2.39
24	0	0	0	2	900	5.00	90	2.500	86.30	7.95
25	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	82.20	6.80
26	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	79.62	3.86
27	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	75.66	5.79
28	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	73.13	4.79
29	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	80.08	9.12
30	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	84.18	8.57
31	0	0	0	0	900	5.00	90	1.750	84.31	5.79

## 2.4. Analytical

Le pH, DCO, DBO<sub>5</sub> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de chaque échantillon ont été déterminés selon les méthodes décrites par [13].

L'abattement de la DCO et l'énergie consommée ont été calculés respectivement à partir des équation (8) et (9) suivantes :

$$\text{DCO (\%)} = \frac{(\text{DCO initiale} - \text{DCO résiduelle})}{\text{DCO initiale}} * 100 \quad (8)$$

$$E = \frac{U * I * t}{V} \quad (9)$$

Avec  $E$  l'énergie consommée (kWh.m<sup>-3</sup>),  $U$  la tension de courant (V),  $I$  l'intensité de courant (A),  $t$  la durée de traitement (h) et  $V$  le volume traité (m<sup>3</sup>).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Caractéristiques des eaux usées d'abattoir

L'eau usée d'abattoir se caractérise par une forte matière organique avec une DBO de 5700 mgO<sub>2</sub>/L et une DCO de 6594 mgO<sub>2</sub>/L de DCO. Cette eau usée contient également en forte teneur en MES (3600 mg/L), en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (55 mg/L) et une turbidité élevée (726 NTU) comme le montre le Tableau 3. En outre, elle possède une forte conductivité (2242 µS/cm) favorable au traitement par électrocoagulation. En effet, une conductivité élevée augmente les performances de l'électrocoagulation en baissant la résistance ohmique des eaux usées. Enfin, les caractéristiques de cette eau usée, largement supérieurs à la réglementation ivoirienne, montrent que son traitement est indispensable.

**TABLEAU 3 : PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX  
USEES D'ABATTOIR**

Paramètres	Valeurs	Standards*
pH	6,88	5,5 - 9,5
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2242	200 - 1000
Turbidité (NTU)	726	-
DCO (mg/L)	6594	< 300 mg/L
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	5700	< 100 mg/L
Orthophosphate (mg/L)	55	15
MES (mg/L)	3600	30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	135	-

\* Réglementation ivoirienne sur la qualité des eaux à rejeter dans le milieu naturel

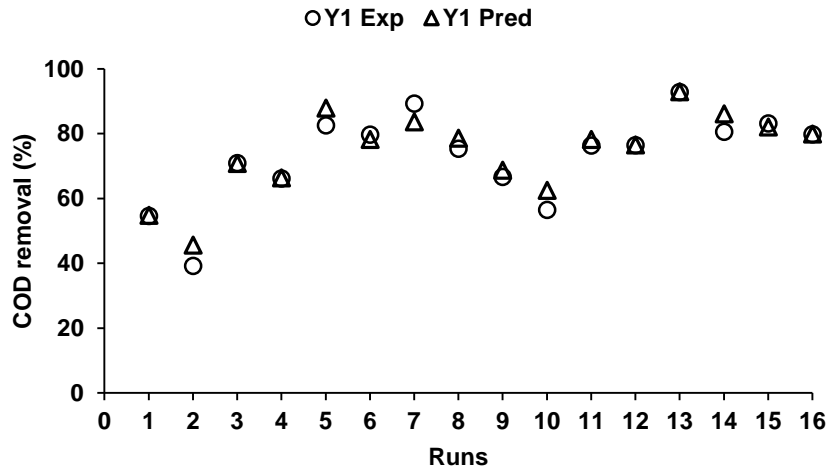
### 3.2. Effets des paramètres expérimentaux sur l'abattement de la DCO et la consommation en énergie

Le tableau 4 présente l'ANOVA des paramètres de régression de PF.

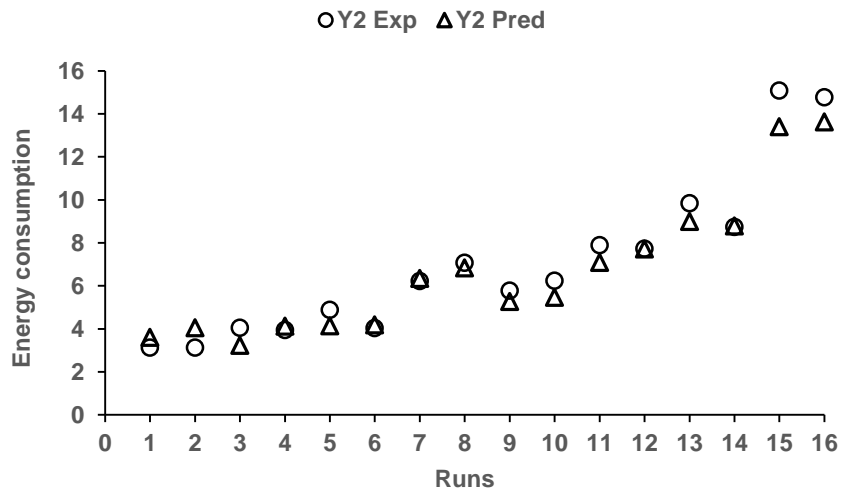
La probabilité  $\text{Pr} < 5\%$  indique que le modèle est significatif pour l'élimination de la DCO. De plus, les coefficients  $R^2 = 0.969$  et  $R^2_{\text{adj}} = 0.908$  montrent que l'ajustement du modèle est bon. En effet, selon [14], l'ajustement du modèle est bon lorsque  $R^2 > 0.80$ . Par ailleurs, la valeur de  $R^2 = 0.969$  montre que seulement 3.1% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle empirique.

L'ANOVA du modèle de l'énergie consommée montre que le modèle est significatif ( $\text{Pr} < 0.1\%$ ). En effet, un modèle est considéré comme significatif si sa probabilité est inférieure à 5%. La valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.987$  ;  $R^2_{\text{adj}} = 0.962$ ) indique que seulement 1.3% de la variation totale n'est pas prise en compte par le modèle.

La comparaison des valeurs réelles (valeurs expérimentales) et des valeurs prédites par le modèle est présentée par les Figures 2 et 3. Celles-ci montrent que les valeurs théoriques et expérimentales sont très proches les unes des autres pour l'élimination de la DCO et pour l'énergie consommée. Cette proximité traduit ainsi la robustesse des modèles statistiques obtenus.



**FIGURE 2 : COMPARAISON DES VALEURS DE L'ELIMINATION DE LA DCO CALCULEES ET PREDITES PAR LE MODELE**



**FIGURE 3 : COMPARAISON DE L'ENERGIE CONSOMMEE CALCULEES ET PREDITES PAR LE MODELE**

**TABLEAU 4 : RESULTATS DE L'ANALYSE DE VARIANCE DE LA SURFACE DE REPONSE DU MODELE QUADRATIQUE DE L'ELIMINATION DE LA DCO ET DE LA CONSOMMATION EN ENERGIE**

Source	Dégré de liberté	Carré moyen	F-value	Pr > F
COD removal : Y1				
Modèle	10	$2.78663 \times 10^2$	15.8395	0.352 **

Résidus	5	$1.75929 \times 10^1$		
Total	15			
Consommation en énergie : Y2				
Modèle	10	19.9431	39.1176	0.0405 ***
Résidus	5	0.5098		
Total	15			

\*\* < 1% ; \*\*\* < 0.1%

$R^2 = 0.874$ ;  $R^2_{adj} = 0.763$  pour l'élimination de la DCO

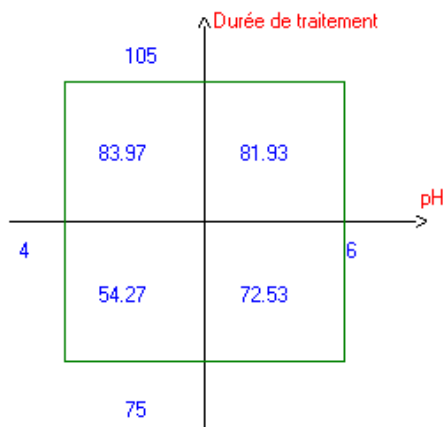
$R^2 = 0.841$ ;  $R^2_{adj} = 0.702$  pour l'énergie consommée

Les fonctions du premier ordre (Equations (10) et (11)) indiquent la relation entre les variables indépendantes et les réponses.

$$Y_1 (\%) = 73.177 - 3.901 X_1 + 4.055 X_2 + 9.776 X_3 + 3.402 X_4 + 1.169 X_1 X_2 - 0.130 X_1 X_3 + 0.711 X_1 X_4 - 5.076 X_2 X_3 - 1.658 X_2 X_4 - 2.224 X_3 X_4 \quad (10)$$

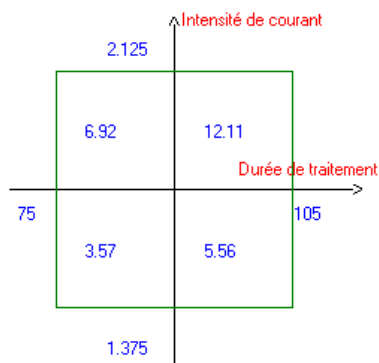
$$Y_2 (\text{kW.h.m}^{-3}) = 7.041 - 0.076 X_1 + 1.310 X_2 + 1.796 X_3 + 2.476 X_4 + 0.110 X_1 X_2 - 0.101 X_1 X_3 - 0.064 X_1 X_4 + 0.645 X_2 X_3 + 0.547 X_2 X_4 + 0.801 X_3 X_4 \quad (11)$$

L'équation (10) montre que l'élimination de la DCO est fortement influencée par la durée de traitement ( $b_3=9.776$ ). La valeur positive de  $b_3$  montre qu'en augmentant la durée de traitement, l'élimination de la DCO est meilleure. Lorsque la durée de traitement passe de 75 à 105 min, le taux d'élimination de la DCO s'améliore en moyenne de  $2 \times 9.776$  soit 19.55%. Le pH est le deuxième facteur le plus important avec un effet positif ( $b_2 = 4.055$ ). Le pourcentage d'élimination de la DCO augmente en moyenne de 8.10% lorsque le pH passe de 4 à 6. Le troisième facteur le plus important est la vitesse d'agitation avec un effet négatif ( $b_1 = -3.901$ ). La valeur négative du coefficient montre la hausse de la vitesse d'agitation de 800 à 1000 tr/min réduit en moyenne de 7.80% le taux d'élimination de la DCO. Le dernier paramètre qui influence la réponse étudiée est l'intensité de courant. Sa valeur ( $b_4 = 3.402$ ) signifie que la hausse de l'intensité de courant favorise l'élimination de la DCO. Le taux moyen d'élimination de la DCO augmente de 6.80% lorsque l'intensité de courant passe de 1.375 à 2.125 A. L'interaction  $X_2 X_3$  (pH et durée de traitement) présentée par la figure 4, est l'interaction la plus significative avec  $b_{23} = -5.076$ . Le côté gauche de la figure 4 montre l'évolution de l'abattement de la DCO à pH = 4 tandis que sur le côté droit, l'élimination de la DCO à pH = 6 est observée. La valeur de 83.97% est obtenue pour une durée de traitement de 105 min et pour un pH = 4. La valeur négative de l'interaction  $b_{23}$  montre que l'augmentation simultanée du pH et de la durée de traitement entraîne une baisse de 10.15 % de l'élimination de la DCO.



**FIGURE 4 : INTERACTION B<sub>23</sub> ENTRE LE pH ET LE TEMPS DE TRAITEMENT (MIN) POUR L'ÉLIMINATION DE LA DCO**

L'équation (12) montre que la consommation en énergie est liée à l'intensité de courant ( $b_4=2.476$ ) et à la durée de traitement ( $b_3 = 1.796$ ). Les valeurs positives de  $b_3$  et  $b_4$  prouvent que la hausse durée de traitement et de l'intensité de courant entraîne l'augmentation de l'énergie consommée. Au niveau des interactions,  $X_3X_4$  (durée de traitement et intensité de courant) représente l'interaction la plus significative avec un effet négatif ( $b_{34} = 0.801$ ). La figure 5 présente l'effet de l'interaction  $X_3X_4$  sur la consommation en énergie. On observe que lorsque la durée de traitement et l'intensité de courant augmentent simultanément, l'énergie consommée croît fortement.



**FIGURE 5 : INTERACTION B<sub>34</sub> ENTRE LA DENSITE DE COURANT ET LE TEMPS DE TRAITEMENT (MIN) POUR LA CONSOMMATION EN ENERGIE ELECTRIQUE**

La méthodologie des PF a permis de ressortir les facteurs qui ont un effet significatif sur l'élimination de la DCO et de l'énergie consommée. Cependant, cette méthodologie ne permet pas l'optimisation du traitement. Par conséquent, l'optimisation du traitement est abordée au point 3.3.

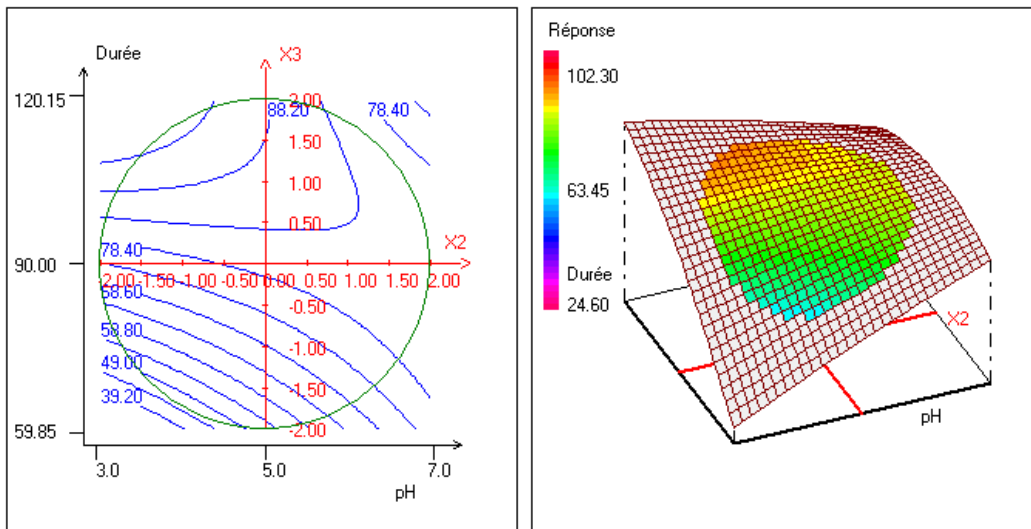
### 3.3. Optimisation de l'élimination de la DCO et de la consommation en énergie électrique

Les équations (12) et (13) indiquent la relation entre les variables indépendantes et les réponses.

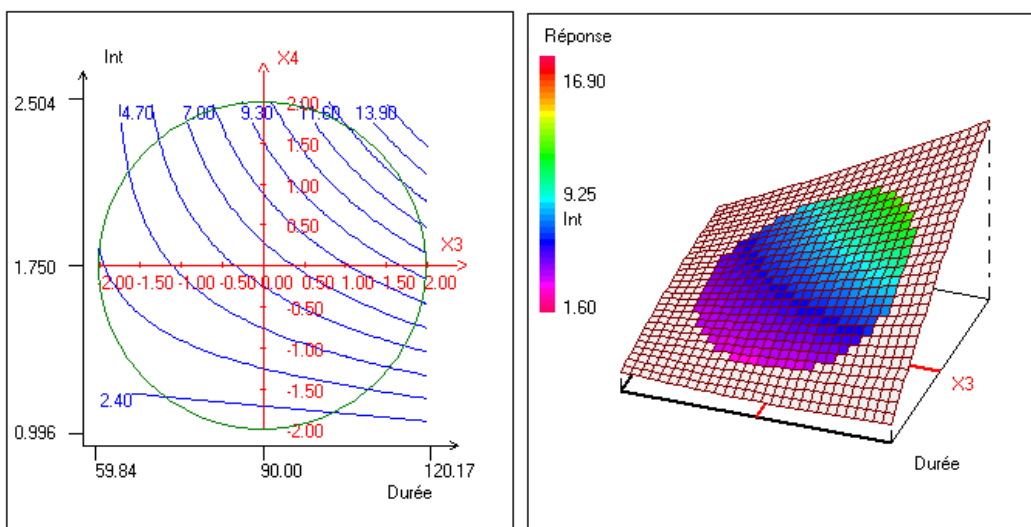
$$Y_1 (\%) = 79.753 - 2.828 X_1 + 2.471 X_2 + 9.111 X_3 + 3.825 X_4 + 1.169 X_1 X_2 - 0.130 X_1 X_3 + 0.711 X_1 X_4 - 5.076 X_2 X_3 - 1.658 X_2 X_4 - 2.224 X_3 X_4 - 0.940 X_1^2 - 0.417 X_2^2 - 2.359 X_3^2 - 1.419 X_4^2 \quad (12)$$

$$Y_2 \text{ (kW.h.m}^{-3}\text{)} = 6.389 + 0.169 X_1 + 1.118 X_2 + 1.610 X_3 + 2.114 X_4 + 0.110 X_1 X_2 - 0.101 X_1 X_3 - 0.064 X_1 X_4 + 0.645 X_2 X_3 + 0.547 X_2 X_4 + 0.801 X_3 X_4 - 0.087 X_1^2 + 0.436 X_2^2 + 0.075 X_3^2 - 0.127 X_4^2 \quad (13)$$

Ces équations montrent que les facteurs qui influencent fortement l'élimination de la DCO sont respectivement la durée de traitement ( $b_3 = 9.111$ ) et l'intensité de courant ( $b_4 = 3.825$ ). La vitesse d'agitation ( $b_1 = -2.828$ ) et le pH ( $b_2 = 2.471$ ) ont également un effet significatif sur l'élimination de la DCO. L'interaction  $X_2 X_3$  (pH et durée de traitement) qui est la plus significative est illustrée par la figure 6. Lorsque le pH et la durée de traitement sont maintenues à des valeurs au-dessus 5 et 90 min, une baisse de l'abattement de la DCO est observée. La Figure 7 qui présente l'interaction entre la durée de traitement et l'intensité de courant montre que lorsque la durée de traitement et l'intensité de courant augmentent, cela entraîne une hausse importante de la consommation d'énergie électrique.



**FIGURE 6 : CONTOUR PLOTS POUR L'ELIMINATION DE LA DCO**



**FIGURE 7 : CONTOUR PLOTS POUR LA CONSOMMATION EN ENERGIE ELECTRIQUE**

L'intensité de courant et la durée de traitement sont des facteurs très importants pour l'électrocoagulation. En effet, ces facteurs régissent la quantité de coagulant généré. Ainsi, la masse de



coagulant produit est proportionnelle à l'intensité de courant et à la durée du traitement [15]. Les coagulants de fer générés ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), en présence d'ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ), se transforment en hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui favorisent l'élimination de la DCO par les phénomènes de neutralisation et de floculation des particules colloïdales, de coprécipitation et de complexation ou attraction électrostatique [16]. Par ailleurs, l'intensité de courant détermine la quantité de  $\text{H}_2$  régie par la loi de Faraday [17]. Les bulles de  $\text{H}_2$  entraînent l'élimination des polluants par flottation due à l'adsorption des polluants sur la surface des bulles de  $\text{H}_2$  [18]. Cependant, des intensités de courant élevées peuvent affecter négativement l'élimination de la DCO. En effet, une surdose de coagulants peut inverser la charge des particules colloïdales et les redisperser dans le milieu conduisant ainsi à une baisse de l'abattement de la DCO. L'amélioration de l'abattement de la DCO avec l'augmentation du pH (de 4 à 7) se justifie par la nature des coagulants générés. A pH neutre, les espèces prédominantes de fer sont  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui sont reconnus pour un meilleur abattement de la DCO [19]. Au niveau de la vitesse d'agitation, une augmentation de sa valeur est préjudiciable pour la performance de l'électrocoagulation ; car une vitesse d'agitation très élevée empêche la formation de floccs réduisant par conséquent l'élimination des polluants par adsorption et par coprécipitation.

L'optimisation par le plan central PCC s'est faite en maximisant l'élimination de la DCO et en minimisant la consommation en énergie électrique. Pour ce faire, la fonction désirabilité du logiciel Nemrod a été utilisée. Pour maximiser l'élimination de la DCO et minimiser l'énergie consommée, des facteurs de pondération respectifs de 5/5 (élevé) et 3/5 (bas) ont été utilisés. La désirabilité est une valeur qui varie de 0 à 100%. Elle donne une information sur l'adéquation entre la solution et les critères imposés. Si la valeur est proche de 100%, cela signifie que la solution est très proche de la réponse souhaitée. A l'inverse, si la désirabilité est proche de zéro, cela signifie qu'il est très difficile d'atteindre la réponse souhaitée [20].

Les résultats de l'optimisation sont illustrés par le tableau 5. La valeur de la fonction de désirabilité est de 97,21%. Cela montre que les résultats prédits par le modèle sont très proches des résultats souhaités. Pour confirmer la validité des résultats prédits, les conditions optimales ont été utilisées en triplicata pour le traitement des eaux usées d'abattoir. Les résultats du traitement sont consignés dans le tableau 6. Le taux d'abattement de la DCO ( $84 \pm 1.08\%$ ) est supérieur à la réponse prédite par le logiciel (82,49%), tandis que l'énergie consommée est de 9 kWh  $\text{m}^{-3}$  contre une valeur de 8,61 prédite par le modèle.

**TABLEAU 5 : CONDITIONS OPTIMALES PAR ELECTROCOAGULATION**

Facteurs				Poids		Réponses		Désirabilité (%)
Vitesse agitation (tours.min <sup>-1</sup> )	pH	Durée traitement (min)	Intensité de courant (A)	Abattement DCO (%)	Energie consommée (KWh.m <sup>-3</sup> )	Abattement DCO (%)	Energie consommée (KWh.m <sup>-3</sup> )	
871	6,83	80	1,85	1	1	82,49	8,61	97,21

**TABLEAU 6 : RESULTATS DE L'APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES SUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES D'ABATTOIR**

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Abattement (%)
pH	6,88 ± 0.01	8,71 ± 0.02	-
Conductivité (µS/cm)	2025 ± 53	2242 ± 84	-

Turbidité (NTU)	726 ± 21	16 ± 0.2	97,80 ± 0.86
DCO (mg/L)	6594 ± 330	1055 ± 46	84 ± 1.08
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	5700 ± 150	350 ± 25	93,86 ± 0.91
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	55 ± 02	0.21 ± 0.06	99.62 ± 0.12
MES (mg/L)	3600 ± 500	11 ± 05	99.69 ± 0.20

La turbidité des eaux traitées a considérablement baissé après traitement. Elle est passée de 726 NTU avant traitement à 16 NTU après traitement correspondant à un abattement de 97,80 ± 0.86%. La concentration de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a fortement chuté avec un abattement de 99.62 ± 0.12%. Des abattements respectifs de 93,86 ± 0.91% et de 99.69 ± 0.20% ont été obtenus pour la DBO<sub>5</sub> et MES. Nos résultats sont très proches de ceux de [21] qui ont obtenus des abattements respectifs de 94%, 84%, 87% de la turbidité, DCO et DBO<sub>5</sub>, de [22] avec 86% de DCO et 100% de P<sub>tot</sub> et P<sub>sol</sub> et de [23] avec des abattements de 97, 93, 84 et 81% de la DBO<sub>5</sub>, DCO, NT et MES, respectivement. L'enlèvement de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> s'est fait par adsorption et par précipitation sur la surface de Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> et sous forme de FePO<sub>4(s)</sub> et Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2(s)</sub> [22]. La proximité de nos résultats à ceux de la littérature montre l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter les eaux usées d'abattoir. Par ailleurs, la méthodologie des surfaces de réponse aboutit à une modélisation précise de l'élimination de la DCO et de l'énergie consommée.

#### 4. Conclusion

Cette étude a permis d'une part d'optimiser l'électrocoagulation par la méthodologie des surfaces de réponses et d'autre part de traiter l'eau usée à partir des conditions optimales obtenues. Les conditions optimales sont obtenues avec une vitesse d'agitation de 871 tr/min, un pH initial de 6,83 (proche du pH naturel de l'eau usée) ; une durée de traitement de 80 min et une intensité de courant = 1,85A. Sous cette condition optimale, des abattements respectifs de 84 ± 1.08%, 93,86 ± 0.91%, 97,80 ± 0.86% et 99.62 ± 0.12% de DCO, DBO<sub>5</sub>, turbidité et de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ont été obtenus. Quant à l'énergie consommée, elle est de 9 kWh.m<sup>-3</sup>. Cette étude montre par conséquent que l'électrocoagulation est une méthode efficace pour le traitement des eaux usées d'abattoir. Par ailleurs, la méthodologie des surfaces de réponses se révèle très utile pour la modélisation et l'optimisation de l'électrocoagulation.

#### 5. Références Bibliographiques

- [1] C.F. Bustillo-Lecompte, M. Mehrvar, Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances, *J. Environ. Manage.* 161 (2015) 287–302. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.008>.
- [2] K.E. Adou, O.A. Alle, A.R. Kouakou, K. Adouby, P. Drogui, R.D. Tyagi, Anaerobic mono-digestion of wastewater from the main slaughterhouse in Yamoussoukro (Côte d'Ivoire): Evaluation of biogas potential and removal of organic pollution, *J. Environ. Chem. Eng.* (2020) 103770. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103770>.
- [3] V. Del Nery, M.H.Z. Damianovic, E. Pozzi, I.R. de Nardi, V.E.A. Caldas, E.C. Pires, Long-term performance and operational strategies of a poultry slaughterhouse waste stabilization pond system in a tropical climate, *Resour. Conserv. Recycl.* 71 (2013) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.11.006>.
- [4] C. Bustillo-Lecompte, M. Mehrvar, Slaughterhouse Wastewater: Treatment, Management and Resource Recovery, in: *Phys.-Chem. Wastewater Treat. Resour. Recovery*, BoD – Books on Demand, 2017.

- [5] A.S. Assémian, K.E. Kouassi, A.E. Zogbé, K. Adouby, P. Drogui, In-situ generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: Optimization through response surface methodology, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5587–5594. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.050>.
- [6] M. Chafi, B. Gourich, A. Essadki, C. Vial, A. Fabregat, Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye, *Desalination*. 281 (2011) 285–292.
- [7] G. Valente, R. Mendonça, J. Pereira, L. Felix, Artificial neural network prediction of chemical oxygen demand in dairy industry effluent treated by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 627–633.
- [8] S. Aber, A. Amani-Ghadim, V. Mirzajani, Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 484–490.
- [9] Y. Jin, Y. Wu, J. Cao, Y. Wu, Optimizing decolorization of Methylene Blue and Methyl Orange dye by pulsed discharged plasma in water using response surface methodology, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.012>.
- [10] A.S. Assémian, K.E. Kouassi, P. Drogui, K. Adouby, D. Boa, Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018) 184. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3813-2>.
- [11] J. Ano, B.G. Henri Briton, K.E. Kouassi, K. Adouby, Nitrate removal by electrocoagulation process using experimental design methodology: A techno-economic optimization, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104292. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104292>.
- [12] J. Goupy, LES PLANS D'EXPERIENCES, *Rev. Modul.* (2006) 43.
- [13] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, C. Alary, A. Belles, L'analyse de l'eau Contrôle et interprétation, in: 2016: p. 1297.
- [14] A. Joglekar, A. May, Product excellence through design of experiments, *Cereal Foods World*. 32 (1987) 857.
- [15] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, O. Tünay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (2012) 2–45. <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390>.
- [16] D. Oumar, D. Patrick, B. Gerardo, D. Rino, B.S. Ihsen, Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate, *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 477–483. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.067>.
- [17] S. Bener, Ö. Bulca, B. Palas, G. Tekin, S. Atalay, G. Ersöz, Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study, *Process Saf. Environ. Prot.* 129 (2019) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>.
- [18] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, 2010.
- [19] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.002>.
- [20] C. García-Gómez, P. Drogui, F. Zaviska, B. Seyhi, P. Gortáres-Moroyoqui, G. Buelna, C. Neira-Sáenz, M. Estrada-Alvarado, R.G. Ulloa-Mercado, Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/BDD electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 732 (2014) 1–10.

- [21] M. Asselin, P. Drogui, H. Benmoussa, J.-F. Blais, Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells, *Chemosphere*. 72 (2008) 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.067>.
- [22] P. Drogui, M. Asselin, S.K. Brar, H. Benmoussa, J.-F. Blais, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.013>.
- [23] M. Ahmadian, N. Yousefi, S.W. Van Ginkel, M.R. Zare, S. Rahimi, A. Fatehizadeh, Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes, *Water Sci. Technol.* 66 (2012) 754–760. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.232>.

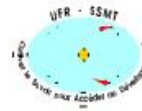
# POSTERS



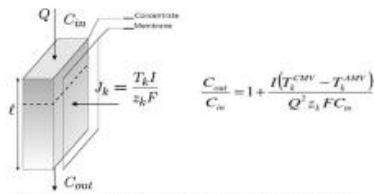
# Prototype électro-membranaire pour la détection de métaux lourds in situ



Marc Marie – Maurice Mélége ESSI <sup>a</sup>  
Philippe SISTAT <sup>b</sup>



<sup>a</sup>UFR SSMT – UFHB – Cote D'Ivoire <sup>b</sup>Institut Européen des Membranes – UM - France



Bilan massique dans le compartiment de concentration

## I – Généralités :

Les capteurs peuvent être inadaptés à l'analyse de solutions faiblement polluées. La pré-concentration de solution est une alternative.

L'objectif est de réaliser un module de pré concentration localisé en amont d'un capteur afin de nous rapprocher du domaine d'utilisation du capteur.

L'électrodialyse est un procédé de séparation et de pré-concentration d'électrolyte liquide. Le bilan massique donne le principe de concentration du concentré.

## II – Méthodes :

Le prototype est basé sur le principe de l'électrodialyse. La zone de concentration est délimitée par une membrane échangeuse de cations et une membrane échangeuse d'anions. Sous l'effet d'un courant électrique, la sélectivité des membranes permet un enrichissement de la solution logée dans le compartiment de concentration.

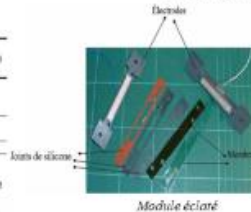
La circulation est assurée au sein du module à l'aide d'une pompe péristaltique et de tuyaux de dimension parfaitement calibrée. Les essais de pré-concentration ont été réalisés en appliquant une tension de 6 Volts pendant une heure aux électrodes du dispositif.

Compartiment de concentration : le volume de la solution traitée est faible. Le temps de séjour de la solution est important. On a un faible débit de 1,6 mL par minute.

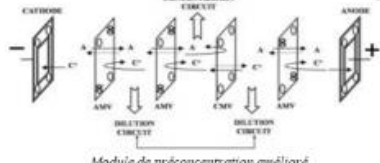
Circuit de dilution : le volume de solution est plus faible, et la distance parcourue par la solution est très faible. Le débit est de 10mL par minute. Les joints utilisés pour les compartiments de concentration et de dilution ont respectivement des épaisseurs de 0,3 et 1mm. Les membranes utilisées sont de type Selemon développées par Asahi Glass

Membrane type	Thickness (mm)	Electrical resistance (Ohm cm <sup>2</sup> )	Bearing strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Transport Number	EC (mg/dm <sup>3</sup> )
CMV	0,15	2,8 - 3,5	10 - 18	0,91	52
AMV	0,15	1,5 - 3,0	20 - 58	0,93	44
CMV 10K111	-	-	-	-	24
CMV10K12	-	-	-	-	23

Caractéristiques des membranes de marque Selemon



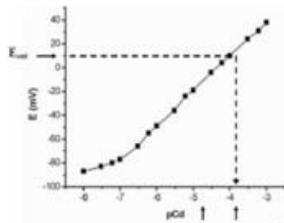
Module éclairé



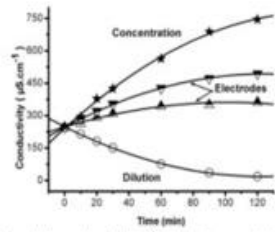
Module de préconcentration amélioré

## III – Résultats :

Les résultats d'analyse par polarographie mettent en évidence une concentration de la solution de départ.



Résultat d'étalonnage du capteur



Evolution de la conductivité en fonction du temps des produits de la préconcentration d'une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Représentation du module miniaturisé

## IV – Conclusion :

Les résultats de pré-concentration sont prometteurs. Nous avons noté une augmentation de la conductivité du concentré après traitement. De plus l'analyse du produit de la pré-contraction a mis en évidence un facteur d'enrichissement d'environ 10. A la suite de la réalisation du prototype miniaturisé nous envisageons l'étude de solutions hétérogènes. Des mesures dans les eaux sont au programme.

### Mesure de conductivité :

L'expérimentation est réalisée à partir d'une solution de sulfate de sodium de concentration égale à 10<sup>-3</sup> M et de conductivité connue (246 µS.cm<sup>-1</sup>). La solution est traitée par le prototype et la conductivité des différents produits de la préconcentration est mesurée à différents intervalles de temps. La figure ci-contre montre que la conductivité du concentré augmente de façon parabolique sur l'intervalle de 120 minutes. Cette élévation est plus significative en début d'expérimentation pour des temps de passage faible. Cette évolution s'accompagne d'une diminution de la conductivité du diluât. Une telle différence de comportement met en évidence un enrichissement et un appauvrissement ionique simultanés des solutions séjournant respectivement dans les circuits de concentration et de dilution.

### Couplage Prototype-Capteur:

L'expérimentation à consister à pré-concentrer une solution de nitrate de cadmium de concentration connue. L'analyse du concentré, par une électrode commerciale sélective au cadmium permet par la suite de déterminer le facteur d'enrichissement en élément métallique. L'enrichissement de la solution est réalisé en appliquant une tension de 6V pendant 60min aux bornes du module. L'analyse du concentré par l'électrode sélective, corrélée à la courbe d'étalonnage de celle-ci met en évidence un facteur de concentration d'environ dix. Le facteur de concentration de la solution de nitrate de cadmium est du même ordre de grandeur que ceux de dispositifs de pré concentration, de métaux lourds et de cadmium en particulier, donnés par la littérature et à base de membranes échangeuses d'ions.

## VALORISATION DES COQUES DE NOYAUX DE BALANITES AEGYPTIACA EN CHARBON ACTIF POUR L'ADSORPTION DE As(III) SUR UNE COLONNE À LIT FIXE DE LATÉRITE

Régie Dimanche OUEDRAOGO<sup>1</sup>, Corneille BAKOUAN<sup>1,2</sup>, Brahim SORGHO<sup>1</sup>, SAKIRA Abdoul Karim<sup>3,6</sup>, Boubié GUEL<sup>1</sup>, Touridomon Issa SOMÉ<sup>3</sup>, Anne-Lise HANTSON<sup>4</sup>, Eric ZIEMONS<sup>5</sup>, Dominique MERTENS<sup>6</sup>, Philippe HUBERT<sup>5</sup>, Jean-Michel KAUFFMANN<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M)/Equipe de Chimie Physique et d'Electrochimie, U.F.R –SEA/Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>2</sup> Université de Ouahigouya/Unité de formation en Sciences et Technologies (UFR-ST), 01 BP 346 Ouahigouya 01

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Laboratoire de Toxicologie, Environnement et Santé, U.F.R –SDS/Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>4</sup> UMONS, Faculté Polytechnique, Département Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques, Place du Parc 21, 7000 Mons, Belgique

<sup>5</sup> Laboratoire de Chimie Analytique, Département de Pharmacie/ Université de Liège (Ulg), Avenue de l'Hôpital 1, C.H.U Tour 4 Bat B36, 4000 Liège, Belgique

<sup>6</sup> Laboratoire de Chimie Analytique Instrumentale et Bioelectrochimie Université Libre de Bruxelles (ULB), Campus de la Plaine, CP 205/6, 1050 Bruxelles, Belgique.

### Objectif :

L'arsenic est un polluant toxique pour l'homme et peut être présent dans les eaux. Dans cette étude, le charbon actif (BA-AC) synthétisé a été utilisé sous forme de couches alternées entre les couches latéritiques pour éliminer l'As(III) et aussi résoudre un problème de colmatage de la colonne par les particules latéritiques. C'est dans cet objectif que le charbon actif synthétisé a été caractérisé afin de déterminer les paramètres physico-chimiques permettant son utilisation dans l'élimination de As(III) sur une colonne à lit fixe de latérite.

### PMATIERE PREMIERE



Figure 1 : noyaux de Balanites Aegyptiaca

### CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE

Paramètre	Charbon actif
C (%)	80
Rendement (%)	27,5
Indice d'iode(mg/g)	869,95
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	1,32
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	666,464
Surface microporeuse (Smic) m <sup>2</sup> /g	610,701
Volume poreux total cm <sup>3</sup> /g	0,272
Diamètre moyen des pores par BET Å	27,83
Diamètre moyen des pores par BJH Å	29,73

On peut remarquer que le charbon actif BA-AC a une surface spécifique et une porosité appropriées pour l'adsorption de l'As(III).

### CARACTÉRISTIQUES STRUCTURELLES

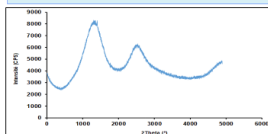


Figure 2 : Diffractogramme du charbon actif BA-CA

Le diffractogramme du charbon actif n'a montré aucune phase cristalline. Il indique clairement que le charbon actif BA-AC est caractérisé par une structure amorphe sans espèce cristallisée détectable à sa surface, comme prévu dans la littérature.

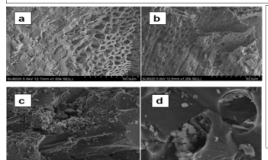


Figure 3: Image MEB du charbon actif

Les images MEB, les figures 4c et 4d sont caractérisées par une morphologie poreuse similaire, tandis que celles des figures 4a et 4b montrent des pores relativement plus homogènes avec des diamètres constants. Des pores sous forme de fissures capillaires sont observés sur les figures 4a, 4b et 4c.

### ETUDE DE LA COLONNE

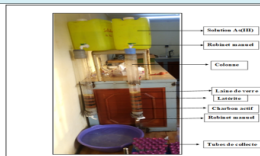


Figure 4 : dispositif expérimental

### Etude comparative des performances entre une colonne de latérite intercalée et une colonne de latérite non intercalée

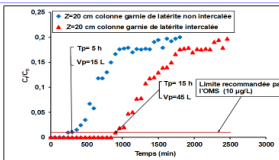


Figure 5 : Comparaison des performances d'une colonne de latérite intercalée et d'une colonne de latérite non intercalée.

Ces résultats prouvent que la colonne garnie de latérite intercalée par du charbon actif a une meilleure performance que celle garnie de latérite non intercalée. La différence de cette performance des deux modèles de colonnes peut facilement être liée aux propriétés absorbantes du charbon actif.

### Effet de la hauteur du lit

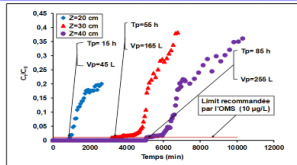


Figure 6: Courbes de percée de l'adsorption de l'As(III) dans une colonne garnie de latérite intercalée avec du charbon actif ([As(III)]<sub>i</sub> = 1 mg/l, débit=50 ml/min ; diamètre = 7 cm).

L'efficacité d'élimination de l'arsenic, observée dans les plus grandes hauteurs de lit, pourrait être liée à une augmentation de la surface de l'adsorbant, et par conséquent une augmentation des sites d'adsorption pour l'élimination de l'arsenic.

### MODELES DYNAMIQUES

#### Modélisation à partir des équations de Bohart-Adams

Tableau 2 : Paramètres du modèle de Bohart-Adams

Z (cm)	Mass (kg)	N <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>AB</sub> (L.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	0,8390	12,3371	0,0023	0,8874
30	1,4250	6,2693	0,0015	0,9761
40	1,7800	2,7993	0,0014	0,9809

La valeur élevée du coefficient de détermination R<sup>2</sup> indique un bon ajustement des données expérimentales. L'augmentation de la hauteur du lit conduit à une diminution des valeurs K<sub>AB</sub> et N<sub>0</sub>, ce qui indique que la cinétique d'adsorption est lente lorsque la profondeur du lit ou la masse d'adsorbant augmente.

#### Application du modèle BDST (Bed Depth Service Time)

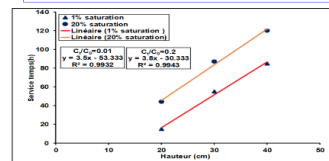


Figure 7 : Evolution du temps de service en fonction de différentes hauteurs de lit "BDST" (C<sub>i</sub> = 1% C<sub>0</sub> et 20% C<sub>0</sub>).

Les valeurs du coefficient de détermination élevées (R<sup>2</sup>=0,99) pour une saturation de 1% et 20%, signifient que les résultats sont cohérents avec le modèle BDST.

### Effet de la concentration initiale en As(III)

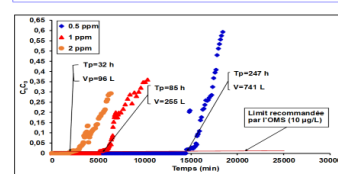


Figure 8 : Courbes de percée de l'adsorption de l'As(III) dans une colonne intercalée avec du charbon actif (profondeur du lit (Z)=40cm, débit=50ml/min ; diamètre = 7cm).

Ces résultats montrent que la modification du gradient de concentration affecte le taux de saturation et le temps de percée.

### CONCLUSION

L'élimination de l'As(III) à travers une colonne à lit fixe de latérite intercalée de couches de charbon actif, synthétisées à partir de noyaux de Balanites aegyptiaca a été réalisée avec une bonne efficacité. L'adsorption de l'As(III), dépendait fortement de la concentration initiale de l'As(III) et de la hauteur du lit. Les paramètres de la colonne à lit fixe ont été étudiés pour trouver les conditions optimales expérimentales. Les effets de la concentration initiale et de la hauteur du lit ont permis de constater que le temps de percée diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale et augmentait avec la hauteur du lit. La modélisation des courbes de percée par le modèle de Bohart-Adams a indiqué une bonne adéquation aux données expérimentales. Le modèle de Bohart-Adams s'est avéré très représentatif. Le modèle BDST utilisé, pour évaluer les paramètres de conception de la colonne, a montré un bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats constituent un pas vers l'utilisation à grande échelle de ce type de colonne remplie de latérite et intercalée de charbon actif pour fournir une eau plus propre dans les zones rurales.

**Remerciements :** Les auteurs remercient le projet ARES-CCD/Synergy 2018 (Belgique) pour son soutien financier qui a permis de réaliser ce travail. Nous exprimons également notre gratitude aux projets ARES-CCD/PIC et IPICS-Uppsala/ISP/BUF: 02 (Suède) pour leur soutien financier.

\* Correspondant : ouedraogregie@gmail.com



# Low-Cost Synthesis of Alumina Nanoparticles and Their Usage for Bisphenol-A Removal from Aqueous Solutions

Ollé Rodrigue Kam<sup>1</sup>, Issaka Garikoé<sup>1</sup>, Corneille Bakouan<sup>1,2</sup> and Boubié Guel<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Materials and Molecular Chemistry, UFR –SEA/University Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>2</sup>University of Ouahigouya, Training and Research Unit in Science and Technology, 01 BP 346 Ouahigouya 01 03, Burkina Faso.

\*Corresponding author: B Guel ([boubieuel@yahoo.fr](mailto:boubieuel@yahoo.fr)). Laboratory of Materials and Molecular Chemistry, UFR—SEA, University Joseph KI Zerbo, Ouagadougou 03 BP 7021, Burkina Faso.

Laboratory of Materials and Molecular Chemistry (LMCC)

## Introduction

Bisphenol-A (BPA) is an estrogen-mimetic endocrine disruptor capable of mimicking natural hormones, leading to negative health effects. In Burkina Faso, concentrations ranging from 2 to 8 mg/L have been detected in the wastewater of certain local industries. These industries are therefore a source of BPA environmental pollution and human exposure. The aim of this work is to promote new adsorbent materials (gamma alumina nanoparticles  $\gamma$ -ANPs) using natural bauxite for the BPA removal.

## Material and methods

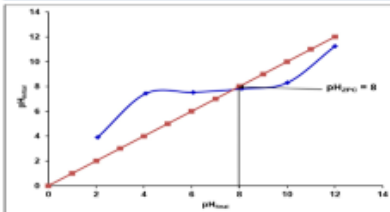


The synthesized  $\gamma$ -ANPs was functionalized with N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide (CTAB), leading to CTAB modified alumina nanoparticles (ANPs-CTAB). These novel functionalized ANPs-CTAB were characterized by XRPD, FTIR, and used further as an adsorbent for bisphenol-A (BPA) removal from water.

Appearance of alumina nanoparticles (ANPs) synthesized from local bauxite

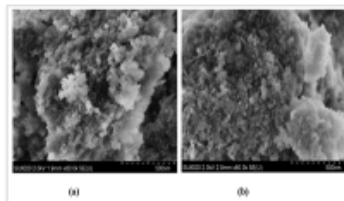
## Results and discussion

### physico-chemical characterizations



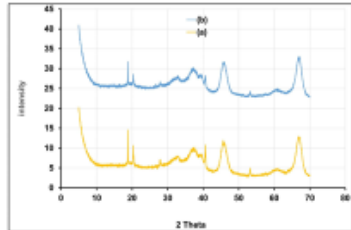
Zero-point charge (pHZPC) of synthesis nano-alumina

The pH<sub>ZPC</sub> of alumina nanoparticles was found to be eight. At pH values below eight, the synthesized ANPs are positively charged, and at values above pH 8 they are negatively charged.



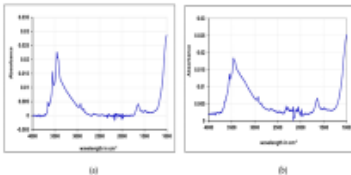
SEM image of (a) ANPs-CTAB and (b) ANPs-CTAB after BPA adsorption

The ANPs-CTAB SEM image before BPA adsorption (Figure a) indicates a low agglomeration of particles with uniform sizes and a spongy structure. Figure b shows that, after BPA adsorption, a high agglomeration was observed.



(a) X-ray diffraction of ANPs-CTAB and (b) ANPs-CTAB after BPA adsorption.

The extent of the crystallization changes after surface modification indicates successful dispersion of CTAB on the ANPs (Figure a). In addition, the intensities of the peaks observed at 18.8, 20.29, and 40.59 decrease slightly after BPA adsorption (Figure b).

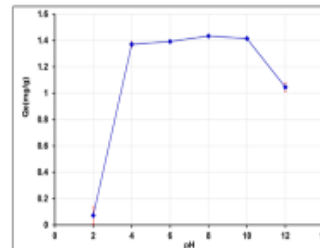


FTIR spectrum of (a) ANPs-CTAB and (b) ANPs-CTAB after BPA adsorption

The presence of BPA on ANPs-CTAB was confirmed by the infrared spectroscopy. There were significant changes on the FTIR spectrum of ANPs-CTAB after interaction with BPA.

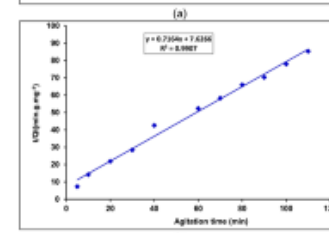
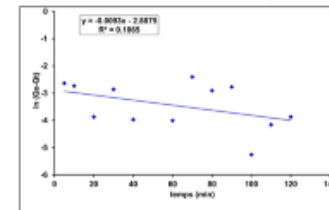
### Sorption studies

After contact of  $\gamma$ -ANPs-CTAB with water doped at 20 mg/L of BPA, the residual concentrations of BPA in the supernatants are determined by using HPLC.



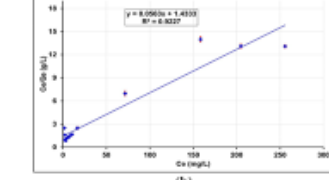
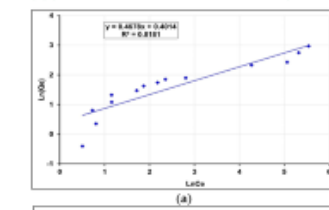
Effect of pH on the adsorption of BPA by ANPs-CTAB.

The effect of the pH on the BPA adsorption shows that the quantity of BPA removed increased remarkably from pH=2 to pH=4, then remained almost constant until the pH value reaches to 10, and then decreases for pH values greater than 10.



(a) Pseudo-first model of BPA adsorption on the ANPs-CTAB; (b) pseudo-second model of BPA adsorption on the ANPs-CTAB

It is shown that the pseudo-second-order kinetic model fits better the experimental results than the pseudo-first-order kinetic model and this sustains the high determination coefficients of the pseudo-second-order kinetic model ( $R^2 > 0.99$ ) compared to those of the pseudo-first-order kinetic model ( $R^2 < 0.85$ ).



(a) Freundlich isotherm of BPA adsorption on the ANPs-CTAB; (b) Langmuir isotherm of BPA adsorption on the ANPs-CTAB

The obtained determination coefficient ( $R^2$ ) values indicates that the BPA adsorption experimental data fit better the Langmuir isotherm ( $0.89 < R^2 < 0.99$ ) than the Freundlich isotherm ( $0.8 < R^2 < 0.95$ ).

## Conclusion

This work showed that the modification of the synthesized alumina using CTAB leads to a better adsorption performance of BPA with a high adsorption rate. Better fit for the kinetic results was obtained using the pseudo-second-order, and the isotherm model is described by the Langmuir isotherm. In perspectives, we intend to extend the study to the elimination of BPA in:

- Wastewater from local industries,
- Local industries using BPA in their activities

Reference: Ollé Rodrigue Kam, Issaka Garikoé, Corneille Bakouan and Boubié Guel. Low-Cost Synthesis of Alumina Nanoparticles and Their Usage for Bisphenol-A Removal from Aqueous Solutions. Processes 2021, 9, 1709.

Acknowledgments: This work was supported by the International Science Programme (ISP), Uppsala, Sweden. Their financial support is gratefully acknowledged.



# Phytoremédiation des sols contaminés par les rejets de l'exploitation artisanale et semi-mécanisée de l'or au Burkina Faso

Rose Yamma<sup>1</sup>, Martine Koné<sup>1</sup>,  
Arsène Yonli<sup>2</sup>, Adrien Wanko<sup>3</sup>

## Introduction:

L'exploitation des ressources minérales est essentiellement non renouvelables et peut sembler incohérent avec les conceptions du développement durable.

- L'exploitation artisanale et semi-mécanisée de l'or est source de nombreuses dégradations et de pollution des sols réduisant ainsi les terres cultivables.
- Cette étude vise à la dépollution et à la récupération du site pollué de Nébiah par l'orpaillage grâce à la technologie de la phytoremédiation.
- La phytoremédiation a consisté à planter sur le site pollué, *Chrysopogon zizanioides*, une variété de plante dépolluante stérile non invasive et pérenne qui va absorber grâce à son système racinaire, les micropolluants et les autres polluants tout en restaurant la fertilité du sol.

## Matériels et Méthodes

Le terrain expérimental est un récent site de cyanuration abandonné de 1 Hectare (100m/100m),

1. Caractérisation du site par prélèvements d'échantillons de sols à différents points et détermination des teneurs en CN, Hg, As, Fe et en Zn avant l'installation de la technologie.
2. Mise en œuvre de la technologie:
  - Aménagement du site (délimitation, réalisation de tranchées, mise en place de clôture en barbelé)
  - Repiquage des plants équidistants de 50 cm dans des tranchées
  - Entretien et suivi des plants



Image 2: Les plants de *C zizanioides*



Image 3: Mise en terre du *C zizanioides* Aout 2020



Image 4: Evolution des plants en Octobre 2020



Image 1 : *Chrysopogon zizanioides*

## Résultats

Teneurs en micropolluants et en CN-			
Paramètres	Teneurs à T0	Teneurs à T1	Norme (mg/kg)
As (mg/kg)	12,98875	10,2	20
Hg (mg/kg)	5,62125	4,22	50
Zn (mg/kg)	59,845	57,967	200
CN- (mg/kg)	459,99875	102	0,5
Fe (mg/kg)	69464,85	250X64,86	5

Tableau 1: Teneurs des éléments à T0 et T1

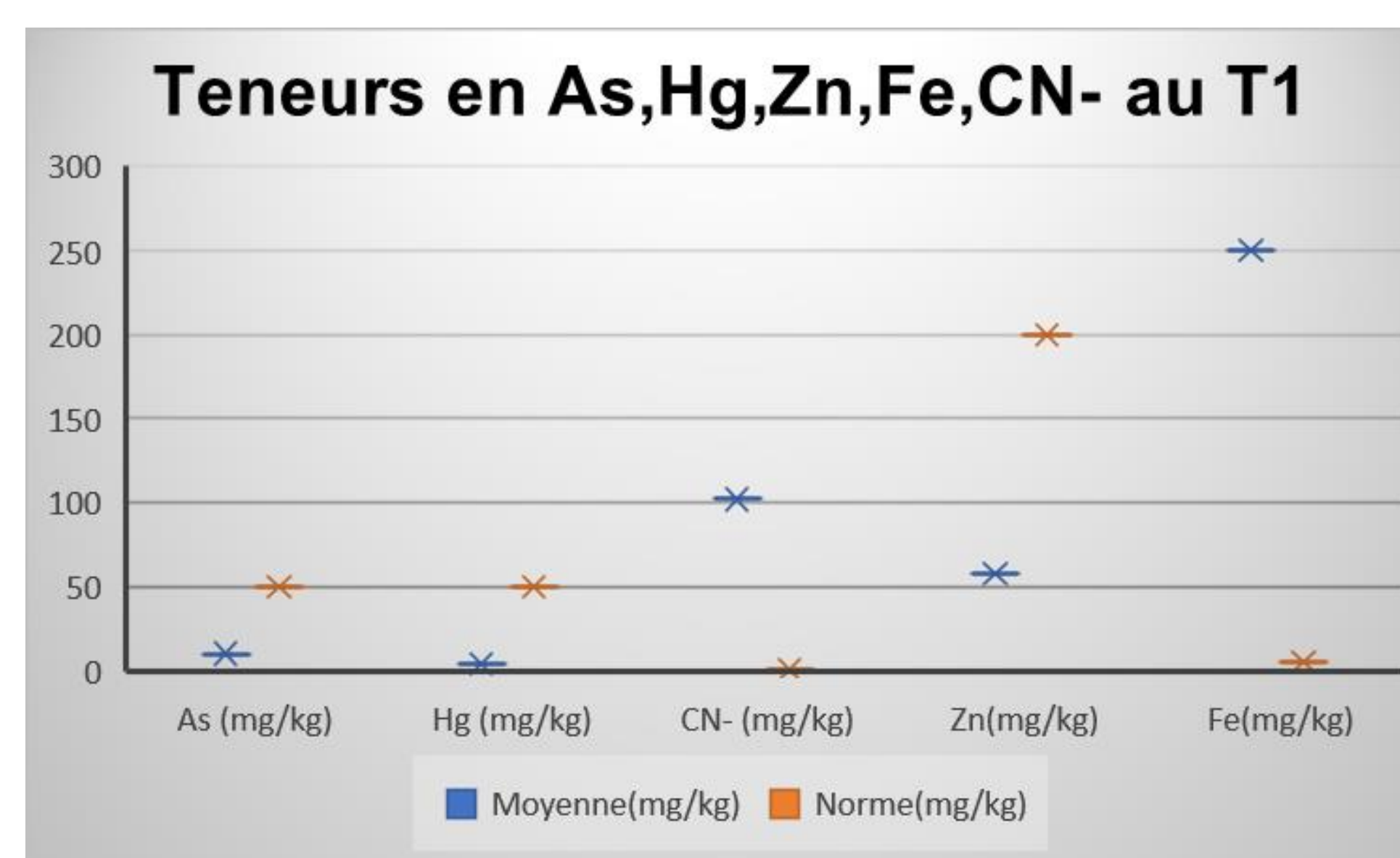


Image 5: Teneurs en micropolluants et en CN- 12 mois après

Le tableau 1 donne les valeurs moyennes des micropolluants et du cyanure libre sur le site avant et 12 mois après la mise en œuvre de la phytoremédiation. La caractérisation montre un site très pollué en cyanure libre 900 fois plus que la norme et en fer qui est 1000 fois que la valeur tolérée. Par contre, les teneurs de As, Hg et du Zn sont en deca de la norme. 12 mois après la mise en terre des plants, il y a une décroissance des teneurs de tous les micropolluants étudiés et du cyanure. Malgré cette baisse, les teneurs en fer et en cyanure respectivement 102 et 16214,19 mg/kg restent supérieures aux valeurs tolérées.

## Conclusion

Cette étude donne des résultats satisfaisants tout en s'appuyant sur l'hypothèse de la phytoextraction par le *Chrysopogon zizanioides*. En effet, il y a :

- Réduction des teneurs en micropolluants et en cyanure libre dans le sol par absorption grâce au système racinaire du *Chrysopogon zizanioides*;
- La dégradation, la volatilisation ou la stabilisation des polluants dans les racines et les parties aériennes de la plante;
- Restauration du couvert végétal du site

## Références:

- [1] Bohbot, Joseph. 2018. "L'orpaillage Au Burkina Faso : Une Aubaine Économique Pour Les Populations, Aux Conséquences Sociales et Environnementales Mal Maîtrisées." *EchoGéo*, no. 42: 0–19. doi:10.4000/echogeo.15150.
- [2] Joel ROAMBA. (2014). Risques environnementaux et sanitaires sur les sites d'orpaillage au Burkina Faso : cycle de vie des principaux polluants et perceptions des orpailleurs (cas du site de Zougnaazagmligne dans la commune rurale de Boroum, région du Centre-Nord). *Memoire de Master*.
- [3] Ilboudo, H., W'ya, A., & Sawadogo, P. (2019). *Manuel de suivi et de contrôle des activités d'exploitation minière artisanale et semi-mécanisée*. 93.
- [4] Struong, P., Tan Van, T., & Pinders, E. (2010). *Application du système vetiver (Manuel Technique)*. 1–103.

## Noms des Instituts Impliqués

- <sup>1</sup> Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies, DSN/CNRST, 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso, [roseyamma@yahoo.fr](mailto:roseyamma@yahoo.fr)
- <sup>2</sup> UFR-SEA, Université de Ouagadougou ; 03 BP 7021 Burkina Faso
- <sup>3</sup> Université de Strasbourg; 2 Rue Boussingault 67000 Strasbourg

# **Actes complémentaires**

## Activité phytotoxique de formulations biofongicides utilisées dans la conservation post-récolte de maïs au Burkina Faso

---

DINDANE Zakaria<sup>1</sup>, SOALA W. Romain<sup>3</sup>, OUATTARA Lamoussa Paul<sup>2</sup>, SAWADOGO Ignace<sup>2</sup>,  
ZONGO Cheickna<sup>4</sup>, KONATE Kiéssoun<sup>1</sup>, ZIDA P. Elisabeth<sup>3</sup>, NEBIE C. H. Roger<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Biochimie, Biotechnologie, Technologie Alimentaire et Nutrition (LABIOTAN), UFR/SVT, Université Joseph KI-ZERBO 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>2</sup>Laboratoire des Technologies de Produits Naturels et Environnement (LabTech-PRONE), CNRST/IRSAT, Département Substances Naturelles ; 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

<sup>3</sup>Laboratoire de Phytopathologie, (CNRST/INERA), CREAM Kamboinsé, 04 BP 8645 Ouagadougou 04, Burkina Faso.

<sup>4</sup>Laboratoire de Biochimie et Immunologie Appliqué (LABIA), UFR/SVT, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

Auteur correspondant : [deco28zakaria@gmail.com](mailto:deco28zakaria@gmail.com)

### Résumé

L'objectif de cette étude était de contribuer à la lutte contre les pathogènes du maïs par la mise au point de formulations biofongicides efficaces.

Dans cette étude, la phytotoxicité de formulations poudreuses à base d'huiles essentielles de *Cymbopogon giganteus* (F1) et d'*Eucalyptus camaldulensis* (F2) aux doses 0,5 et 1% a été évalué à partir des tests sanitaires selon le dispositif bloc Fischer (Mathur et Kongsdal, 2003) avec comparaison à des témoins non traitées.

F1 et F2 ont des activités phytotoxiques antagonistes. F1 est phytotoxique à dose croissante mais stimule la germination des grains de maïs à dose croissante. F1 et F2 ont des effets mineurs sur la biomasse et la dormance des grains de maïs. Les taux de plantes normales de maïs sont passés de 47,91 à 7,29% et 68,75% respectivement avec F1 et F2. F1 et F2 pourraient donc être utilisées respectivement dans la stimulation de la germination et dans le traitement du maïs destiné à la culture. Toutefois, il serait important d'évaluer leurs effets synergiques et au stade in-situ.

Mots clés : biofongicides, huile essentielle, maïs, phytotoxique

## Introduction

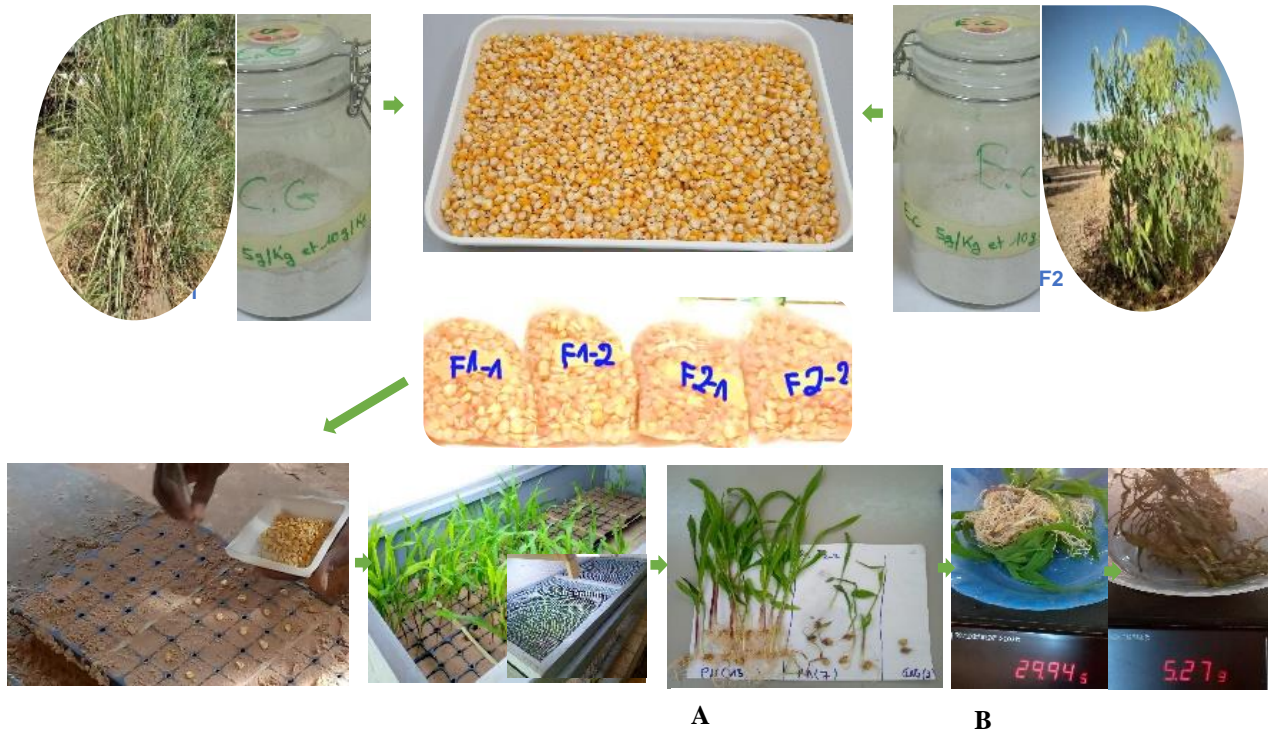
L'agriculture est confrontée à d'innombrables difficultés liées aux champignons phytopathogènes à l'origine des pertes quantitatives et qualitatives des récoltes. L'utilisation d'huiles essentielles contre ces champignons bien qu'étant une des alternatives est supposée inhiber la croissance d'autres plantes. Cependant, très peu d'informations sont disponibles à ce sujet. Nous avons donc mené une étude pour explorer la phytotoxicité de deux formulations biofongicides utilisées dans la conservation post-récolte de maïs au Burkina Faso.

## MATERIEL ET METHODES

- Deux différentes formulations, poudreuses, à base de *Cymbopogon giganteus* (F1) et d'*Eucalyptus camaldulensis* (F2) produites à CNRST/IRSAT ont été testées à partir des tests sanitaires selon le dispositif bloc Fischer (Mathur et Kongsdal, 2003) sur du maïs de la variété Kamboinsé Extra-Blanc (KEB) collecté à Dédougou (MD4/J) pendant la période de septembre et comparées à des témoins non traitées.
- 12 jours après semis (JAS), l'observation (**Fig. A**) a consisté à compter le nombre de plantules normales (PN), c'est-à-dire les plantules présentant les structures essentielles (racines, feuilles, tige) bien développées, complètes et sans infection provenant de la semence-mère ; le nombre de plantules anormales (PA), c'est-à-dire les plantules présentant des anomalies au niveau des racines, des tiges, des feuilles, les plantules malades suite à une infection provenant de la semence-mère, le nombre de grains non germés (GNG), c'est-à-dire les grains durs, pourris.

- Les poids frais (PF) et poids secs (PS), après un séchage des plantules à l'étuve à 80 °C pendant 48) en grammes des semis, ont été évalués à l'aide d'une balance électronique (**Fig. B**).

2



**Figure 1 : le traitement des semences et évaluation des paramètres agronomiques**

- Le tableur Excel 2019 et le logiciel XLStat 2016 ont servi aux analyses statistiques et construction des figures.

## RESULTATS ET DISCUSSION

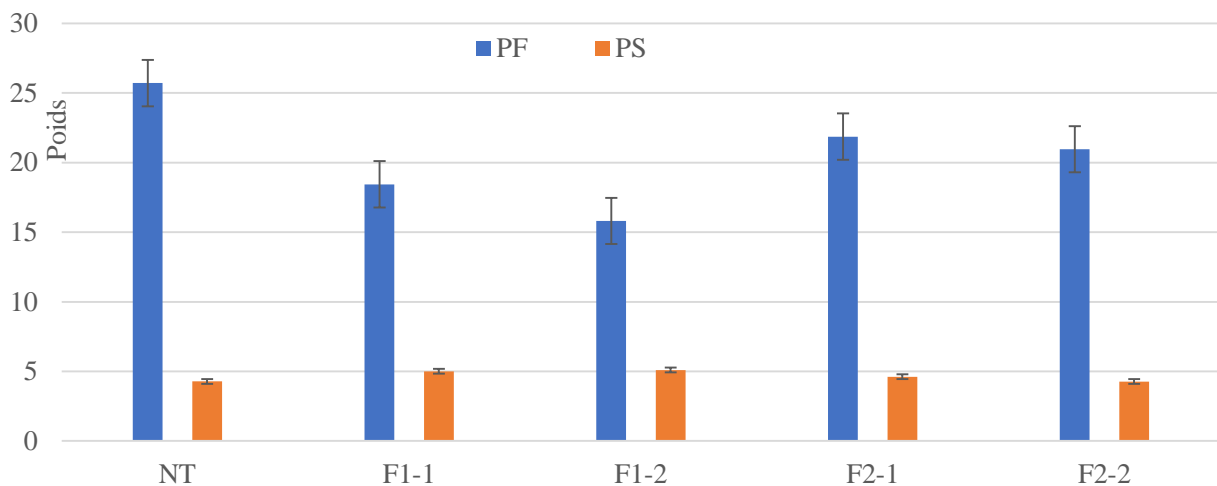
Seul F1 a été phytotoxique (**Tableau I**). Cette toxicité serait due soit à l'effet déshydratant des molécules actives dont le citral et le géraniol contenu de cette huile essentielle et ou à l'effet de lit de semis un peu encroûté non favorable à la bonne croissance des plantules dû à l'association huile et terre humide (**Mamun et Shahjahan, 2012**).

F2 est le plus phytocuratif (**Tableau I**) par effet biocide des molécules actives qu'elle renferme sur les phytoagresseurs (champignons) entraînant une réduction des phénomènes de compétitions et de parasitisme entre les pathogènes et les plantules dans la quette de ressources vitales (**Bonzi, 2013**)

Ces biofongicides (**Graphique I**) n'ont pas d'effet la production de biomasse chez le maïs mais F1, à dose croissante été favorable à la germination tandis que l'inhibition de la dormance du maïs chez F2 augmente avec la dose.

**Tableau I : Effet des différents traitements sur l'état sanitaire des graines semées**

Echantillons	PN	PA	GNG
NT	47,91 ± 17,10 <sub>b</sub>	23,95 ± 4,85 <sub>c</sub>	28,12 ± 15,55 <sub>a</sub>
F1-1 (5%)	21,87 ± 07,88 <sub>c</sub>	45,83 ± 6,80 <sub>b</sub>	32,29 ± 11,47 <sub>a</sub>
F1-2 (10%)	07,29 ± 06,25 <sub>c</sub>	73,95 ± 10,95 <sub>a</sub>	18,75 ± 16,83 <sub>a</sub>
F2-1 (5%)	63,54 ± 02,08 <sub>ab</sub>	12,50 ± 0 <sub>d</sub>	23,95 ± 2,08 <sub>a</sub>
F2-2 (10%)	68,75 ± 02,40 <sub>a</sub>	04,16 ± 0 <sub>d</sub>	27,08 ± 2,40 <sub>a</sub>
Pr > F	0,0000	0,0000	0,6170
Significatif	Oui	Oui	Non



**Graphique I :** Effet des différents biofongicides sur la Biomasse végétale

### Conclusion

De l'étude de l'activité phytotoxique des formulations à base d'HE de *Cymbopogon giganteus* et d'HE d'*Eucalyptus camaldulensis*, il ressort que ces formulations ont des activités antagonistes. La formulation à base d'HE d'*Eucalyptus camaldulensis* est phytocurative à dose croissante mais son effet germinatif diminue à dose croissante. La formulation à base d'HE de *Cymbopogon giganteus* est phytotoxique à dose croissante mais stimule la germination des grains de maïs à dose croissante. Ces formulations ont une influence mineure sur la production de biomasse. Ainsi F1 peut être utilisé pour stimuler la levée de la dormance des semences et F2 pour la protection des plantes.

En perspective :

Il serait nécessaire de déterminer au niveau de ces formulations

- Les doses minimales phytotoxiques ;
- Leurs effets sur le potentiel agronomique de récoltes ;
- Leurs effets synergiques.
- Passer de l'état in-vitro à l'état in-situ

### Références bibliographiques

1. Bonzi, S. (2013). Evaluation de la mycoflore des semences de sorgho et de Poaceae sauvages : Analyse de la variabilité des isolats de *Phoma sorghina* et recherche de méthodes de lutte alternatives. Thèse de Doctorat de l'Université Polytechnique de Bobo-Dioulasso, Burkina Faso, 138p.
2. Mamun, M., et Shahjahan, M. (2012). Effet de certains extraits de plantes indigènes sur la germination des graines de blé. *Bangladesh Journal of Agricultural Research*, 36(4), 733-739.
3. Mathur, S. B. & Kongsdal, O. (2003). Méthodes courantes d'analyse de la santé des semences en laboratoire pour la détection des champignons. Première édition, Kandrups Bogtrykkeri Publication, 425p.

# Optimisation de l'extraction des flavonoïdes des feuilles de *Eucalyptus camaldulensis* Dehn par méthodologie de surface de réponse (MSR), analyse LC-MSMS

Bassalia OUATTARA, Igor W. K. OUEDRAOGO, Irène SEMAY, Jean Claude W. OUEDRAOGO, Pascal GERBAUX et Yvonne BONZI/COULIBALY.

## Résumé :

La présente étude se focalise sur la recherche d'alternative à l'usage des pesticides chimiques de synthèse dans la production maraîchère au Burkina Faso. Développer une formulation de biopesticides à base d'extrait de plante locale ayant des propriétés pesticides et riche en composés flavonoïdes semblent être une piste prometteuse. Ainsi, l'objectif de cette recherche a été d'optimiser l'extraction des composés flavonoïdes des feuilles de *Eucalyptus camaldulensis* (*E. camaldulensis*) une espèce utilisée traditionnellement dans la lutte contre les ravageurs des cultures. L'extraction des flavonoïdes totaux a été optimisée par méthodologie de surface de réponse en prenant en compte trois (03) variables indépendantes : le ratio liquide-masse (ml/g), la température (°C) et la durée d'extraction (min). Un modèle polynomial du second degré a été utilisé pour prédire la réponse teneur en flavonoïdes totaux dans les extraits. Les teneurs en flavonoïdes totaux ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant le réactif trichlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>). Les conditions optimales d'extraction obtenues étaient de 14,88 ml/g pour le ratio liquide-masse avec une température de 46,86°C et une durée de 142,33 min. La teneur maximale obtenue était de 162,03 mgEQ/g extrait. L'analyse LC-MSMS a permis d'identifier (08) composés flavonoïdes dans les différents extraits dont (02) majoritaires, la quercétine *O*-glucuronide et le kampférol *O*-glucuronide. Ces composés pourraient constituer de traceurs potentiels en vue d'une formulation de biopesticides.

**Mots clés :** Pesticides chimiques, *E. camaldulensis*, Flavonoïdes, LC-MSMS.

## Abstract :

This study focuses on the search for an alternative to the use of synthetic chemical pesticides in vegetable production in Burkina Faso. Developing a formulation of biopesticides based on local plant extracts with pesticidal properties and rich in flavonoid compounds seems to be a promising runway. Thus, the objective of this research was to optimize the extraction of flavonoid compounds from the leaves of *Eucalyptus camaldulensis*, (*E. camaldulensis*) a species traditionally used in the fight against crop pests. The extraction of total flavonoids was optimized by response surface methodology taking into account three (03) independent variables: the liquid-mass ratio (ml/g), the temperature (°C) and the extraction time (min). The total flavonoid contents were determined by UV-Vis spectrophotometry using the reagent aluminum trichloride (AlCl<sub>3</sub>). The optimal extraction conditions obtained were 14.88 ml/g for the liquid-mass ratio with a temperature of 46.86°C and a duration of 142.33 min. The maximum content obtained was 162.03 mgEQ/g extract. The LC-MSMS analysis made it possible to identify (08) flavonoid compounds in the various extracts, of which (02) the majority, quercetin *O*-glucuronide and kampferol *O*-glucuronide. These compounds could constitute potential tracers for the formulation of biopesticides

**Keywords :** Chemical pesticides, *E. camaldulensis*, Flavonoids, LC-MSMS.

## 1. Introduction

L'économie nationale du Burkina Faso repose essentiellement sur l'agriculture qui emploie près de 80% de la population active. Le maraîchage demeure l'activité agricole la plus pratiquée dans les grandes villes du pays et de plus en plus pratiqué par les femmes. La proportion de femme active dans ce secteur est passée de 25% en 2007 à 51% en 2018 au plan nationale ("Ministère en charge de l'agriculture - [MAAH] Portail - Economie rurale et statistiques agricoles - Sous Rubrique," 2019). Ce secteur contribue efficacement à la lutte contre le chômage saisonnier, l'insécurité alimentaire et fournit des revenus substantielles pour les exploitants (Son et al., 2017). Ainsi, la production maraîchère se positionne comme étant un secteur stratégique dans les systèmes agricoles qu'il faut promouvoir. Cependant, la production est confrontée à de nombreuses difficultés qui entravent son épanouissement. Des contraintes naturelles d'une part essentiellement liées à la non maîtrise de l'eau/pluviométrie mais et surtout des contraintes dues aux multiples agressions des insectes ravageurs et des microorganismes. Ces derniers poussent les producteurs en première intention en une application intensive et de façon abusive des pesticides chimiques de synthèse (Son et al., 2017; Tarnagda et al., 2017). Certaines études témoignent que près de 59 à 100% des producteurs dans des zones urbaines et périurbaines à forte



production maraîchère comme Ouagadougou, Ouahigouya et Bobo Dioulasso, appliquent intensivement des pesticides de synthèse sans respect des doses recommandées (Naré et al., 2015; Ouédraogo et al., 2019; Son et al., 2017). En ce sens, des teneurs en résidus toxique de pesticide chimique de synthèse comme la lambda-cyhalothrine, le profénofos, chlorpyrifos-éthyl, la deltaméthrine et la cyperméthrine ont été détectés dans plusieurs spéculations produites (Son et al., 2018). Dès lors, compte tenu de leur nocivité sur l’homme, sur l’environnement de même que l’apparition des formes de résistances chez certaines populations de ravageurs il devient important de trouver des solutions alternatives ou complémentaires. De plus, de nombreuses études exploratoires réalisées sur le terrain, il ressort qu’il n’existe pas encore au Burkina Faso de production maraîchère obéissant aux principes agroécologique. La présente étude entre dans le cadre de la valorisation des ressources végétales disponibles localement en vue d’une formulation de biopesticide pour la pratique durable du maraîchage au Burkina Faso. En effet, il a été démontré dans plusieurs études scientifiques de l’existence de nombreux métabolites secondaires notamment des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des acides phénols, des terpénoïdes, dotés d’une diversité de propriétés biologiques (Ashraf et al., 2015; Batish et al., 2008). A cela s’ajoute l’utilisation locale de quelques espèces de plantes par certains producteurs maraîchers regroupés en association dans la prise en charge des bioagresseurs. L’espèce *E. camaldulensis* Dehn. est l’une des espèces les plus appréciées non seulement du faite de sa disponibilité mais et surtout de son efficacité sur le terrain. Notre travail a donc consisté à la détermination des conditions idoines permettant d’optimiser l’extraction des composés bioactifs des feuilles de cette espèce notamment les composés flavonoïdes en appliquant une méthodologie de surface de réponse (MSR) et en faisant varier simultanément trois (03) variables indépendantes : le ratio liquide-solide (ml/g), la température (°C) et la durée d’extraction. Par la suite, les composés flavonoïdes majoritaires ont été identifiés et quantifiés dans chacun des extraits permettant d’apporter un regard critique quant à leurs conditions d’obtention.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de feuille de *Eucalyptus camaldulensis* collectées à Pabré une localité situé à une vingtaine de kilomètre, à l’ouest de Ouagadougou. Après un rinçage à l’eau distillée, elles ont été séchées au laboratoire durant 2 semaines (Température moyenne environ 26°C). Par la suite, les feuilles ont été rendues en poudre de taille de particules inférieur ou égale à 0,8 mm.

### 2.2. Appareils et instruments.

Un agitateur magnétique, un évaporateur rotatif, une centrifugeuse ont été utilisés pour l’obtention des extraits, le spectrophotomètre UV-visible pour la quantification des teneurs en flavonoïdes totaux. Puis la HPLC (Waters Alliance 2695) couplée au spectromètre (Waters Q-ToF US) en mode d’ionisation négative a été utilisé pour la séparation et l’identification des composés flavonoïdes majoritaires dans les extraits. La colonne de séparation utilisée était de type Phenomenex Kinetex C-18 EVO (150×2.1 i.d, 100 Å particule size).

### 2.3. Procédure d’obtention des extraits

L’extraction est effectuée en procédant par méthodologie de surface de réponse (MSR) qui présente l’avantage d’évaluer en plus des effets principaux liés à chaque paramètre d’entrée, d’évaluer les effets des interactions entre les différents paramètres sur la réponse mesurée. Le modèle de plan composite centré a été adopté en réalisant au total 17 essais avec 3 répétitions au centre du domaine expérimental. Le domaine d’intérêt défini est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : domaine expérimental d’intérêt.

Symbole	Variables indépendantes	Niveaux des facteurs				
		-1,68	-1	0	1	1,68
A	Ratio liquide-solide (ml/g)	4,94	7,5	11,25	15	17,56
B	Température (°C)	26,48	35	47,50	60	68,52
C	Temps (min)	25,46	80	160	240	294,54

Le plan a été généré à l'aide du logiciel *Design-Expert 13* (13.0.5.0). L'analyse statistique a été effectuée au seuil de confiance de 95%. Les teneurs en flavonoïdes totaux (TFC) obtenues pour chacun des extraits ont été modélisées sous forme d'un modèle polynomial quadratique du second degré présenté par l'équation (i) :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1} \beta_i X_i + \sum_{i=1} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1} \beta_{ij} X_i X_j \quad (i)$$

Où, Y est la variable réponse recherchée,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ , et  $\beta_{ij}$ , représentent les coefficients de régression pour les termes constant, linéaire, quadratique, et interaction existante entre les variables indépendantes, respectivement. Xi et Xj sont les valeurs codées de i<sup>ème</sup> et j<sup>ème</sup> variables indépendantes.

#### 2.4. Dosage des flavonoïdes totaux.

Les teneurs en flavonoïdes totaux (TFC) ont été évaluées par la méthode utilisant le réactif trichlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) à 2% (p/v). Elle est basée sur la formation d'un complexe flavonoïdes-aluminium donnant une absorption maximum entre 415 à 420 nm (Abdel-Hameed, 2009). A 1 ml de chaque solution d'extrait est ajouté 1 ml de  $AlCl_3$  (2% ;p/v) préparé dans du méthanol. Le mélange est incubé à l'abri de la lumière durant 40 minutes et l'absorbance est lue à 420 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible contre un blanc constitué du méthanol et du  $AlCl_3$  (2%) (Woisky and Salatino, 1998). La solution de quercétine préparée dans les mêmes conditions a été utilisée comme l'étalon de référence ( $y=5,96x+0,019$  ;  $R^2=0,9922$ ). La teneur en flavonoïde totaux a été calculée en mgEQ/g d'extrait sec. Tous les essais ont été effectués en triple et la valeur moyenne calculée  $\pm$ SD.

#### 2.5. Analyse LC-MS

L'analyse LC-MS a été effectuée en utilisant une source *Electrospray* en mode d'ionisation négative, largement recommandé pour l'identification des composés flavonoïdes (Cuyckens and Claeys, 2004). Le mode positif a été utilisé dans le but d'obtenir des informations sur l'ordre de succession des sucres sur un aglycone dans le cas par exemple d'un diglycoside. La phase mobile était constituée du méthanol (solvant A) et de l'eau + 0,01% d'acide formique (solvant B). L'élution en mode gradient a été réalisée comme suit (%B dans A) ; de 0-6 min : 90% ; de 6-11 min : 70% ; de 11-18 min : 65% ; de 18-23 min : 50% ; de 23-25 min : 10% ; de 25-27 min, 100% de A (0%B) maintenue de 27-30 min ; et enfin de 30-38 min, 90% de B, retour au gradient de départ permettant de nettoyer les impuretés dans la colonne. Le temps de run était de 30 min.

### 3. Résultats et discussion.

#### 3.1. Optimisation

Les TFC ont été quantifiés dans chacun des 17 échantillons d'extraits différents. Les valeurs expérimentales et prédites de la réponse mesurée de différente combinaison des conditions d'extraction sont présentées dans le tableau 3. Les teneurs en flavonoïdes totaux variaient de 110,46 à 162,03 mgEQ/g d'extrait obtenues respectivement avec les essais 2 et 17. La teneur maximale est obtenue lorsque le ratio liquide-solide, la température et la durée d'extraction étaient respectivement de 11,25 ml/g, 47,5°C et 160 min, tandis que la combinaison de 7,5 ml/g sous 35°C et durant 80 min respectivement pour le ratio liquide-solide, la température et le temps a présenté la plus faible teneur. L'analyse des paramètres du modèle de régression obtenu par ajustement de ces données de TFC a permis d'apprécier le degré d'adéquation du modèle. En ce sens, le coefficient de détermination  $R^2$  et l'absence du manque d'ajustement sont d'une importance capitale (Chan et al., (2009). Le coefficient de détermination  $R^2$  obtenu était de 0,9675 avec  $R^2$  ajusté 0,9257 et  $R^2$  prédit 0,7579. De plus, on peut remarquer que la différence entre  $R^2$  ajusté et  $R^2$  prédit est inférieure à 0,2 et la valeur p du manque d'ajustement supérieur à 0,05 suggérant que la réponse pourrait être suffisamment expliquée par le modèle mathématique obtenu ( $p < 0,001$ ). Le modèle de régression polynomiale du second ordre est présenté par l'équation (ii) :

$$Y \text{ (TFC en mgEQ/g)} = +160,32 + 11,99A - 0,0674B - 1,74C - 6,56A^2 - 14,77B^2 - 9,47C^2 - 1,98AB - 3,26AC - 3,14BC. \text{ (ii)}$$

Tableau 2 : Analyse de variance

Source	ddl	Sommes carrées	Carré moyen	F-value	p-value
Modèle	9	4997,48	555,28	23,15	0,0002
Linéaires	3	2005,40	668,47	27,87	0,000
Quadratiques	3	2796,52	932,17	38,86	0,000
Interactions	3	195,55	65,18	2,72	0,125
Erreur résiduelle	7	167,90	23,99		
Manque d'ajustement	5	163,25	32,65	14,04	0,0678
Erreur pure	2	4,65	2,33		

ddl : degré de liberté ;  $R^2=0,9675$  ;  $R^2$  ajusté= 0,9257 ;  $R^2$  prédit= 0,7579.

### 3.2. Effets des variables sur l'extraction des TFC

Seule la variable indépendante ratio liquide-solide a entraîné un effet linéaire positif et de façon significative ( $p<0,0001$ ) sur l'extraction des TFC (tableau 3). Il a aussi été remarqué que tous les termes quadratiques ont provoqué des effets de dénaturation importante ( $p<0,05$ ), tandis que aucun effet significatif n'a été observé avec les différentes interactions. Ceci pourraient être expliquer par l'existence d'un certain seuil pour chacune des variables étudiées au-delà duquel le rendement en TFC n'augmenterait plus. Les zones optimales d'extraction des TFC en fonction des variables prises deux à deux peuvent être observées sur les graphiques de la figure 1.

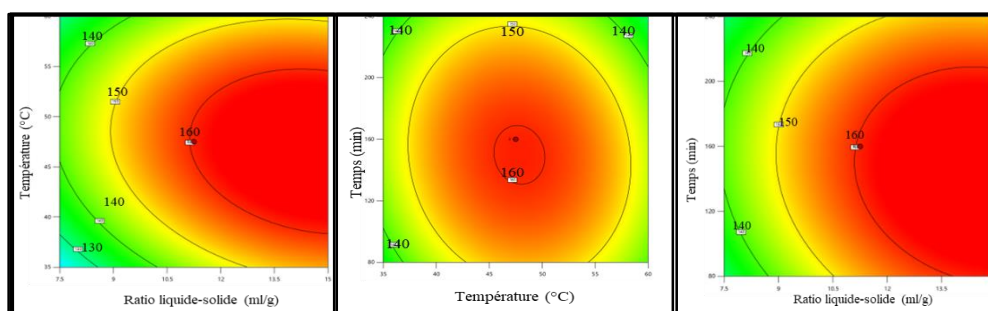


Fig. 1. Surfaces de contour

Tableau 3 : Coefficients et significativité statistique.

Réponse	TFC (mgEQ/g extrait)	
	Coefficients	p-value
<b>Termes</b>		
<b>Constant</b>	160,32	0,0002
<b>Linéaires</b>		
A, ratio liquide-solide	11,99	< 0,0001
B, Température	-0,0674	0,9609
C, Temps	-1,74	0,2299
<b>Quadratiques</b>		
A <sup>2</sup>	-6,56	0,0028
B <sup>2</sup>	-14,77	< 0,0001
C <sup>2</sup>	-9,47	0,0003
<b>Interactions</b>		
A*B	-1,98	0,2901
A*C	-3,26	0,1017
B*C	-3,14	0,1123

Tableau 4 : Variables indépendantes et réponse.

Run	Variables indépendantes			Réponse	
	Ratio liquide-solide (ml/g)	Température (°C)	Temps (min)	TFC (mgEQ/g extrait)	
				Expérimentales	Prédites
1	15,00 (1)	60,00(1)	80,00 (-1)	150,50	145,53
2	7,50 (-1)	35,00 (-1)	80,00 (-1)	115,28	110,94
3	11,25 (0)	47,50 (0)	160,00 (0)	160,46	160,39
4	15,00 (1)	35,00 (-1)	80,00(-1)	149,85	146,52
5	11,25 (0)	47,50(0)	294,54 (1,68)	135,30	128,85
6	11,25 (0)	26,48 (-1,68)	160,00 (0)	115,41	116,91
7	7,50 (-1)	35,00 (-1)	240,00 (1)	119,46	120,27
8	11,25 (0)	47,50 (0)	160,00 (0)	158,98	160,39
9	15,00 (0)	35,00 (-1)	240,00 (1)	140,87	141,48
10	7,50 (-1)	60,00 (1)	240,00 (1)	115,46	117,60
11	11,25 (0)	68,52 (1,68)	160,00(0)	118,71	118,90
12	17,56 (1,68)	47,50(0)	160,00 (0)	160,39	162,40
13	11,25 (0)	47,50 (0)	25,46 (-1,68)	128,79	136,93
14	4,94 (-1,68)	47,50 (0)	160,00 (0)	120,16	119,84
15	7,50 (-1)	60,00 (1)	80,00(-1)	123,97	122,17
16	15,00 (1)	60,00 (1)	240,00 (1)	129,06	132,41
17	11,25 (0)	47,50 (0)	160,00 (0)	162,03	160,39

Les données ont été exprimées sous forme de moyenne de trois (03) mesures.

### 3.3. Vérification des conditions optimales.

Les conditions optimales obtenues étaient de 14,88 ml/g pour le ratio liquide-masse avec une température de 46,86°C et une durée de 139,62 min. Les essais réalisés sous ces conditions ont permis d'avoir une teneur moyenne expérimentale de  $159,98 \pm 6,2$  mgEQ/g comparée à la valeur prédite qui était de  $166,43 \pm 4,5$ .

### 3.4. Analyse LC-MS

Deux composés flavonoïdes majoritaires ont été identifiés dans les extraits et quantifiés. Il s'agit de la Quercétine 3-O-glucuronide [M-H]<sup>-</sup> m/z 477, et du Kaempférol 3-O-glucuronide [M-H]<sup>-</sup> m/z 461. Ces composés ont été positivement identifiés en comparant temps de rétention et les caractéristiques des différents spectres MSMS à ceux des standards commerciaux. Ces composés ont déjà fait l'objet d'éventuelle dans des extraits du genre eucalyptus (Gullón et al., 2019; Singab et al., 2011).

## Conclusion

Au terme de cette étude, des conditions adéquates permettant d'optimiser l'extraction des TFC ont été déterminées en utilisant une procédure MSR simple et facile à mettre en œuvre. Les essais effectués sous les conditions optimales étaient en accord avec les valeurs prédites indiquant une reproductibilité du modèle utilisé. Les deux composés majoritaires identifiés pourraient servir de traceurs probablement au cours d'une étude des propriétés biologiques.

## Références :

- Abdel-Hameed, E.-S.S., 2009. Total phenolic contents and free radical scavenging activity of certain Egyptian Ficus species leaf samples. Food Chemistry 114, 1271–1277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.005>
- Ashraf, A., Sarfraz, R.A., Mahmood, A., Din, M. ud, 2015. Chemical composition and in vitro antioxidant and antitumor activities of Eucalyptus camaldulensis Dehn. leaves. Industrial Crops and Products 74, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.059>
- Batish, D.R., Singh, H.P., Kohli, R.K., Kaur, S., 2008. Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. Forest Ecology and Management 256, 2166–2174. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.08.008>
- Chan SW, Lee CY, Yap CF, Wan Aida WM, Ho CW (2009) Optimisation of extraction conditions for phenolic compounds from limau purut (Citrus hystrix) peels. Int Food Res J 16:203–213 - Recherche Google

- [WWW Document], n.d. URL [https://www.google.com/search?q=Chan+SW%2C+Lee+CY%2C+Yap+CF%2C+Wan+Aida+WM%2C+Ho+CW+\(2009\)+Optimisation+of+extraction+conditions+for+phenolic+compounds+from+limau+purut+\(Citrus+hystrix\)+peels.+Int+Food+Res+J+16%3A203%E2%80%9393213&rlz=1C1PNJJ\\_frBF959BF959&oq=Chan+SW%2C+Lee+CY%2C+Yap+CF%2C+Wan+Aida+WM%2C+Ho+CW+\(2009\)+Optimisation+of+extraction+conditions+for+phenolic+compounds+from+limau+purut+\(Citrus+hystrix\)+peels.+Int+Food+Res+J+16%3A203%E2%80%9393213&aqs=chrome..69i57.843j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=Chan+SW%2C+Lee+CY%2C+Yap+CF%2C+Wan+Aida+WM%2C+Ho+CW+(2009)+Optimisation+of+extraction+conditions+for+phenolic+compounds+from+limau+purut+(Citrus+hystrix)+peels.+Int+Food+Res+J+16%3A203%E2%80%9393213&rlz=1C1PNJJ_frBF959BF959&oq=Chan+SW%2C+Lee+CY%2C+Yap+CF%2C+Wan+Aida+WM%2C+Ho+CW+(2009)+Optimisation+of+extraction+conditions+for+phenolic+compounds+from+limau+purut+(Citrus+hystrix)+peels.+Int+Food+Res+J+16%3A203%E2%80%9393213&aqs=chrome..69i57.843j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed 1.18.23).
- Cuyckens, F., Claeys, M., 2004. Mass spectrometry in the structural analysis of flavonoids. *J. Mass Spectrom.* 39, 1–15. <https://doi.org/10.1002/jms.585>
- Gullón, B., Muñoz-Mouro, A., Lú-Chau, T.A., Moreira, M.T., Lema, J.M., Eibes, G., 2019. Green approaches for the extraction of antioxidants from eucalyptus leaves. *Industrial Crops and Products* 138, 111473. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111473>
- Ministère en charge de l'agriculture - [MAAH] Portail - Economie rurale et statistiques agricoles - Sous Rubrique [WWW Document], n.d. URL [https://www.agriculture.bf/jcms/c\\_5021/fr/economie-agricole](https://www.agriculture.bf/jcms/c_5021/fr/economie-agricole) (accessed 9.13.22).
- Naré, R.W.A., Savadogo, P.W., Gnankambary, Z., Nacro, H.B., Sedogo, M.P., 2015. Analyzing risks related to the use of pesticides in vegetable gardens in Burkina Faso. *Agriculture, Forestry and Fisheries* 4, 165–172.
- Ouédraogo, R.A., Kambiré, F.C., Kestemont, M.-P., Biédiers, C.L., 2019. Caractériser la diversité des exploitations maraîchères de la région de Bobo-Dioulasso au Burkina Faso pour faciliter leur transition agroécologique. *Cahiers Agricultures* 28, 20.
- Singab, A.-N., Ayoub, N., Al-Sayed, E., Martiskainen, O., Sinkkonen, J., Pihlaja, K., 2011. Phenolic Constituents of *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh, with Potential Antioxidant and Cytotoxic Activities 10.
- Son, D., Somda, I., Legreve, A., Schiffers, B., 2017. Pratiques phytosanitaires des producteurs de tomates du Burkina Faso et risques pour la santé et l'environnement. *Cah. Agric.* 26, 25005. <https://doi.org/10.1051/cagri/2017010>
- Son D., Zerbo F.K.B., Bonzi S., Legreve A., Somda I. et Schiffers B., 2018. Assessment of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) producers' exposure level to pesticides, in Kouka and Toussiana (Burkina Faso). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 204. doi: 10.3390/ijerph15020204) - Recherche Google [WWW Document], n.d. URL [https://www.google.com/search?q=Son+D.%2C+Zerbo+F.K.B.%2C+Bonzi+S.%2C+Legreve+A.%2C+Somda+I.+et+Schiffers+B.%2C+2018.+Assessment+of+tomato+\(Solanum+lycopersicum+L.\)+producers%2C+exposure+level+to+pesticides%2C+in+Kouka+and+Toussiana+\(Burkina+Faso\).+Int.+J.+Environ.+Res.+Public+Health%2C+15%2C+204.+doi%3A+10.3390%2Fijerph15020204&rlz=1C1PNJJ\\_frBF959BF959&oq=Son+D.%2C+Zerbo+F.K.B.%2C+Bonzi+S.%2C+Legreve+A.%2C+Somda+I.+et+Schiffers+B.%2C+2018.+Assessment+of+tomato+\(Solanum+lycopersicum+L.\)+producers%2C+exposure+level+to+pesticides%2C+in+Kouka+and+Toussiana+\(Burkina+Faso\).+Int.+J.+Environ.+Res.+Public+Health%2C+15%2C+204.+doi%3A+10.3390%2Fijerph15020204\)&aqs=chrome..69i57.902j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=Son+D.%2C+Zerbo+F.K.B.%2C+Bonzi+S.%2C+Legreve+A.%2C+Somda+I.+et+Schiffers+B.%2C+2018.+Assessment+of+tomato+(Solanum+lycopersicum+L.)+producers%2C+exposure+level+to+pesticides%2C+in+Kouka+and+Toussiana+(Burkina+Faso).+Int.+J.+Environ.+Res.+Public+Health%2C+15%2C+204.+doi%3A+10.3390%2Fijerph15020204&rlz=1C1PNJJ_frBF959BF959&oq=Son+D.%2C+Zerbo+F.K.B.%2C+Bonzi+S.%2C+Legreve+A.%2C+Somda+I.+et+Schiffers+B.%2C+2018.+Assessment+of+tomato+(Solanum+lycopersicum+L.)+producers%2C+exposure+level+to+pesticides%2C+in+Kouka+and+Toussiana+(Burkina+Faso).+Int.+J.+Environ.+Res.+Public+Health%2C+15%2C+204.+doi%3A+10.3390%2Fijerph15020204)&aqs=chrome..69i57.902j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed 11.2.22).
- Tarnagda, B., Tankoano, A., Tapsoba, F., Pane, B.S., Hissein, O.A., Djbrine, A.O., Drabo, K.M., Traoré, Y., Savadogo, A., 2017. Évaluation des pratiques agricoles des légumes feuilles : le cas des utilisations des pesticides et des intrants chimiques sur les sites maraîchers de Ouagadougou, Burkina Faso. *Journal of Applied Biosciences* 117, 11658–11668. <https://doi.org/10.4314/jab.v117i1.3>
- Woisky, R.G., Salatino, A., 1998. Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control. *Journal of Apicultural Research* 37, 99–105. <https://doi.org/10.1080/00218839.1998.11100961>

## Préparation et caractérisation d'une électrode à pâte de carbone modifiée avec une argile naturelle de Côte d'Ivoire

SANOUI Ali<sup>1,2,3\*</sup>, COULIBALY Mariame<sup>3</sup>, DABLE Pierre Jean-Marie Richard<sup>2</sup>, FORT Carmen Ioana<sup>4</sup> et TURDEAN Graziella Liana<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèses de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup> Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Laboratoire de Thermodynamique ; Traitement et Sciences des Surfaces et Interfaces ; Ingénierie et Physicochimie des Procédés et de Mécanique des Matériaux (L2-TSIPM), BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Ecole Normale Supérieure (ENS), Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées (LSPFA), 08 BP 10 Abidjan, Côte d'Ivoire

<sup>4</sup>Departement de Génie Chimique, Faculté de Chimie et génie chimique, Université "Babeş-Bolyai", 11 Arany Janos St., RO-400028, Cluj-Napoca, Roumanie

\*Auteur correspondant : sanouali2007@yahoo.fr

### Résumé

Dernièrement, la contamination de l'environnement par les éléments traces métalliques (ETM) a été à l'origine des problèmes écologiques et de santé publique. Le développement de méthodes pour la détermination de ces polluants dans les échantillons environnementaux est donc une nécessité. Concernant l'électroanalyse, la détection des ETM requiert des matériaux sensibles et sélectifs utilisant des techniques d'investigation simples. Connaissant les propriétés des matériaux argileux, le but de l'étude était la préparation et la caractérisation du point de vue des propriétés électrochimiques d'une électrode à pâte de carbone (EPC) modifiée par une argile (ADI) provenant de Côte d'Ivoire. L'étude des propriétés électrochimiques des EPC-ADIx% (x représente le pourcentage d'argile dans le matériel composite), a été réalisée en utilisant la voltamétrie cyclique en solution de ferri/ferrocyanure. L'électrode EPC-ADI15% ayant la plus grande surface électro-active par rapport à l'électrode à pâte de carbone nue (EPC) a été caractérisée pour la détection du cuivre par la voltamétrie onde-carrée, avec  $s = 0,9$  A/M, LD = 0,8  $\mu$ M et appliqué dans un échantillon d'eau réel avec un recouvrement de 96,05%. L'électrode peut être utilisée dans des échantillons réels et la détection des ions métalliques Cd, Pb, Zn et Fe sera investiguée.

**Mots clés :** Electrodes à pâte de carbone, argile naturelle, voltamétrie cyclique, éléments traces métalliques

### Preparation and characterization of a carbon paste electrode modified with natural clay from Côte d'Ivoire

#### Abstract

In recent years, the contamination of the environment by metallic trace elements (MTE) has been at the origin of ecological and public health problems. The development of methods for the determination of these pollutants in environmental samples is, therefore, a necessity. Concerning the electroanalysis, the detection of MTE requires sensitive and selective materials using simple investigation techniques. Considering the properties of clay materials, the aim of the present study was the preparation and characterization from the point of view of the electrochemical properties of a carbon paste electrode (CPE) modified with clay (ADI) from the Ivory Coast. The study of the electrochemical properties of CPE-ADIx% electrodes (x represents the percentage of clay in the composite material), was carried out using cyclic voltammetry in ferri/ferrocyanide solution. The CPE-ADI15% electrode having the largest electro-active surface compared to the bare carbon paste electrode (CPE) was used for the detection of the copper by square-wave voltammetry, with  $s = 0.9$  A/M, LOD = 0.8  $\mu$ M, and was applied in a real water sample with a recovery of 96.05%. The electrode can be used in real water samples and will be investigated for Cd, Pb, Zn and Fe detection.

**Keywords:** Carbon paste electrode, natural clay, cyclic voltammetry, metallic trace elements

#### 1. Introduction

Les écosystèmes aquatiques sont contaminés par les éléments traces métalliques (ETM) qui sont connus pour nuire aux organismes, en raison de leur persistance dans l'environnement et leur tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques [1]. Au cours de ces dernières années, la contamination de l'environnement par les ETM a soulevé des problèmes écologiques et de santé publique [2]. L'augmentation effrénée des activités anthropiques telles que les activités agricoles, domestiques, minières et industrielles [3] contribuent énormément à élever les niveaux des éléments traces dans l'eau [4]. Contrairement aux composés organiques, les ETM, ne peuvent pas

être dégradés biologiquement ou chimiquement, d'où leur persistance dans l'environnement aquatique [5]. Les conséquences d'une eau contaminée par les ions métalliques sont multiples pour l'environnement et la santé [6].

Les techniques d'analyse spectrales et chromatographiques sont généralement utilisées pour la quantification de ces métaux à l'état de trace. Toutefois, les méthodes électrochimiques utilisant *in-situ* des électrodes chimiquement modifiées sensibles et sélectifs représentent une alternative très simple aux méthodes standardisés [7]. Dans ce contexte, l'usage des argiles avec leurs grandes surfaces spécifiques, leurs conductivités électriques ainsi que la capacité d'échange ionique [8] pourraient être une alternative à la préparation d'électrodes chimiquement modifiées.

L'objectif générale de cette étude est la valorisation des argiles de Côte d'Ivoire dans la détection des éléments traces métalliques.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériaux et produits chimiques

L'argile (ADI) utilisée dans ce travail a été extrait à Adiaho au Sud – est de la Côte d'Ivoire. Après extraction, l'échantillon brute a été concassé, broyé puis tamisé selon la granulométrie voulu et utilisé sans traitement. Les produits chimiques utilisés ont été obtenus commercialement et utilisés sans aucune purification. Il s'agissait de  $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , KCl,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONa$  et la poudre de graphite ainsi que l'huile de paraffine. Les solutions ont toutes été préparées avec de l'eau distillée et les expériences ont été réalisées à température ambiante.

### 2.2. Préparation des électrodes

Les électrodes à pâte de carbone nue (EPC) ou modifiée avec l'argile (EPC-ADI) ont été préparées en mélangeant une quantité bien définie de poudre de graphite avec de l'argile et de l'huile de paraffine dans un rapport de matière solide et liquide 70 : 30 (masse/vol).

Le mélange a été homogénéisé manuellement dans un mortier en agate pendant 30 minutes. Les différents rapports de mélange sont présentés dans le tableau I.

**Tableau I** : Composition des différents mélanges

Dénomination	Pâte de carbone (%)	Argile (%)	Paraffine (%)
Pâte nue (CPE)	70	0	30
EPC-ADI 5%	65	5	30
EPC-ADI 10%	60	10	30
EPC-ADI 15%	55	15	30
EPC-ADI 20%	50	20	30
EPC-ADI 25%	45	25	30
EPC-ADI 30%	40	30	30

Les différentes pâtes préparées (EPC-ADI et EPC) ont été par la suite introduites dans la cavité intérieure d'un tube cylindrique de 3 mm de diamètre. Le contact électrique a été assuré par un fil de cuivre connecté à la pâte à l'extrémité du tube.

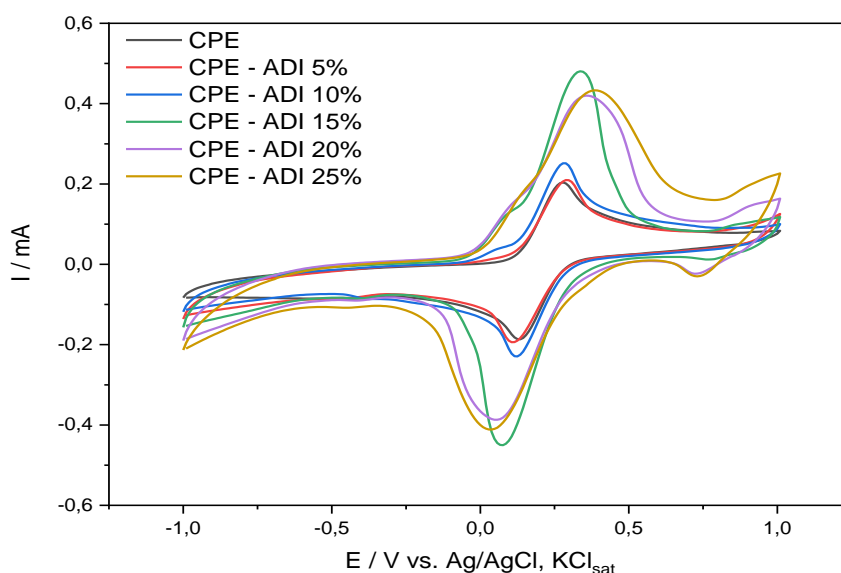
### 2.3. Mesures électrochimiques

La voltamétrie cyclique a été réalisée à l'aide du potentiostat Autolab PGSTAT10 (Eco Chemie) couplé à un ordinateur équipé du système d'analyse GPES version 4.9.007. L'activité des électrodes préparées a été étudiée dans une solution 5 mM de  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  dans 0,1 M KCl à différente vitesse de balayage. Les voltamogrammes ont été enregistrés après immersion de l'électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une électrode de référence (Ag/AgCl, KCl sat) et une électrode auxiliaire en platine (Pt). Les courbes ont été enregistrées à température ambiante. Le logiciel OriginPro 2018 a été utilisé pour la construction des voltamogrammes et le tracé des graphes Ip en fonction de  $v^{1/2}$ .

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Etude de l'activité des électrodes à pâte de carbones modifiées et nue

L'activité des électrodes préparées a été étudiée dans une solution 5 mM de  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  dans 0,1 M KCl à différentes vitesses de balayage, entre 5 – 150 mV/s. Le comportement de la solution de fero-ferricyanure sur les différentes électrodes à pâte de carbone modifiées (EPC-ADI) présentent une paire de pics anodique et cathodique, placée entre 0 et 05 V vs Ag./AgCl, KCl<sub>sat</sub>. Le processus redox est décrit par la réaction électrochimique (1) :



**Figure 1** : Voltamétrie cyclique sur les électrodes CPE et EPC-ADI avec différentes quantités d'argile ADI. Conditions expérimentales: électrolyte, solution 5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  en 0,1 M KCl; vitesse de balayage, 50 mV/s; potentiel de départ, -1 V vs. Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub>.

#### 3.2. Etude des paramètres électrochimiques

Les paramètres électrochimiques des électrodes ( $\Delta E_p$ ,  $E^{0'}$  et  $I_{pa}/I_{pc}$ ) ont également été évalués. Les résultats présentés dans le tableau II confirment que le processus redox étudié a un comportement quasi-réversible ( $\Delta E_p > 60$  mV) [9].

**Tableau II** : Paramètres électrochimiques du processus redox étudié sur des électrodes modifiées.

Electrodes	Caractéristiques électriques						$E^{0'}(V)$
	$E_{Pa}$ (V)	$E_{Pc}$ (V)	$ I_{Pa} $ (A)	$ I_{Pc} $ (A)	$\Delta E_p$ (V)	$\frac{ I_{Pa} }{ I_{Pc} }$	
<b>EPC</b>	0,278	0,134	1,785E-4	1,703E-4	0,144	1,048	0,206
<b>EPC-ADI 5%</b>	0,288	0,115	1,737E-4	1,753E-4	0,173	0,991	0,202
<b>EPC-ADI 10%</b>	0,278	0,125	2,134E-4	2,166E-4	0,153	0,985	0,202
<b>EPC-ADI 15%</b>	0,336	0,077	4,348E-4	4,173E-4	0,259	1,042	0,207
<b>EPC-ADI 20%</b>	0,355	0,057	3,562E-4	3,447E-4	0,298	1,033	0,206
<b>EPC-ADI 25%</b>	0,375	0,038	3,393E-4	3,585E-4	0,337	0,946	0,207

#### 3.3. Estimation de la surface électroactive

La surface électroactive des électrodes a été déterminée utilisant l'équation de Randles Sevcik [10] (équation 2) et comparée à celle de la pâte nue.

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (2)$$



Où :  $I_p$  = curenent de pic en A;  $n$  = numero d'électrons transféré dans la reaction redox;  $A$  = surface de l'électrode en  $cm^2$ ;  $D$  = coeficient de difusion en  $cm^2/s$ ;  $C$  = concentration de l'espece redox en  $mol/cm^3$ ;  $v$  = vitesse de balayage en  $V/s$ .

Connaisant la valeur du coeficient de diffusion  $D = 6,5 \times 10^{-6} cm^2/s$  pour la solution de 5 mM de  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  [11], la surface active ( $A/cm^2$ ) a été calculée de la pente des représentations  $I$  versus  $v^{1/2}$ . Les résultats sont consignés dans le tableau III.

**Tableau III** : Surfaces actives des électrodes ECP et ECP-ADI. Conditions expérimentales : voir Fig 1.

Electrodes	Surface active (A)	Rapport ( $A_{EPC-ADI}/A_{EPC}$ )
EPC	94,88	
EPC-ADI 5%	107,07	1,128
EPC-ADI 10%	122,96	1,296
<b>EPC-ADI 15%</b>	<b>502,14</b>	<b>5,292</b>
EPC-ADI 20%	175,58	1,851
EPC-ADI 25%	171,00	1,802

Les résultats confirment que l'électrode **EPC-ADI 15%** a une surface active 5 fois plus grande en comparaison à la pâte nue et approximativement 2 fois plus par rapport aux autres électrodes modifiées.

### 3.4. Détection des cations cuivre (II)

#### 3.4.1. Paramètres optimaux

Les performances analytiques de l'électrode modifiée par l'argile ADI pour la détection du cuivre en milieu aqueux ont été évalués. Les paramètres d'optimisation du capteur électrochimique préparée sont contenus dans le tableau IV.

**Tableau IV** : Conditions expérimentales optimales pour la détection des ions cuivre

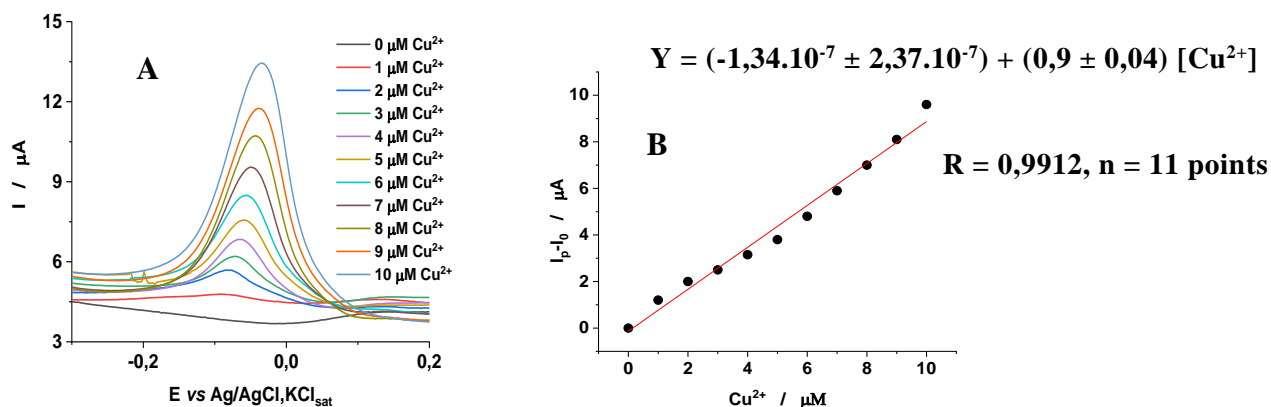
Electrolyte	Tampon acetate 0,1 M
pH de l'électrolyte support	4,44
Fréquence	10 Hz
Amplitude	20 mV
Pas de potentiel	3 mV
Potentiel de départ	-1,2 V
Temps de déposition	180 s
Potentiel de déposition	-1,4 V

#### 3.4.2. Courbe de calibration

En vue d'obtenir une méthode d'analyse quantitative, l'intensité du courant est reliée à la concentration de l'ion cuivre. On réalise donc une courbe de calibration. Dans la présente étude, la courbe de calibration se situe dans la gamme de concentration comprise entre  $1.10^{-6} mol. L^{-1}$  et  $10.10^{-6} mol.L^{-1}$ . Les voltamogrammes sont présentés par la figure 2 (A) et la courbe de calibration correspondant par la figure 2 (B). La droite de régression obtenue a pour équation :

$$I_p - I_0 (A) = (-1,34.10^{-7} \pm 2,37.10^{-7}) + (0,9 \pm 0,04) [Cu^{2+}] (M) \quad (3)$$

Le coeficient de corrélation  $R = 0,9912$  est élevé et proche de 1 ; traduisant une forte corrélation entre les points expérimentaux et la courbe de régression.



**Figure 2 :** (A) Voltammograms onde-carrée pour la détection du Cuivre avec l'électrode EPC-ADI 15%. Conditions expérimentales : électrolyte, tampon acétate 0,1 M, pH 4,5 ; fréquence, 10 Hz ; amplitude 20 mV ; step potentiel, 3 mV, potentiel de départ, -1,2 V vs. Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub> ; temps de déposition, 180 s ; potentiel de déposition -1,4 V vs. Ag/AgCl, KCl<sub>sat</sub>. (B) Courbe de calibration de l'électrode EPC-ADI 15% dans l'intervalle 1 μM à 10 μM.

Les paramètres analytiques de l'électrode développée sont résumés dans le tableau V. Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été calculées à partir des équations (4) et (5).

$$\text{LD} = 3 \text{ Sd/m} \quad (4)$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ Sd/m} \quad (5)$$

Avec **m** : la pente de la courbe de calibration et **Sd** : l'écart-type.

**Tableau V :** Paramètres analytiques de l'électrode EPC-ADI 15% pour la détection du Cu.

Pente (A/M)	Ecart-type	R	LD (μmol/L)	LQ (μmol/L)
$(0,90 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$2,37 \cdot 10^{-7}$	0,9912	0,8	2,63

Les données du tableau V montrent que l'électrode modifiée par ADI à 15% est sensible à la détection des ions cuivre avec une limite de détection de 0,8 μmol/L. Une technique analytique est valide quand elle fournit une limite de détection et de quantification faibles [12].

### 3.4.3. Analyse comparative

Le tableau VI montre une comparaison de la limite de détection pour la détection du cuivre à l'aide de différents types d'électrodes. Le capteur électrochimique proposé a montré une limite de détection basse ( $8,0 \times 10^{-7}$  M) et inférieure à la norme recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour les eaux de consommation qui est de 2000 μg/L, soit 31,496 M [13]. L'électrode modifiée a été utilisée avec succès pour la détermination de Cu<sup>2+</sup> dans une eau de source avec une bonne récupération.

**Tableau VI :** Comparaison de la sensibilité avec ceux rapportés dans la littérature

Electrodes	Technique	Limite de détection	Références
EPC - DTPT	Méthode potentiométrique	$7,0 \times 10^{-7}$ M	[14]
EPC-pDAN	DPASV	$7,874 \times 10^{-6}$ M	[15]
EPC-Kga-1b 5%	DPASV	$1,256 \times 10^{-6}$ M	[16]
EPC-ADI 15%	SWV	$8,0 \times 10^{-7}$ M	Présente étude

#### 4. Conclusion

La présente étude avait pour objectif de valoriser les argiles de Côte d'Ivoire dans la détection des éléments traces métalliques en les utilisant comme modifiant des électrodes à pâte de carbone. Les électrodes modifiées par l'argile ont présenté une activité électrochimique au contact du ferri/ferrocyanure. L'insertion de l'argile dans la pâte de carbone a amélioré la sensibilité de l'électrode, avec une meilleure activité électrochimique et une surface active plus grande pour un ajout de 15% d'argile. L'électrode à pâte de carbone modifiée à l'argile, EPC – ADI 15%, a été utilisée pour la détection des ions cuivre en voltamétrie à onde carrée dans une solution aqueuse avec une limite de détection de 0,8  $\mu\text{mol/L}$  soit 50,8  $\mu\text{g/L}$ .

#### 5. Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) et le Gouvernement de la Roumanie pour leur soutien financier à travers la bourse « Eugen Ionescu » 2020-2021.

#### 6. Bibliographie

- [1] Gwaski P.A., Ibrahim R.H., Bukar A.M. The Physico-Chemical Analysis of Water Sample from Fish Pond, Department of Animal Production Technology, Ramat Polytechnic, Maiduguri, Borno State, Nigeria, Greener Journal of Chemical Science and Technology, (2017) 2 (1) : 001 – 005.
- [2] Singh, R.; Singh, A.; Bhadouria, R. et Yadav, H.K. Impact and assessment of heavy metal toxicity on water quality, edible fishes and sediments in lakes: a review. Trends in Biosciences, (2017) 10 (8); 1551-1560.
- [3] Zaki, M.S.; Zakaria, A.; Abd El-Moneen, E.I. et Noor Eldeen, A.I. Effect of cadmium toxicity on vertebrates, Electron. Physician. (2016) 8 (2) ; 1964 – 1965
- [4] Bakary, I. et Koffi, Y.M. Paramètres physiques et chimiques et métaux lourds des eaux de la Lagune Ebrié (Côte d'Ivoire): influence de la marée et des effluents liquides urbaines. J. Mater. Environ. Sci. (2015) 6 (5); 1321-1329.
- [5] Alkam, F.M.; Al-Haidarey, M.J.S. et Alasedi, K.K. A Study of Some Physicochemical Parameters and Heavy Metals in the Diwanayah River / Euphrates, Iraq. International Journal of Science and Research. (2014) 3 (5); 1915 – 1918.
- [6] Li, Y.; Bai, P.; Yan, Y.; Yan, W.; Shi W. et Xu R. Removal of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials. (2019) 273; 203–21.
- [7] N'Dri, S.R. Etude des interfaces solide/liquide. Cas des électrodes à pâte de carbone ou de silicium modifiées ou non, en contact avec des solutions électrolytiques d'indigo carmine : Application à la détection de trace de mercure. Thèse de Doctorat, Université Felix Houphouët Boigny, Abidjan (Côte d'Ivoire). 2017.
- [8] Bouazza, F. Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, Algérie. 2019.
- [9] Brett et Brett Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press. 1993. 444p.
- [10] Bard, A.J. et Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, 2001. 850p.
- [11] Ye, J.-S.; Wen, Y.; Zhang, W.D.; Cui, H.-F.; Gan, L.M.; Xu, G.Q.; Sheu, F.-S. J. Electroanal. Chem. 2004 ; 562 (241).
- [12] Arrigan, D. W. Tutorial review. Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes. *Analyst*, 119(9), 1953-1966(1994).
- [13] WHO. (2017). Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organization, Geneva
- [14] Abbaspour, A. & S.M.M. Moosavi (2002). *Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method. Talanta*, 56(1), 91–96. doi:10.1016/s0039-9140(01)00549-5
- [15] Coulibaly M. 2008. Développement de méthodes électrochimiques pour la détection de trace de métaux lourds : application à l'analyse du cuivre, du sélénium et du manganèse dissous dans des milieux complexes. Mémoire de Thèse de Doctorat. Université de Cocody, Côte d'Ivoire, p 325.

[16] Gauly L.P. 2019. Elaboration d'un capteur électrochimique à base d'argile (Kaolin) : Application à la détection des ions cuivre (II) et plomb (II). Mémoire de Master. Université Félix Houphouët Boigny, Côte d'Ivoire, 71p

## Activité antiplasmodiale et composés Flavonoïdes de *Lantana rhodesiensis*

Fatimata Nea<sup>1,2,\*</sup>, Michel Boni Bitchi<sup>1</sup>, Zanahi Félix Tonzibo<sup>1</sup>, Michel Frederich<sup>3</sup>, and Marie-Laure Fauconnier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Constitution et Réaction de la Matière, UFR-SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 01 BP 582 Abidjan 01, Côte d'Ivoire ;

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie des Molécules Naturelles, Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège, Passage des Déportés 2, B-5030 Gembloux, Belgique ;

<sup>3</sup>Laboratoire de Pharmacognosie, Centre de recherche interdisciplinaire sur les médicaments (CIRM), Université de Liège, Avenue Hippocrate 15, 4000 Liège, Belgique ;

Corresponding Author: [neafatima@gmail.com](mailto:neafatima@gmail.com)

En médecine traditionnelle, de nombreuses plantes sont utilisées en décoction et en infusion pour le traitement de plusieurs maladies. *Lantana rhodesiensis* est utilisé en médecine traditionnelle pour traiter les rhumatismes, le paludisme, le cancer. L'objectif de ce travail était de mieux comprendre l'origine de ces utilisations traditionnelles, d'isoler et caractériser les molécules bioactives. Pour ce faire, la détermination du contenu phénolique et flavonoïde total dans les feuilles, tiges et racines de *Lantana rhodesiensis* a été réalisée. L'activité antiplasmodiale a été évaluée en utilisant des stades érythrocytaires asexués de *Plasmodium falciparum*. Les structures des composés isolés ont été établies par analyse spectrale, principalement LC-MS, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et RMN 2D. Les résultats ont montré que la teneur en polyphénols et en flavonoïdes est plus élevée dans les feuilles que dans les tiges et les racines. Les feuilles ont présenté une activité antiplasmodiale élevée par rapport aux tiges et aux racines. À partir des feuilles, une nouvelle flavone (1) et trois autres flavones ont été isolés, il s'agit de : 5,6,3',5'-tetrahydroxy-7,4'-diméthoxyflavone (1) ; 5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentaméthoxyflavone (2) ; 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetraméthoxyflavone (3) et 5,6,3'-trihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone (4). Cette étude a montré l'intérêt des feuilles de *Lantana rhodesiensis* pour le traitement du paludisme en médecine traditionnelle. L'évaluation de l'activité antiplasmodiale des molécules isolées est envisagée.

**Mots clés :** *Lantana rhodesiensis*, activité antiplasmodiale, flavones.

### Anti-malaria activity and Flavonoid compounds from *Lantana rhodesiensis*

**Abstract :** In traditional medicine numerous plants are used in decoction and infusion forms for the treatment of several diseases. *Lantana rhodesiensis* is used in traditional medicine to treat rheumatism, malaria, cancer. The aim of this work was to better understand the origin of those traditional uses, to isolate and characterize the bioactive molecules. To do so, the determination of the total phenolic and total flavonoid content in leaves, stems and roots from *Lantana rhodesiensis* was performed. Anti-malaria activity was evaluated using asexual erythrocyte stages of *Plasmodium falciparum*. The structures of the isolated compounds were established by spectral analysis, mainly LC-MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and 2D-NMR. Results showed that the level of polyphenols and flavonoids was higher in leaves than in stems and roots. The leaf exhibited high anti-malaria activity in comparison with stem and root. From the leaves, a new flavone (1) and three other flavones were isolated, they are: 5,6,3',5'-tetrahydroxy-7,4'-diméthoxyflavone (1); 5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentaméthoxyflavone (2); 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetraméthoxyflavone (3) and 5,6,3'-trihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone (4). This study showed the interest of *Lantana rhodesiensis* leaves for the treatment of malaria in traditional medicine. The evaluation of the anti-malaria activity of the isolated molecules is envisaged.

**Keywords :** *Lantana rhodesiensis*, anti-malaria activity, flavones.

## 1. Introduction

*Lantana rhodesiensis* (*L. rhodesiensis*) est une plante aromatique utilisée en médecine traditionnelle pour traiter de nombreuses maladies, telles que les rhumatismes, le diabète [1], le paludisme [2], le cancer [3]. C'est une herbe ligneuse ou un petit arbuste moins de 2 m de haut, souvent avec plusieurs tiges, et sans épines, originaire des régions subtropicales et régions tropicales. *L. rhodesiensis* peut être trouvé dans de nombreux pays africains, tels que la Tanzanie, Kenya, Rwanda, Éthiopie, Malawi, Cameroun, Soudan, Burkina Faso et Côte d'Ivoire [1]. Plusieurs études ont corrélé les usages traditionnels de cette plante avec des activités biologiques et sa composition chimique. A titre d'exemple, des extraits aqueux de *L. rhodesiensis* ont été examinés pour leurs activités hypoglycémiques chez les rats diabétiques [1]. Afin de justifier sa traditionnelle utilisation pour le traitement du

cancer, l'activité antiproliférative de *L. rhodesiensis* a été évaluée. Les résultats ont montré que cette plante induit un fort effet antiprolifératif contre les cellules cancéreuses in vitro.

L'objectif principal de cette recherche était de corréler l'utilisations de *L. rhodesiensis* en médecine traditionnelle pour le traitement de la malaria avec la composition phytochimique de la plante. Les organes de *L. rhodesiensis* ont été considérés séparément dans afin de déterminer la partie la plus active de la plante. Enfin, quatre flavonoïdes majeurs ont été isolés des feuilles de *L. rhodesiensis* et leurs structures ont été déterminées.

## **2. Matériels et Méthodes**

### **2.1. Matériels végétales**

Des feuilles, des tiges et des racines de *L. rhodesiensis* ont été collectées dans le le nord de la Côte d'Ivoire à Kapélé (9°25'60" N, 5°42'0" W). La collecte des échantillons a eu lieu le matin, de 9h00 à 12h00. Le matériel végétal a été identifié par le professeur Ake Assi et un spécimen de référence (N° UCJ017435) a été déposé au Centre National de Floristique (CNF, Abidjan, Côte d'Ivoire). Chaque organe végétal a été séché pendant une semaine à température ambiante (25°C) et a ensuite été broyé en une poudre fine à l'aide d'un broyeur à billes mécanique, type BB-27 (E2ME).

### **2.2. Détermination des classes phytochimiques**

La révélation des classes phytochimiques contenues dans la plante étudiée a été déterminée par des tests en tube, réalisés sur la poudre végétale des feuilles, tiges et racines de la plante. Les différents tests ont été effectués selon les méthodes décrites par Bekro *et al.* 2008; Bidie *et al.* 2011 [4, 5].

### **2.3. Dosages des composés phénoliques**

Le contenu phénolique total des extraits a été mesuré par la méthode Folin-Ciocalteu selon la procédure de McDonald *et al.* 2001 [6] avec quelques modifications, l'acide gallique a été utilisé comme standard.

Toutes les analyses ont été effectuées en triplicata. La teneur totale en phénol a été calculée en mg d'équivalent acide gallique (EAG)/g d'extrait de plante selon l'équation suivante [7]

$$T = C \times \frac{V}{M}$$

T : teneur phénolique totale en mg d'équivalent acide gallique (EAG)/g d'extrait de plante,

C : concentration d'acide gallique établie à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage en mg/mL ( $y = ax + b$ , où  $y =$  absorbance de l'acide gallique et  $x = C$ ), V : volume de la solution d'extrait en mL, M : masse de l'extrait en g.

La teneur totale en flavonoïdes de chaque extrait d'organe de *L. rhodesiensis* a été déterminée par la méthode décrite par Martial-didier et al [8] avec des modifications mineures, la quercétine a été utilisée comme standard. Toutes les analyses ont été effectuées en triplicat. Les résultats ont été exprimés en mg d'équivalent quercétine (QE)/g d'extrait de plante.

### **2.4. Activité anti-malaria**

Les stades érythrocytaires asexués de la souche 3D7 de *P. falciparum*, sensible à la chloroquine, ont été maintenus en culture in vitro continue, selon la procédure de Trager et Jensen. Les érythrocytes hôtes étaient des globules rouges humains A+ obtenus d'un patient aux Pays-Bas (BEI Reagent Search) [9, 10].

Des solutions d'extraits bruts ont été préparées dans du DMSO (Sigma-Aldrich D- 4540) à 10 mg/mL (ou 1mg d'extrait dilué dans 100µL de DMSO).

Les solutions d'extraits et de composés testés ont été diluées 10 fois avec du milieu de culture prêt à l'emploi pour donner une solution à 1 mg/ml (concentration finale de DMSO). Chaque échantillon d'essai a été appliqué en une série de huit dilutions doubles dans une plaque de 96 puits (Nunc, 167008) et testé en trois exemplaires. La parasitémie était de 2 % et l'hématocrite de 1 %, comme décrit par Murebwayire et al [11] des hématies non parasitées sont également utilisées comme témoins négatifs (blanc). L'artémisinine 98 % (Sigma-Aldrich, Machelen, Belgique) à une concentration initiale de 100 ng/mL a été utilisée comme témoin positif dans toutes les expériences.

La plaque est incubée pendant 48 heures à 37 °C dans une boîte à culture hermétiquement fermée imprégnée d'un sachet de gaz Genbox microaer (Biomérieux, 96125) générant un milieu microaérobie. Elle est ensuite congelée pendant plus ou moins 24 heures à -20 °C, puis décongelée à 37 °C pendant 45 minutes. Vingt µL de chaque puit homogénéisé sont transférés dans une nouvelle plaque à 96 puits et additionnés de 100 µL d'une solution composée d'1 mL de Triton X-100 (Sigma, X100), 10 mg de saponine (Merck, A18820), 1 g de lithium L-lactate (Sigma, L2250) et 200 mg d'APAD (Sigma, A5251) / 100 mL de tampon TRIS pH8 (Sigma, T6664).

La nouvelle plaque à 96 puits est incubée pendant 15 minutes à 37 °C, ensuite 20 µL d'un mélange de solution préparé d'1 mL d'une solution de 2 mg NTB (Nitrotetrazolium blue chloride, Sigma, N6639) / ml dans de l'eau distillée et d'1 mL d'une solution de 0,1 mg de PES (Phenazine ethosulfate, Sigma, P4544) / mL dans du tampon TRIS pH8 sont ajoutés à l'abri de la lumière et incubés 30 à 45 minutes à 37 °C. La croissance des parasites a été estimée par la détermination de l'activité du lactate déshydrogénase (LDH), selon la méthode colorimétrique décrite en 1993 par Makler et al [12, 13].

L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (Stat Fax 2100) à 630nm. L'intensité de coloration est proportionnelle à la quantité d'enzyme présente dans le milieu réactionnel et donc à la quantité de parasites. Les valeurs de la CI<sub>50</sub> ont été calculées à partir des graphiques.

## 2.5. Extraction, isolement et caractérisation de Composés

Pour ce faire, 1,0 kg de feuilles sèches de *L. rhodesiensis* a été broyé et mélangé à 15 L de MeOH/H<sub>2</sub>O (50/50, v/v). La solution d'extrait a été concentrée sous vide pour donner un résidu brun foncé (122 g). Quarante-cinq grammes de ce résidu ont été mis en suspension dans MeOH/H<sub>2</sub>O (850 mL). Cette solution a été successivement partagée avec des solvants de polarité croissante tels que l'hexane, le dichlorométhane (CHCl<sub>3</sub>) et l'acétate d'éthyle (EtOAc) (1,0 L : 2 × 500 mL chacun). La fraction EtOAc (22,7 g) a été purifiée sur un gel de silice CC avec des solvants CHCl<sub>3</sub>-EtOAc par étapes (30:0 à 70:100) et des solvants EtOAc-MeOH par étapes (95:0 à 5:100) pour obtenir huit sous-fractions (FAE.1-FAE.8), après avoir combiné les éluats sur la base de l'analyse TLC (Thin-layer chromatography). La sous-fraction FAE.2 (2,5 g) a été séparée en utilisant une HPLC préparative avec un mélange ACN-H<sub>2</sub>O + 0,1% HFO (20-40% ACN) pendant 25 min pour obtenir le composé 1 (4,8 mg). En outre, la fraction CHCl<sub>3</sub> (10,7 g) a été purifiée sur une colonne de chromatographie sur gel de silice (CC) avec un gradient de solvants CHCl<sub>3</sub>-EtOAc (70:0 à 30:100) et par étapes de solvants EtOAc-MeOH (90:0 à 10:100) pour obtenir 24 éluats. Les dépôts ont été obtenus à partir des sous-fractions FD1p, FD2p, FD3p, FD5p, FD6p, FD7p, FD12p et FD13p. D'autres sous-fractions (FDM.1-FDM.10) ont été obtenues après que les éluats aient été combinés selon l'analyse CCM. Les sous-fractions FD1p, FD2p et FD3p ont été séparées en utilisant une HPLC préparative avec un système de solvant ACN-H<sub>2</sub>O + 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20100% ACN) pendant 25 min pour donner le composé 2 (16,7 mg) et le composé 3 (7,0 mg). La sous-fraction FDM.5 a également été soumise à une HPLC préparative avec un système de solvant ACN-H<sub>2</sub>O + 0,1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (35-45 % ACN) pour obtenir le composé 4 (13,0 mg). Les structures des composés ont été établies par analyse spectrale, principalement HR ESI-MS, Q-TOF, 1H, 13C et 2D-NMR (COSY, HSQC, et HMBC), ainsi qu'en comparant leurs données spectroscopiques avec celles rapportées dans la littérature.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Détermination des différentes classes phytochimiques

Les tests en tube ont permis de mettre en évidence la présence des flavonoïdes, des tanins, des stérols/triterpènes, des saponines, des alcaloïdes et des polyphénols. Nous notons des tests négatifs pour les leucoanthocyanes et anthocyanes dans les organes étudiés.

**Tableau 1 :** Caractérisation des différents groupes chimiques présents dans les organes étudiés

Classes phytochimiques	Tests réalisés	Feuilles	Tiges	Racines
Polyphénols	Chlorure de fer 2%	+++	++	+
Flavonoïdes	Cyanidine	+++	+	+
Terpènes et Stéroïdes	Leiberman et Burchard	++	+	++
	catéchiques			
Tanins galliques	Stiasny	++	+	+
	Stiasny	++	++	+
Saponines	Formation de mousse	+	+	++
Alcaloïdes	Dragendorff	+	+	+
Leucoanthocyanes	Cyanidine	-	-	-
Anthocyanes	Cyanidine	-	-	-

Légende :

+++ = quantités très élevées / abondant

++ = quantités élevées / moyen

+ = faible quantité / faible

- = non détectable / absent

Les résultats obtenus de ce screening phytochimique ont montré que le niveau de flavonoïdes et de polyphénols est plus élevé dans les feuilles que dans les tiges et les racines. Cependant, les racines contiennent des quantités de saponines plus élevées que les feuilles et les tiges. Les classes phytochimiques détectées dans le broyat des feuilles avaient également été détectées dans l'extrait aqueux des feuilles dans une étude antérieure [14].

L'extrait méthanolique de la partie aérienne constituée de tiges et de feuilles a présenté des niveaux très élevés de tanins par rapport aux stéroïdes/triterpènes, flavonoïdes et saponines [3].

### 3.2. Dosages des composés polyphénoliques

Les teneurs en polyphénols totaux varient de  $153,37 \pm 0,61$  à  $273,27 \pm 0,48$  mg EAG/g extrait. La meilleure teneur a été obtenue dans l'extrait des feuilles ( $273,27 \pm 0,48$  mg EAG/g extrait). Concernant le dosage des flavonoïdes totaux, les teneurs varient de  $34,87 \pm 0,34$  à  $110,54 \pm 0,46$  mg EQ/g extrait. De même l'extrait des feuilles présente la plus forte teneur avec  $110,54 \pm 0,46$  mg EQ/g extrait. La plus faible teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux est observée dans l'extrait des racines, avec une valeur de  $153,37 \pm 0,61$  mg EAG/g extrait pour les polyphénols totaux et une valeur de  $34,87 \pm 0,34$  mg EQ/g extrait pour les flavonoïdes totaux.

D'une manière générale, le test de quantification des polyphénols et des flavonoïdes totaux réalisé sur les extraits des organes de *L. rhodesiensis* montre que les feuilles sont plus riches en polyphénols et flavonoïdes par rapport aux tiges et aux racines.

Ngugi et al (2015) ont effectué le dosage des composés phénoliques de l'extrait aqueux des feuilles de *L. rhodesiensis*. Les résultats ont montré que la quantité de phénols ( $685,25 \pm 30,77$  mg EAG/g) était plus élevée que celle des tanins ( $323,61 \pm 61,54$  mg EAG/g) et des flavonoïdes ( $187,33 \pm 54,97$  mg EAG/g) [14]. De plus, une autre étude a montré la composition totale en phénols et flavonoïdes de l'extrait méthanolique des tiges-feuillées de *L. rhodesiensis*. La quantité totale des phénols et des flavonoïdes obtenue, rapportée à l'unité de mg Eq/g, donne un total de  $210,55 \pm 7,5$  mg EAG/g extrait. Celle des flavonoïdes donne  $50,09 \pm 1,9$  mg EQ/g extrait [15]. Ces résultats ne peuvent pas être comparés directement à ceux de cette étude, car l'extrait ou l'organe utilisé ainsi que la méthode utilisée pour les différents tests ne sont pas les mêmes. Toutefois, en tenant compte uniquement des valeurs obtenues dans ces études, nous pouvons dire que l'extrait aqueux des feuilles de *L. rhodesiensis* est plus riche en composés phénoliques que l'extrait hydro-méthanolique. Par contre la quantité des composés phénoliques totaux dans l'extrait méthanolique des tiges-feuillées est inférieure à celle de l'extrait de feuilles de notre étude.



Une étude utilisant la même méthode de dosage des polyphénols totaux [6] a été effectuée sur l'extrait méthanolique des feuilles de différentes variétés de *Lantana camara*. Bien qu'il ne s'agisse pas de la même espèce, les résultats de deux variétés de *L. camara* ( $225,15 \pm 12,52$  et  $232,99 \pm 15,97$  mg EAG/ g extrait) se sont avérés sensiblement proches du résultat de notre étude sur *L. rhodesiensis* ( $273,27 \pm 0,48$  mg EAG/g extrait) [16].

**Tableau 2** : Résultats du dosage des composés polyphénoliques

Teneur en composés polyphénoliques (mg Eq/g extrait)		
	Polyphénols totaux	Flavonoïdes totaux
Feuilles	$273,27 \pm 0,48$	$110,54 \pm 0,46$
Tiges	$206,06 \pm 0,87$	$52,95 \pm 0,64$
Racines	$153,37 \pm 0,61$	$34,87 \pm 0,34$

(Moyenne  $\pm$  déviation standard de 3 essais)

### 3.3. Activité antiplasmodiale

L'extrait hydro-méthanolique des feuilles s'est avéré actif sur la souche 3D7 du *Plasmodium falciparum* tandis que, les extraits de tiges et de racines se sont montrés inactifs.

**Tableau 3** : Résultats de l'activité antiplasmodiale des différents extraits obtenus par extraction non séquentielle (CI<sub>50</sub>)

Extraits (MeOH / H <sub>2</sub> O)	3D7, CI <sub>50</sub> (µg/mL)
Feuilles	$12,5 \pm 2,5$
Tiges	> 100
Racines	> 100
Artémisinine	$0,004 \pm 0,001$

À notre connaissance aucune étude concernant l'activité anti-malaria de *L. rhodesiensis* n'a été effectuée. Cependant des études sur l'activité anti-malaria des feuilles de *L. camara* ont montré des valeurs de CI<sub>50</sub> proches de celle de cette étude [17, 18].

Certaines études soutiennent que les grands groupes phytochimiques tels que les flavonoïdes, les tanins, les saponosides, les coumarines, les alcaloïdes, les triterpènes et les stéroïdes seraient à l'origine de l'activité antiplasmodiale observée chez certaines plantes [19 - 21]. Ces groupes phytochimiques à potentiel

antiplasmodial ou anti-malaria ont été retrouvés de manière plus remarquable dans les feuilles de *L. rhodesiensis*.

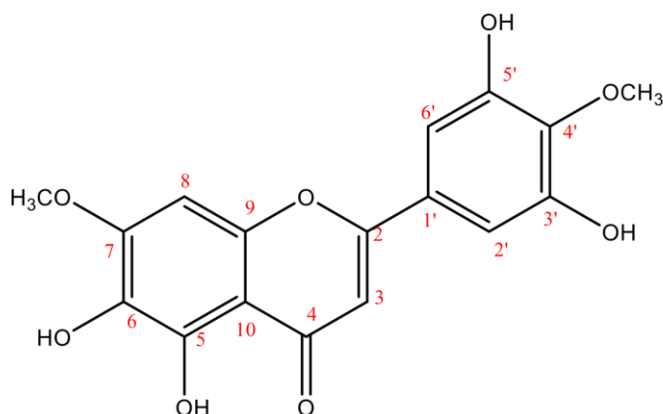
L'activité antioxydante et anti-malaria *in vitro* des extraits hydro-méthanolique des organes de *L. rhodesiensis* ont mis en évidence la valeur possible des feuilles de cette plante dans la médecine traditionnelle.

L'extrait hydro-méthanolique des feuilles a donc été choisi pour l'extraction des métabolites secondaires qui seraient responsables de ces activités. Pour ce faire, nous avons opté pour le test au DPPH d'activité antioxydante pour mener l'étude bio-guidée de l'extrait des feuilles.

### 3.4. Éluclation de la structure des composés isolés

Composé 1 (aiguilles jaunes) :

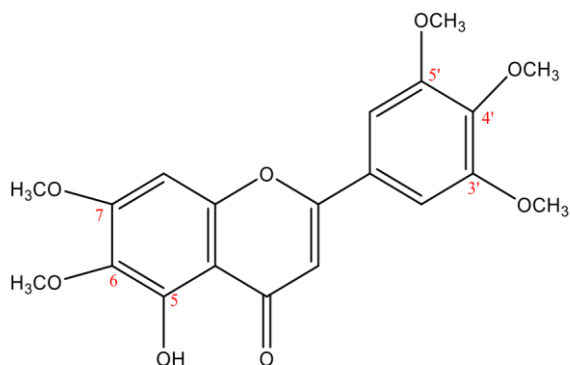
<sup>1</sup>H-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 500 MHz) δ : 7,12 (2H, s, H-2', H-6'), 6,81(1H, s, H-8), 6,59 (1H, s, H-3), 3,99, 3,95 (3H chacun, les deux s, OMe-7, OMe-4'). <sup>13</sup>C-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 126 MHz) δ : 182.8 (C-4), 165.1 (C-2), 154.4 (C-7), 150.6 (C-9), 150.9 (C-5), 148.5 (C-4'), 145.7 (C-5'), 138.5 (C-3'), 102.5 (C-3), 130,0 (C-6), 121,4 (C-1'), 107,3 (C-6'), 105,2 (C-10), 101,7 (C-2'), 90,4 (C8), 55,5, 55,5 (OMe-7, OMe-4'). HR-ESI-MS m/z 346,9 ((M+H)<sup>+</sup>, 100%).



2-(3,5-dihydroxy-4-méthoxyphényl)-5,6-dihydroxy-7-méthoxy-4*H*-chromén-4-one  
ou  
5,6,3',5'-tétrahydroxy-7,4'-diméthoxyflavone  
ou  
Rhodescine

Composé 2 (poudre blanche, amorphe) :

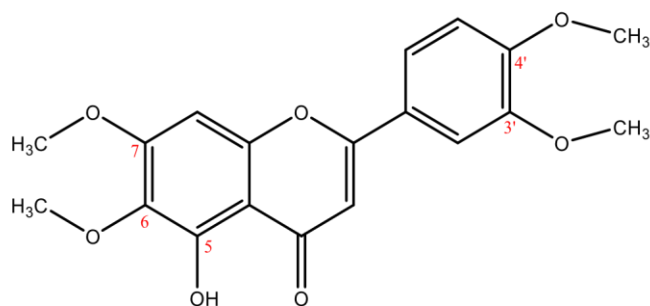
<sup>1</sup>H-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 500 MHz) δ : 7,12 (2H, s, H-2', H-6'), 6,64\*, 6,61\* (1H, chacun, s, H-3, H-8), 4,00, 3,98, 3,94, 3,93 (3H, 6H, 3H, 3H, s, OMe). <sup>13</sup>C-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 126 MHz) δ 180.8 (C-4), 164.17 (C-2), 159.09 (C-7), 153.69 (C-3', C-5'), 153.48 (C-5), 152.73 (C-9), 141.53 (C-4'), 132,76 (C-6), 126,58 (C-1'), 106,19 (C-10), 105,38 (C-3), 103,96 (C-2', C-6'), 91,00 (C8), 61,15 (OMe-6), 60,98 (OMe-4'), 56,50 (OMe-3', OMe-5', OMe-7) ; HR-ESI-MS m/z : = 388,9 (M + H)<sup>+</sup>. Un astérisque (\*) signifie que les valeurs peuvent être interchangeables.



5-hydroxy-6,7-diméthoxy-2-(3,4,5-triméthoxyphényl)-4*H*-chromén-4-one  
ou  
5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentaméthoxyflavone

Composé 3 (aiguilles incolores) :

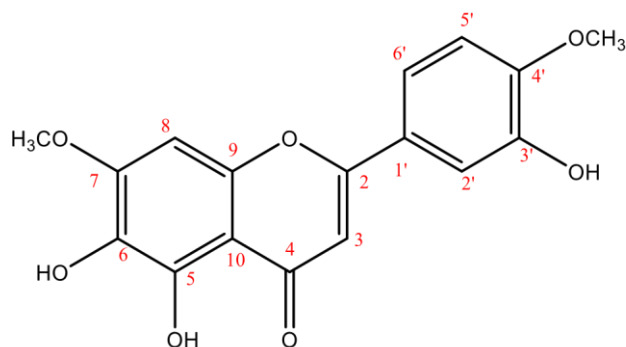
<sup>1</sup>H-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 500 MHz, d, ppm, J/Hz) : 3,96 (3H, s, OMe-4'), 3,93 (3H, s, OMe3'), 3,85 (3H, s, OMe-6), 4,00 (3H, s, OMe-7), 6,76 (1H, s, H-3), 6,89 (1H, s, H-8), 7,55 (1H, d, J = 2,2, H-5'), 7,14 (1H, d, J = 8,5, H-2'), 7,68 (1H, dd, J = 8,5 ; 2,1, H-6'). <sup>13</sup>C-NMR (MeOHd<sub>4</sub>, 126 MHz, d) 56,6 (OMe-4'), 56,8 (OMe-3'), 57,0 (OMe-7), 61,1 (OMe-6), 92,4 (C-8), 104,7 (C-3), 106,8 (C-10), 110,6 (C-5'), 112,8 (C-2'), 124,8 (C-1'), 121,7 (C-6'), 133,8 (C-6), 151,0 (C4'), 154,1 (C-3'), 151,8 (C-5), 154,9 (C-9), 161,0 (C-7), 166,0 (C-2), 184,2 (C-4). Spectre de masse Q-TOF, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> m/z 358,1 (M + H)<sup>+</sup>, score de la bibliothèque Wiley 97,65%.



2-(3,4-diméthoxyphényl)-5-hydroxy-6,7-diméthoxy-4*H*-chromén-4-one  
ou  
5-hydroxy-6,7,3',4'-tétraméthoxyflavone

Composé 4 (aiguilles jaunes) :

<sup>1</sup>H-NMR (MeOH-d<sub>4</sub>, 500 MHz) δ : 7.52 (1H, d, H-2'), 7.54 (1H, dd, H-6'), 6.94 (1H, d, H-5'), 6.85 (1H, d, H-8), 6.67 (1H, d, H-3), 4.00, 3.97 (3H, s, OMe-7, OMe-4'). <sup>13</sup>C-RMN (MeOH-d<sub>4</sub>, 126 MHz) δ : 182.9 (C-4), 165.0 (C-2), 154.4 (C7), 150.7 (C-3'), 150.6 (C-5, C-9), 148,1 (C-4'), 130,0 (C-6), 122,4 (C-1'), 120,4 (C-6'), 115,4 (C-5'), 109,2 (C-2'), 105,2 (C-10), 102,4 (C-3), 90,6 (C-8), 55,6 (OMe-7), 55,3 (OMe-4'). HR-ESI-MS m/z 331,0862 ((M+H)<sup>+</sup>, 100 %), Q-TOF C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>.



5,6-dihydroxy-2-(3-hydroxy-4-méthoxyphényl)-7-méthoxy-4*H*-chromen-4-one  
ou  
5,6,3'-trihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone

#### 4. Conclusion

Dans la présente étude, différents organes de *L. rhodesiensis* ont été soumis à une extraction hydro-méthanolique et l'activité anti-malaria de ces extraits ont été évaluées. La présente étude a montré des résultats variables en fonction de l'organe de la plante. Les extraits de feuilles et de tiges ont montré une teneur intéressante en composés phénoliques corrélée à une bonne activité anti-malaria, tandis que l'extrait de racine a montré l'activité la plus faibles. En outre, il s'agit du premier rapport sur l'activité antipaludique in vitro de *L. rhodesiensis*. Quatre composés ont été isolés de l'extrait de feuilles de *L. rhodesiensis*. Les composés 1, 3 et 4 ont été rapportés pour la première fois dans cette plante. Cette étude rapporte une nouvelle flavone isolée des feuilles de *L. rhodesiensis* (composé 1).

#### 5. Bibliographie

- [1]. Ruffo CK, Birnie A, Tengnas B. Edible wild plants of Tanzania p418 (2002).
- [2]. Fratkin, E. Traditional medicine and concepts of healing among Samburu pastoralists of Kenya. *J. Ethnobiol.* 1996, 16, 63–97.
- [3]. Sawadogo, W.R.; Maciuk, A.; Banzouzi, J.T.; Champy, P.; Figadere, B.; Guissou, I.P.; Nacoulma, O.G. Mutagenic effect, antioxidant and anticancer activities of six medicinal plants from Burkina Faso. *Nat. Prod. Res.* 2012, 26, 575–579.
- [4]. Bekro, Y.-A., Mamyrbekova, J., Boua, B., Tra Bi, F. & Ehile, E. 2008. Étude ethnobotanique et screening phytochimique de *Caesalpinia benthiana* (Baill.) Herend. et Zarucchi (*Caesalpinaceae*). *Sciences & Nature* 4(2), 217–225.
- [5]. Bidie, A. dit P., N'Guessan, B.B., Yapo, A.F., N'Guessan, J.D. & Djaman, A.J. 2011. Activités antioxydantes de dix plantes médicinales de la pharmacopée ivoirienne. *Article original Sci. Nat* 8, 1–11.
- [6]. McDonald, S., Prenzler, P.D., Antolovich, M. & Robards, K. 2001. Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. *Food Chemistry* 73, 13–84.
- [7]. Alara, O.R., Abdurahman, N.H. & Olalere, O.A. 2017. Ethanolic extraction of flavonoids, phenolics and antioxidants from *Vernonia amygdalina* leaf using two-level factorial design. *Journal of King Saud University - Science*, 1–10.
- [8]. Martial-didier, A.K., Hubert, K.K., Eugène, K., Parfait, J. & Kablan, T. 2017. Phytochemical Properties and Proximate Composition of Papaya (*Carica papaya L. var solo 8*) Peels. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology* 5(6), 676–680.
- [9]. Ledoux, A.; St-gelais, A.; Cieciewicz, E.; Jansen, O.; Illien, B.; Giovanni, N. Di; Marvilliers, A.; Hoareau, F. Antimalarial Activities of Alkyl Cyclohexenone Derivatives Isolated from the Leaves of *Poupartia borbonica*. *J. Nat. Prod.* 2017, 80, 1750–1757.
- [10]. Delemarre, J.M.; Van Der Kaay, H.J. Plasmodium falciparum malaria contracted in the natural way in the Netherlands. *Ned. Tijdschr. Geneesk.* 1979, 123, 1981–1982.

- [11]. Murebwayire, S., Frédérick, M., Hannaert, V., Jonville, M.C. & Duez, P. 2008. Antiplasmodial and antitrypanosomal activity of *Triclisia saclexii* (Pierre) Diels. *Phytomedicine* 15(9), 728–733.
- [12]. Makler, M.T. & Hinrichs, D.J. 1993. Measurement of the lactate dehydrogenase activity of *Plasmodium falciparum* as an assessment of parasitemia. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* 48(2), 205–210.
- [13]. Makler, M.T., Ries, J.M., Williams, J.A., Bancroft, J.E., Piper, R.C., Gibbins, B.L. & Hinrichs, D.J. 1993. Parasite lactate dehydrogenase as an assay for *Plasmodium falciparum* drug sensitivity. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* 48(6), 739–741.
- [14]. Ngugi, P.M., Kimuni, N., Ngeranwa, N., Orinda, O., Njagi, M., Maina, D., Agyirifo, S., Gathumbi, K., King'e, W. & Eliud, E.N. 2015. Antidiabetic and Safety of *Lantana rhodesiensis* in Alloxan Induced Diabetic Rats. *Journal of Developing Drugs* 4(1), 1–10.
- [15]. Bangou, M.J., Kiendrebeogo, M., Compaoré, M., Coulibaly, A.Y., Meda, N.-T.R., Abarca, N.A., Zeba, B., Millogo-Rasolodimby, J. & Nacoulma, O.G. 2011. Enzyme Inhibition Effect and Polyphenolic Content of Medicinal Plant Extracts from Burkina Faso. *Journal of Biological Sciences*, 1–8.
- [16]. Kumar, S., Sandhir, R. & Ojha, S. 2014. Evaluation of antioxidant activity and total phenol in different varieties of *Lantana camara* leaves. *BMC Research Notes* 7(1), 1–9.
- [17]. Clarkson, C., Maharaj, V.J., Crouch, N.R., Grace, O.M., Pillay, P., Matsabisa, M.G., Bhagwandin, N., Smith, P.J. & Folb, P.I. 2004. In vitro antiplasmodial activity of medicinal plants native to or naturalised in South Africa. *Journal of Ethnopharmacology* 92(2–3), 177–191.
- [18]. Jonville, M. 2011. *Etude de La Composition Chimique et Des Potentialités Antipaludiques de Plantes Utilisées En Médecine Traditionnelle Au Cambodge et Dans l ' Archipel Des Mascareignes*. 202 pp.
- [19]. Nassirou, R., Ibrahim, M., Ilagouma, A., Mahamadou, A., Mamoudou, M., Abdoulaye, A., Oukem-Boyer, O. & Ikhiri, K. 2015. Évaluation in vitro de l'activité antiplasmodiale d'extraits de plantes issues de la pharmacopée traditionnelle du Niger. *Journal of Applied Biosciences* 89(1), 8291–8300.
- [20]. Bashige-Chiribagula, V., Bakari-Amuri, S., Mbuyi-Kalonji, S., Kahumba-Byanga, J., Duez, P. & LumbuSimbi, J.B. 2017. Étude ethnobotanique, phytochimique et évaluation de l'activité antiplasmodiale de 13 plantes réputées antipaludéennes dans la commune du Kenya (Lubumbashi, RDC). *Phytotherapie*, 1–10.
- [21]. Esseh, K., Afanyibo, Y.-G., Ahama-Eseh, K.Y.S., Idoh, K., Koudouvo, K., Agbonon, A. & Gbeassor, M. 2019. Screening Phytochimique, Étude Toxicologique, Évaluation des Activités Antiplasmodiale et Antiradicalaire de la Tige Feuillée de *Senna occidentalis* Linn (Fabaceae). *European Scientific Journal ESJ* 15(6), 411–433.

## **Impact du changement de surface sur la qualité des eaux souterraines des aquifères fracturés du département de Man (Ouest de la Côte d'Ivoire)**

**Abdoulaye TRAORE<sup>1\*</sup>, Brou DIBI<sup>1</sup>, Drissa Tanina SORO<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Unité de Formation et de Recherche en Environnement, Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, Daloa, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

[traor29@gmail.com\\*](mailto:traor29@gmail.com)

### **Résumé :**

Le changement de surface a grandement influencé la qualité des eaux souterraines dans le monde entier. L'objectif de cette étude était d'établir le lien entre la qualité des eaux souterraines du département de Man et le changement de surface. A travers des méthodes de télédétection, une approche diachronique de deux images Landsat ETM+ 2002 et OLI 2021 a été réalisée ensuite une méthode d'indice arithmétique pondéré a été utilisé pour estimer la qualité des eaux souterraines de l'année 2021. Enfin, les indices de qualité de ces eaux ont été associés à la carte d'occupation du sol de 2021. Les résultats ont montré un changement significatif des sols de 2002 à 2021 et les indices de qualité de l'eau ont révélé que 9,52 % des échantillons de forages étaient mauvais, 90,48 % bons et 0 % excellents en 2021. Les eaux de mauvaise qualité sont localisées dans les classes culture/jachère et habitat/sol nu, non loin de la grande ville de Man. L'urbanisation et l'utilisation des terres ont un impact significatif sur la qualité des eaux souterraines, dans les métropoles où les activités anthropiques sont intenses. Cette étude aidera les autorités à gérer durablement leurs ressources en terres et en eaux souterraines.

**Mots clés :** *changement de surface, eaux souterraines, indice de qualité, activités anthropiques*

### **Impact of surface change on the quality of groundwater in fractured aquifers in the department of Man (western Côte d'Ivoire)**

#### **Abstract**

Surface change has greatly influenced groundwater quality worldwide. The objective of this study was to establish the link between groundwater quality in the department of Man and surface change. Through remote sensing methods, a diachronic approach of two Landsat ETM+ 2002 and OLI 2021 images was performed and then a weighted arithmetic index method was used to estimate the groundwater quality of the year 2021. Finally, the groundwater quality indices were associated with the land use map of 2021. The results showed a significant change in soils from 2002 to 2021 and the water quality indices revealed that 9.52% of the borehole samples were poor, 90.48% good and 0% excellent in 2021. The poor quality waters are located in the crop/fallow and habitat/bare soil classes, not far from the large city of Man. Urbanisation and land use have a significant impact on groundwater quality in metropolises where human activities are intense. This study will help authorities to manage their land and groundwater resources sustainably.

**Keywords:** surface change, groundwater, quality index, anthropogenic activities

#### **1.Introduction**

Les eaux souterraines dans de nombreuses régions, en particulier dans zones arides et semi-arides, constituent une réserve d'eau substantielle [1] et une source importante d'eau dans le monde entier [2], [3]. Elles sont le seul moyen

pratique de fournir la majorité des grands centres urbains à travers l'Afrique [4]. Environ 1,5 milliard de personnes dépendent des ressources en eaux souterraines pour satisfaire leurs besoins quotidiens [3]. Cependant, ces eaux sont soumises à un stress quantitatif et qualitatif [5]. La qualité des eaux souterraines a été profondément altérée non seulement par des sources de contamination ponctuelles (déchets industriels), mais aussi par des contaminations diffuses (engrais et produits chimiques) pour accroître la production agricole [6], [7]. L'utilisation d'engrais et de pesticides ainsi que les pressions intenses exercées sur les ressources par l'utilisation des terres contribuent à la détérioration de la qualité et à la diminution de la disponibilité des eaux souterraines [8].

Ces dernières années, avec l'augmentation des activités anthropiques, telles que l'urbanisation, l'industrialisation et les activités minières, qui peuvent modifier la couverture des terres et la qualité de l'eau [9]. Ces activités anthropiques entraînent le rejet de polluants dans les eaux souterraines [10] avec de graves implications ; d'où la nécessité de comprendre comment les changements environnementaux influencent la qualité des eaux souterraines. La littérature souligne également le lien significatif entre les modes d'occupation du sol et la qualité des eaux souterraines [10], [11], [12]. Les impacts de l'urbanisation et de l'aménagement du territoire sur la qualité des eaux souterraines ont été largement étudiés à l'aide des outils suivants système d'information géographique (SIG) (par exemple, [13]). En effet, l'utilisation des SIG et des techniques de télédétection dans ce domaine a été un défi, compte tenu des données de terrain requises, ainsi que de la couverture temporelle et spatiale [4]. Pour évaluer les impacts des changements de surface sur la qualité de l'eau, en particulier dans les pays en développement, l'utilisation de données de télédétection n'en est qu'à ses débuts [14], [15]. Selon nos connaissances, il n'y a pas eu des études menées dans la région ouest de la Côte d'Ivoire pour évaluer la qualité des eaux souterraines en relation avec la dynamique d'occupation du sol. Les études précédentes se sont plutôt cristallisées sur les caractéristiques hydrogéochimiques des eaux souterraines de la région ouest [16], [17], [18]. La présente étude a été entreprise avec les objectifs suivants : (1) étudier la dynamique d'occupation du sol de la zone d'étude des années 2002 et 2021 en utilisant la technologie de télédétection, (2) calculer l'Indice de Qualité des Eaux (IQE) des échantillons d'eaux souterraines pour évaluer la qualité de l'eau et (3) déterminer le lien entre la qualité des eaux souterraines et le changement de surface. Par conséquent, les résultats d'une compréhension globale de cette étude aideront à prendre des plans de gestion efficaces pour le développement durable des ressources en eaux souterraines non seulement dans le département de Man (Ouest de la Côte d'Ivoire) et mais aussi dans d'autres parties du pays.

## 2. Matériel et méthodes

- **Dynamique d'occupation du sol**

Les cartes d'occupation du sol ont été réalisées à partir des données d'images de télédétection du département de Man pour les deux années 2002 et 2021, générées par les satellites Landsat 7 et Landsat 8. Aucune correction radiométrique ni de correction atmosphérique FLAASH n'a été mise en œuvre respectivement pour éliminer les influences de la distorsion radiométrique et de la diffusion/absorption, car les images des différentes scènes étaient de bonne qualité. Ensuite, les images ont été découpées par le masque représentant les limites de la zone d'étude. Avant la classification, les régions d'intérêt (ROI) représentant cinq types de classes (Habitat/sol nu, Forêt dense, Forêt dégradé, culture/jachère, eau) ont été établies pour régir le processus de classification. Les images ont été classées en utilisant la méthode de la classification maximum supervisée. Les cartes pour être validées, ont été soumises à un test statistique qui permet d'évaluer le traitement. Ce rapport statistique appelé matrice de confusion réalisé permet d'évaluer la capacité des images satellitaires à discriminer les différentes classes de végétations retenues.

- **Indices de qualité des eaux souterraines (IQES)**

Au cours de l'année 2021, vingt-trois (23) échantillons d'eau prélevés (bouteilles en polyéthylène propres d'un litre (1 L)) ont été conservés des glacières à 4°C puis acheminés au laboratoire pour analyse. Onze (11) paramètres chimiques, à savoir pH, Conductivité Electrique (CE), Température (T°C), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont été déterminés à l'aide de méthodes standard d'examen de la qualité des échantillons d'eau. Les paramètres in situ le pH, la Conductivité Electrique et la Température ont été mesurés à l'aide d'un appareil multi-paramètre de marque HACH LANGE HQ40D. Le Mg<sup>2+</sup>, le Ca<sup>2+</sup>, le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le Cl<sup>-</sup> ont été déterminés par la méthode du titrage. Le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ont été déterminés à l'aide du spectrophotométrie UV visible. Les ions comme K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> ont été déterminés par absorption atomique.

Pour déterminer l'indice de qualité des eaux souterraines (IQES), les onze paramètres se sont vus attribuer des poids appropriés (wi) qui varient de 1 à 5. Le poids le plus élevé (5) a été attribué aux nutriments (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



Les paramètres pH et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ont reçu une pondération de 4. Quant aux paramètres HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>, ils ont reçu une pondération de 3 compte tenu de leur importance dans la qualité de l'eau. Le poids minimum de 2 a été attribué aux paramètres T°C, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> en raison de leur moindre importance dans la qualité de l'eau. A partir du poids unitaire, le poids relatif de chaque paramètre est déterminé selon l'équation (5) [19].

$$Wi = \frac{wi}{\sum_{i=1}^n wi} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec :

- **Wi** est le poids relatif et **wi** est le poids de chaque paramètre

- **n** est le nombre de paramètres.

Ainsi, l'indice de qualité par paramètre a été déterminé en divisant la concentration de chaque échantillon d'eau par la valeur guide de ce paramètre puis multiplier le résultat par 100. L'équation suivante illustre le calcul de qi :

$$qi = \left( \frac{Ci}{Si} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

où qi désigne la qualité de l'eau estimée par rapport au paramètre i ; Ci, la concentration en mg. L<sup>-1</sup> de chaque paramètre mesuré dans chaque échantillon d'eau et Si, la valeur guide (limite maximale) du paramètre de qualité de l'eau recommandée par l'OMS.

Pour calculer l'IQES, le sous-indice (SI<sub>i</sub>) a d'abord été déterminé pour chaque paramètre de la qualité de l'eau selon les équations suivantes :

$$SI_i = Wi \cdot qi \quad (\text{Eq. 3})$$

$$IQE = \sum SI_i \quad (\text{Eq. 4})$$

où SI<sub>i</sub> est le sous-indice du ième paramètre et qi est la note basée sur la concentration du ième paramètre et **Wi** est le poids relatif

Les valeurs de IQE calculées ont été classées en cinq catégories, de "eau excellente" à "eau impropre à la consommation", selon [21], [22] (voir tableau 1).

**Tableau 1** : Classification de l'indice de qualité de l'eau selon [20], [21]

Classe de l'eau	Indice de qualité de l'eau (IQE)	Qualité de l'eau
1	0-25	Excellente qualité
2	>25-50	Bonne qualité
3	>50-75	Mauvaise qualité
4	>75-100	Très mauvaise qualité
5	> 100	Eau impropre à la boisson

- **Lien entre la qualité des eaux souterraines et le changement de surface**

Pour établir le lien entre la qualité des eaux souterraines et le changement de surface, les indices de qualité de ces eaux (en se servant de leurs coordonnées géographiques) ont été associés à la carte d'occupation du sol de 2021 à l'effet de déceler l'influence de l'occupation du sol sur la qualité chimique des eaux souterraines.

### 3. Résultats et discussion

#### 3-1. Analyse de l'occupation du sol

Une analyse diachronique de l'occupation du sol réalisée sur le département de Man aux images de 2002 et 2021 a été effectuée. Les modifications spatio-temporelles qui ont eu lieu au cours de ces vingt (20) années, du point de vue qualitatif. Ces modifications sont aussi traduites de façon quantitative par les superficies et les taux d'expansion spatiale moyen annuel de chaque classe d'occupation du sol (**tableau 2**).

**Tableau 2** : Evolution des zones d'occupation du sol au niveau de la zone test de 2002 à 2021

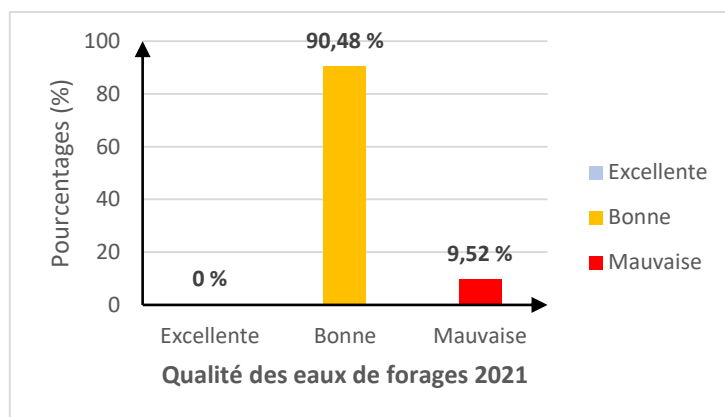
Occupation de sol	2002		2021		Progres- sion Km <sup>2</sup>	Régres- sion Km <sup>2</sup>	Varia- tion (%)
	P(%)	S(Km <sup>2</sup> )	P(%)	S(Km <sup>2</sup> )			
<b>Habitats/Sols nus</b>	27,30	707,89	34,48	894,07	186,18		7,18
<b>Forêt dense</b>	23,85	618,43	18,01	467		-151,43	-5,84
<b>Culture/jachère</b>	21,95	569,16	25,21	653,69	84,53		3,26
<b>Eau</b>	2,10	54,45	0,04	1,04		-53,41	-2,06
<b>Forêt dégradée</b>	24,80	643,06	22,26	577,20		-65,86	-2,54
<b>Total</b>	100,00	2593,00	100,00	2593,00			

L'analyse du tableau 2 montre que le taux des habitats/sols nus est passé de 27,30% en 2002 à 34,48% en 2021 soit une augmentation 7,18%. La classe forêt dense enregistre une réduction de 5,84 % passant ainsi de 23,85% en 2002 à 18,01% en 2021. Le taux de culture/jachère varie de 21,95% en 2002 à 25,21% en 2021, soit une augmentation de 3,36%. Les classes eau et forêt dégradée passent respectivement de 2,10% à 0,04% et de 24,80% à 22,26% entre 2002 et 2021. On a respectivement une baisse du taux d'évolution des classes eau et forêt dégradée à 2,06% et à 2,54%.

De façon générale, on constate que les taux d'occupation des classes habitats/sols nus et culture/jachère ont augmenté entre 2002 et 2021. Cette augmentation s'est opérée principalement au détriment des classes forêt dense, eau et forêt dégradée qui ont régressé.

#### 3.2. Indices de qualité de l'eau souterraine (IQES) de 2021

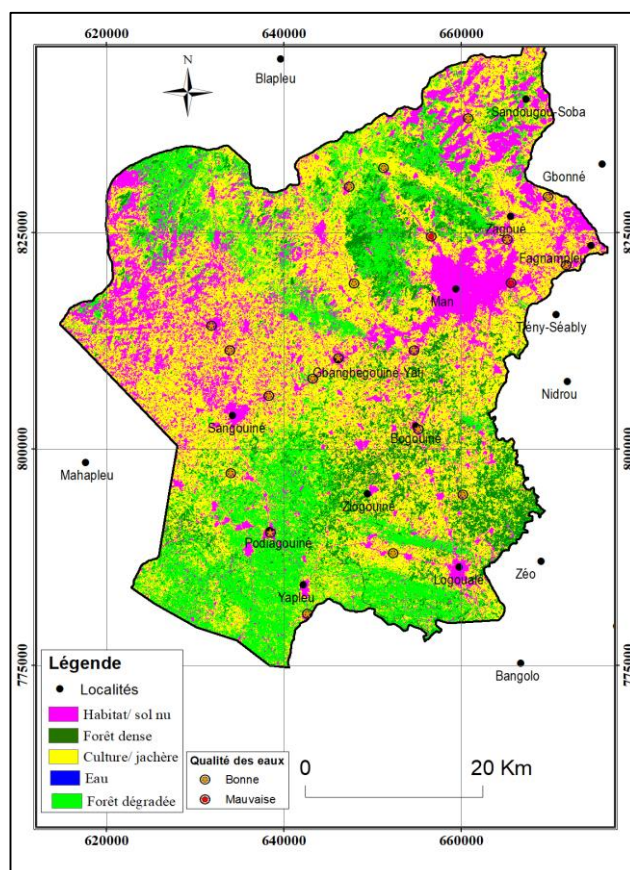
**La figure 1** illustre la répartition des classes des eaux de forage de 2021. Les eaux de forages de qualité excellente (IQE<25) et de bonne qualité (25<IQE<50) représentent respectivement 0% et 90,48% des eaux étudiées, ensuite les eaux de mauvaise qualité (100<IQE<200) quant à elles correspondent à 9,52%. Dans l'ensemble plus 90% des eaux étudiées ont un indice IQE inférieur à 50 qui représente la limite supérieure des eaux de bonne qualité.



**Figure 1 :** Pourcentage des différentes classes de qualité des eaux de forages de 2021

### 3.3. Relation entre le changement de surface et la qualité de l'eau souterraine

Pour confirmer le lien étroit entre le changement de surface et la qualité des eaux souterraines de ce département, une superposition de la carte de la dynamique d'occupation de 2021 et les indices de qualité des eaux souterraines de 2021 a été réalisée (**figure 2**).



**Figure 2 :** Superposition de la carte de la dynamique d'occupation du sol aux indices de qualités des eaux de 2021

Les eaux appartenant à la catégorie qualité bonne sont majoritaires et se localisent partout dans le département au niveau de la carte de distribution spatiale de 2021. Quant aux eaux jugées de mauvaise qualité (Bantégouin et Krikouma), elles sont localisées aux alentours de la grande ville de Man et au niveau de la classe « habitat/sol nu » puis à un degré moindre à la classe « culture/jachère ». Ce constat est similaire aux études réalisées par les auteurs tels que [22], [23]. En effet, les résultats obtenus par [22] dans la Baie de Chesapeake aux Etats-Unis, les endroits où les activités agricoles et industrielles dominent sont considérés comme des sources anthropiques de pollution de l'eau. [23] ont évalué la qualité des eaux souterraines et leurs effets sur la santé humaine dans la plaine de Weining, une région aride et semi-aride du nord-ouest de la Chine où les eaux souterraines ont été affectées par les activités industrielles et agricoles. Aussi, la plupart des points d'eau susmentionnés se localisent-ils au niveau des classes habitat/sol nu et culture/jachère. Or, dans le département de Man, ces zones (Classes) sont beaucoup sollicitées pour faire des cultures de rentes et les cultures vivrières, d'où la nécessité de l'utilisation des intrants agricoles comme cités plus haut par les paysans pour améliorer la productivité de leurs différentes cultures. Ces produits sont sans conséquence sur la qualité des eaux souterraines au fil des années.

#### **4. Conclusion**

Dans la présente étude, le changement de surface a été évalué en relation avec les indices de la qualité des eaux souterraines à l'ouest de la Côte d'Ivoire. Les résultats de cette étude ont montré que les forêts denses et dégradées ont diminué en raison de l'augmentation de la population et des activités agricoles. Cette expansion a augmenté la mauvaise qualité des eaux souterraines. Par ailleurs, l'association des indices de qualité des eaux souterraines à la carte de la dynamique d'occupation du sol a relevé que les eaux jugées de mauvaise qualité ou tendant vers la mauvaise qualité dans le département se localisent non seulement aux alentours de l'agglomération de Man mais aussi au niveau des classes habitats/sols nus (urbanisation) et cultures/jachère (utilisation des intrants agricoles). Il convient d'améliorer l'utilisation rationnelle et efficace des ressources en eau souterraine. Pour ce faire, l'agriculture écologique (biofertilisant liquide par exemple) devrait être développée progressivement ; l'utilisation d'engrais et de pesticides devrait être réduits en vue de prévenir la pollution diffuse des eaux souterraines. Ainsi, l'étude du changement de surface et de la qualité des eaux souterraines devrait continuer à l'avenir à l'effet de fournir des outils précieux aux décideurs afin qu'ils soient en mesure de comprendre l'état de la qualité de l'eau souterraine face à la modification de la dynamique du sol.

#### **Références bibliographiques**

- [1] **Sadat-Noori S. M, Ebrahimi K, Liaghat A. M. 2013.** Groundwater quality assessment using the Water Quality Index and GIS in Saveh-Nobaran aquifer, Iran. *Environ Earth Sci* (2014) 71:3827–3843 DOI 10.1007/s12665-013-2770-8.
- [2] **Mukherjee, P., Singh, K.C. and Mukherjee, S. 2012.** Delineation of Groundwater Potential Zones in Arid Region

- of India-A Remote Sensing and GIS Approach. *Water Resource Managmt.*, v.26, pp.2643-2672.
- [3] **Prabir, M., Singh, K.C. and Mukherjee, S. 2012.** Delineation of Groundwater Potential Zones in Arid Region of India—A Remote Sensing and GIS Approach. *Water Resource Managmt.*, v.26, pp.2643-2672.
- [4] **Dube T., Shoko C., Sibanda M., Baloyi M. M., Molekoa M., Nkuna D., Rafapa B., Berel M. Rampheri B. M 2019.** Spatial modelling of groundwater quality across a land use and land cover gradient in Limpopo Province, South Africa. *Physics and Chemistry of the Earth*, <https://doi.org/10.1016/j.pce.2019.102820>
- [5] **Denizman C. 2018.** Land use changes and groundwater quality in Florida. *Applied Water Science* (2018) 8:134 <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0776-9>
- [6] **Kihumbal AM, Longo JN, Vanclooster M. 2016.** Modelling nitrate pollution pressure using a multivariate statistical approach: the case of Kinshasa groundwater body, Democratic Republic of Congo. *Hydrogeol J* 24:425–437
- [7] **Elisante E, Muzuka ANN 2017.** Occurrence of nitrate in Tanzanian groundwater aquifers: a review. *Appl Water Sci* 7:71–87
- [8] **Tyagi S., and Sarma K. 2018.** Assessment of Groundwater Quality in Different Land Uses in Ghaziabad District of Uttar Pradesh, India. *Environ. We Int. J. Sci. Tech.* 13 (2018) 99-117
- [9] **Lipczynska-Kochany E. 2018.** Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: A review. *Sci Total Environ* 640:1548–65
- [10] **He, S., Wu, J., 2019.** Relationships of groundwater quality and associated health risks with land use/land cover patterns: a case study in a loess area, Northwest China. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* 1–20.
- [11] **Hejazian M, Gurdak JJ, Swarzenski P, et al. 2017.** Land-use change and managed aquifer recharge effects on the hydrogeochemistry of two contrasting atoll island aquifers, Roi-Namur Island, Republic of the Marshall Islands. *Appl Geochem* 80:58–71.
- [12] **Long DT, Pearson AL, Voice TC, et al. 2018.** Influence of rainy season and land use on drinking water quality in a karst landscape, State of Yucatán, Mexico. *Appl Geochem* 98:265–77.
- [13] **Hirschberg KJ, 1991.** Inventory of known and inferred point sources of groundwater contamination in the Perth basin: Western Australia Department of Mines, Western Australia Geological Survey Record 1991–1997.
- [14] **Chawira, M., Dube, T., Gumindoga, W., 2013.** Remote sensing based water quality monitoring in Chivero and Manyame lakes of Zimbabwe. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 66, 38–44.
- [15] **Dube, T., Gumindoga, W., Chawira, M., 2014.** Detection of land cover changes around Lake Mutirikwi, Zimbabwe, based on traditional remote sensing image classification techniques. *Afr. J. Aquat. Sci.* 39 (1), 89–95.
- [16] **Goné DL. 2001.** Contribution des paramètres physico-chimiques des eaux souterraines à l'étude du fonctionnement des systèmes hydrauliques en milieu fissuré de la région semi-montagneuse de Man (Ouest de la Côte d'Ivoire). Thèse de Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Université d'Abobo-Adjamé, Côte d'Ivoire, 182 p.
- [17] **Ahoussi E. K., Keumean N. K., Kouassi M. A. et Koffi B. Y. (2018).** Etude des caractéristiques hydrogéochimiques et microbiologiques des eaux de consommation de la zone périurbaine de la ville de Man : cas du village de Kpangouin (Côte d'Ivoire). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11(6): 3018-3033, December 2018. ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)
- [18] **Traoré A., Dibi B., Soro T. D., Yao L. J. A, 2022.** Caractérisation hydrogéochimique des eaux souterraines du département de Man (Ouest de la Côte d'Ivoire). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 16(1): 498-514, February 2022 ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print). <http://ajol.info/index.php/ijbcs>
- [19] **Srinivas R.G. & Nageswararao.G. (2013).** Assessment of Groundwater quality using Water Quality Index. *Archives of Environmental Science*, 7: 1 - 5.
- [20] **Brown R.M., Clelland N.L., Deininger R.A., Connor M.F. 1972.** A water quality index crashing the physiological barrier. *Indic. Environ. Qual.* 1972;1:173–82.
- [21] **Gabr M. E., Soussa H., Fattouh E. 2021.** Groundwater quality evaluation for drinking and irrigation uses in Dayrout city Upper Egypt. *Ain Shams Engineering Journal* 12 (2021) 327–340.
- [22] **Roberts, A.D., & Prince, S.D. (2010).** Effects of urban and non-urban land cover on nitrogen and phosphorous runoff to Chesapeake Bay. *Ecol. Indic.*, 10 (2), 459e474.
- [23] **Li P, Li X, Meng X, Li M, Zhang Y. 2016.** Appraising groundwater quality and health risks from contamination in a semiarid region of northwest China. *Expo Health.* 8(3):361–379. [10.1007/s12403-016-0205-y](https://doi.org/10.1007/s12403-016-0205-y).

# Valorisation du baume de coque de noix de cajou pour la production biocarburant

Adama COULIBALY <sup>a\*</sup>; Mohamed K. SAKO<sup>a</sup>; Doudjo SORO<sup>a</sup>;

<sup>a</sup>Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèse de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (Yamoussoukro)

\*[adamskcool@gmail.com](mailto:adamskcool@gmail.com)

## Résumé

La valorisation du CNSL (*cashew nut shell liquid*), sous-produit de la filière anacarde, pourrait être une solution pour améliorer l'accès à l'énergie en Afrique subsaharienne. Ce travail a eu pour objectif d'étudier la valorisation du CNSL pour son utilisation dans un groupe électrogène en mélange avec du gazole. Dans cette optique, le CNSL a dans un premier temps été purifié par filtration à 25 µm après une solubilisation dans un solvant organique, éliminé par la suite par évaporation. Le CNSL purifié à l'éthanol a présenté les caractéristiques physicochimiques les plus intéressantes pour la suite des expérimentations. Des mélanges contenant 10% à 60% (vol.) de CNSL purifié dans du gazole ont ensuite été réalisés et caractérisés en termes de PCI, teneur en eau, acidité, densité et viscosité. Enfin, des essais de combustion en moteur diesel de ces mélanges ont été réalisés et l'influence de la teneur en CNSL purifié sur le comportement en combustion du mélange a été étudiée. Les observations de la tête de piston et la soupape après 10 heures de fonctionnement révèlent un début d'encrassement mais qui reste comparable avec celui observé pour le gazole pur. Ces premiers résultats très prometteurs montrent que l'utilisation du CNSL comme carburant jusqu'à 60% dans un moteur diesel stationnaire n'est pas impossible et des efforts sont encore nécessaires pour améliorer la technique de purification.

## I. INTRODUCTION

Concilier la pratique et la théorie constitue une partie essentielle de la formation au 2iE (Institut International d'Ingénierie en Eau et en Environnement). En effet, l'institut dispose des centres d'application en son sein. Parmi ces centres, nous avons les différents Laboratoires dont le (Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant). Dans le cadre de notre formation à 2iE, nous avons été formés dans maintes disciplines. Parmi ces disciplines, il y a des disciplines de gestion et de valorisation de déchets et entrepreneuriat. Fort de cette formation, nous sommes porteur d'un jeune projet dénommé Future Oil. Cette jeune entreprise ambitionne de valoriser les déchets de la filière d'anacarde en Afrique subsaharienne. La filière d'anacarde est une filière agricole. La jeune entreprise Future Oil transformera notamment la coque d'anacarde qui est l'ultime déchet de la filière pour produire de l'énergie. Ces énergies sont ; un combustible solide et une substance liquide susceptible d'être utilisée dans les moteurs stationnaires. C'est dans le but de maîtriser la technologie de production de ce biocarburant, que notre institut soucieux de notre avenir, nous a proposé le thème de notre mémoire de fin d'étude. En effet, notre thème s'intitule comme suit : Valorisation de déchet : traitement de baume de cajou ou CNSL extrait de la coque pour une utilisation carburant dans les moteurs stationnaires et groupes électrogènes. Toutefois, le but est de valoriser la coque d'anacarde qui est un déchet.

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. MATERIELS ET METHODES DE PRODUCTION

#### 1. Matériels

Le CNSL a été obtenu au près d'une entreprise sise dans la région de Bobo-Dioulasso et spécialisée dans la transformation de noix de cajou (ANATRANS). En effet ANATRANS, entreprise spécialisée dans la production de l'amande a jusque-là rejeté ces coques dans l'environnement. Cela constitue une source de pollution majeure pour l'environnement et risque d'incendie pour l'entreprise. C'est elle qui nous a livré les CNSL qui ont servi aux différentes analyses que nous avons effectuées.

#### Origine du CNSL

Le CNSL utilisé pour les manipulations est obtenu par pressage mécanique à chaud (environ 200°C) et cette extraction est faite actuellement par ANATRANS.

Les solvants nous ont été livrés par la technopole dans le cadre de ce stage. Quant aux matériels de manipulation et les autres consommables, nous avons bénéficié de notre Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB)

#### 2. Méthode

##### a. Caractéristiques physicochimiques

##### ➤ La teneur en eau

La détermination de la teneur en eau (dénommée également détermination de l'humidité) est l'une des analyses effectuées le plus fréquemment dans les laboratoires du monde entier. Ceci n'est cependant pas étonnant, car la teneur en eau dans de nombreux produits a une influence déterminante sur leur qualité, la possibilité de traitement, leur conservation et stabilité. Le titrage Karl Fischer s'est imposé comme méthode de référence généralement valable. Elle dispose des caractéristiques suivantes:



*Figure 1: Karl Fisher*

- Spécificité et fidélité élevées
- Gamme très large de concentrations analysables, allant de la ppm jusqu'à 100%
- Durée de détermination courte.

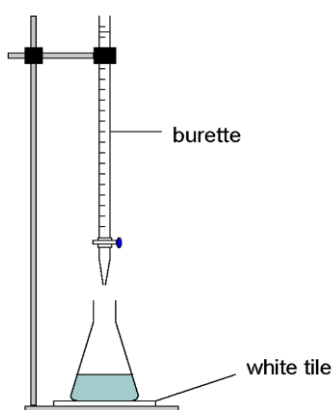
On différencie deux procédures de titrage Karl Fischer: la volumétrie et la coulométrie dans le cadre de notre étude, nous avons eu à utiliser la coulométrie afin d'avoir des valeurs plus précises.

➤ **Indice d'acide (I<sub>a</sub>)**

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

L'huile dégradée contient de plus en plus d'acides libres ce qui fait croître son indice d'acide. La mesure de cette acidité libre est un moyen pour déterminer son altération. Cette mesure permet d'évaluer par exemple le vieillissement d'une peinture sur toile. Dans le cas du CNSL qui, à l'origine, est constitué majoritairement d'acide, l'indice d'acide permet de déterminer la quantité d'acide non neutralisée lors de l'extraction par l'effet de chaleur et/ou de son état de dégradation.

La manipulation consiste à déterminer l'indice d'acide du CNSL par titrage acido-basique d'une quantité connue (masse) du CNSL dissoute dans 40 ml du mélange 50/50 de l'éthanol/oxyde diéthylique, en présence de phénolphthaléine.



*Figure 2: Schéma d'un Titremètre*



## ➤ Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

Le pouvoir calorifique inférieur PCI est la quantité d'énergie théorique contenue dans un combustible. Le «PCI» désigne la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de masse du produit (1kg) dans les conditions standardisées, l'eau formée étant évacuée sous forme de vapeur. Plus le PCI est élevé, plus le produit donne de l'énergie.

### Principe et théorie

Le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant une quantité d'échantillon connu dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression et est calculé à partir de la variation de la température observée durant la combustion de l'échantillon

### Appareillage

Système de combustion incluant

- bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml;
- manomètre et détendeur avec un adaptateur pour la bombe;
- support pour la bombe;
- boîte de mise à feu;
- bain d'eau;
- gaz : oxygène;
- réservoir ovale d'une capacité de 2 litres;
- thermocouple ou thermomètre pouvant lire des variations de températures de 0,02 °C;
- pince adaptée pour tenir la bombe.

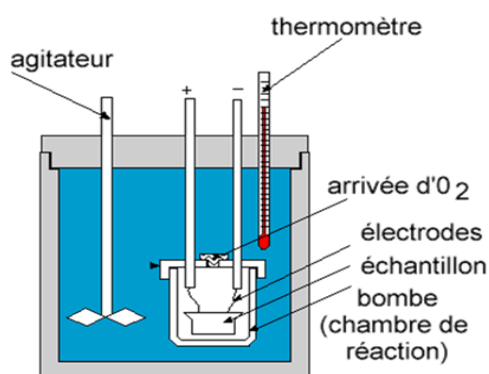


Figure 3: Schéma d'un calorimètre

Balance analytique avec une sensibilité de 0,1 mg.

### ➤ La viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière.

La viscosité des huiles diminue quand la température augmente et doit donc être mesurée à une température donnée. Dans notre cas, nous avons considéré la température 40 °C.



*Figure 4: Viscosimètre à bille*

### ➤ Masse volumique

Mesure de la masse d'un volume connu de corps gras liquide contenu dans un pycnomètre préalablement étalonné. La détermination est effectuée soit sur des échantillons à température ambiante, soit sur des échantillons préalablement tempérés à environ 15°C. Cette méthode, (selon le protocole REF : MO 012 du LBEB), s'applique au corps gras qui ne donne pas de cristaux à la température de la détermination. Le CNSL (corps gras) ne donne pas de cristaux à 15°C. Nous avons donc adopté cette méthode pour la détermination de sa masse volumique et ce, à 15°C.

La masse volumique que nous nommons ici  $\rho$  et exprimée en g/ml, g/cm<sup>3</sup>, kg/L ou kg/m<sup>3</sup> définie par le quotient de la masse de CNSL sur son volume qui est le volume du pycnomètre qui a servi à l'expérience:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{\text{volume}} = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Où :

$m_0$  : masse de l'ensemble pycnomètre vide, thermomètre et bouchon, en g

$m_1$  : masse de l'ensemble pycnomètre rempli d'échantillon, thermomètre et bouchon, en g

v : volume du pycnomètre en ml.

Toutefois, nos résultats seront avec quatre décimales.

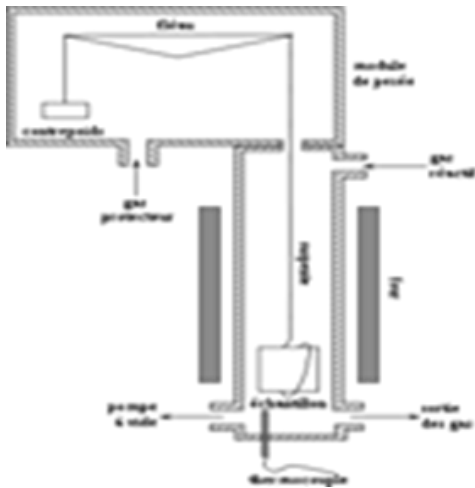


*Figure 5: Pycnomètre*

#### ➤ **Analyse Thermogravimétrique : ATG**

La thermogravimétrie, ou analyse thermique pondérale, (en abrégé A.T.P.) est une technique analytique de mesure continue de la variation de masse d'une substance soumise à une loi de chauffe donnée. Elle permet l'étude des réactions chimiques se produisant en fonction de la température, soit au sein de la substance, soit entre la substance et le milieu gazeux environnant.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil Setsys Evolution 16 de marque Setaram. Il est équipé d'une microbalance électronique dont la portée permet de mesurer des pertes de masses pouvant atteindre au maximum 400 mg avec une incertitude de 0,4 µg. Pour certaines expériences, une ligne de prélèvement des gaz reliée à un analyseur de gaz Micro-GC (Varian CP490) a été installée à la sortie de l'analyseur thermogravimétrique dans le but d'analyser la composition des gaz incondensables formés au cours des réactions étudiées. Toutes les analyses ont été réalisées en mode non isotherme. Les réactions étudiées par ATG sont la pyrolyse des différentes formes de CNSL et des sédiments.



*Figure 6: Schéma d'un analyseur thermogravimétrique*



*Figure 7: Analyseur thermogravimétrique*

### **a. Purification du CNSL**

La purification du CNSL consiste à une série de manipulations visant à éliminer certaines caractéristiques indésirables pour l'utilisation comme carburant dans le moteur diesel.

#### **➤ Solubilisation du CNSL dans un solvant organique**

Elle consiste à mélanger, sous la hotte, le CNSL avec un solvant organique dans un erlenmeyer ou un bécher, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure et puis laisser décanter pendant une heure. Les particules insolubles dans le solvant forment des flocons et décantent au fond du récipient (erlenmeyer, ou bécher).

#### **➤ La filtration**

Une fois la décantation terminée, la partie supérieure constituée du solvant et de la fraction du CNSL soluble dans le solvant, est filtrée à l'aide d'un filtre à poche de porosité  $25\mu\text{m}$  (filtre proposé par les encadreurs du laboratoire à défaut d'un filtre de porosité  $5\mu\text{m}$ ). Les particules de diamètre supérieur à la maille du filtre constituent le gâteau sur la paroi du filtre et le filtrat est récupéré dans un ballon à fond rond.



*Figure 8: Filtre à poche 25 $\mu$*

### ➤ **Evaporation du solvant**

La filtration terminée, nous récupérons le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavapor). L'évaporation se poursuit jusqu'à la constance de la masse de l'ensemble ballon-CNSL. En effet cette constance caractérise l'évaporation complète du solvant. La solution contenue dans le ballon après cette évaporation (la fraction de CNSL miscible dans le solvant) est récupérée et soumise aux analyses spécifiques au biocarburant. En effet, **L'évaporateur rotatif** (ou rotavapor) qui est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement des solvants, dans le but de concentrer partiellement une solution ou pour concentrer à sec (on enlève tout le solvant) une solution ou une suspension, est l'appareil qui a servi à la récupération de nos solvants. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation sous vide (partiel). La solution est mise en rotation pour éviter des bulles d'ébullition trop grosses ou mousseuses ainsi que pour augmenter la surface en contact avec l'air. Ensuite, la pression est diminuée grâce, généralement, à une trompe à eau et la solution est chauffée en fonction du solvant à éliminer- pour compenser le caractère endothermique de la réaction.

L'évaporateur rotatif est typiquement un appareil de laboratoire.

Il est constitué de différentes parties :

- Un bain-marie d'eau afin de chauffer la solution à concentrer
- Un ballon dont la forme est adapté.
- Un réfrigérant qui condense les gaz
- Un ballon réceptacle dans lequel les gaz condensés sont recueillis.

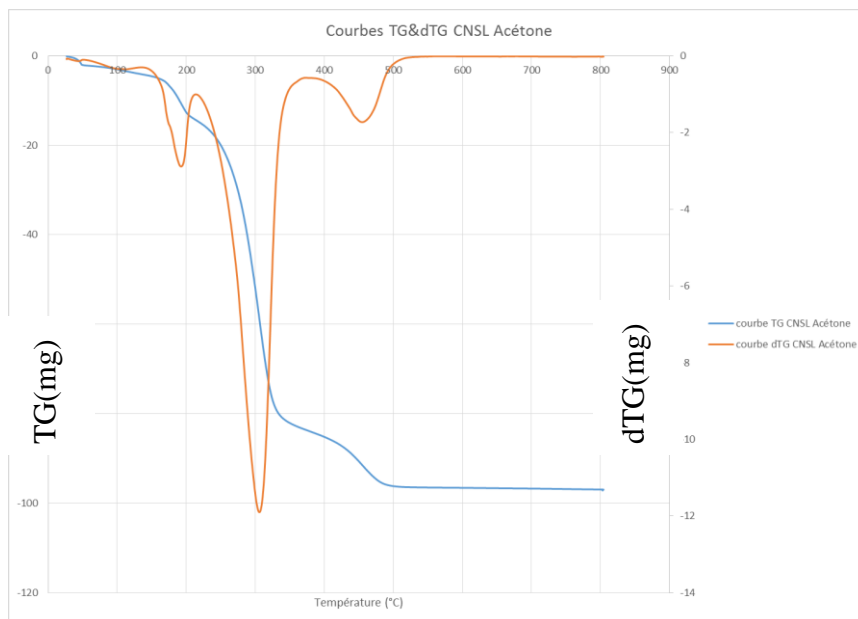
- Un dispositif qui fait tourner le ballon suivant son axe de symétrie afin de permettre une homogénéisation du milieu et une évaporation tranquille.



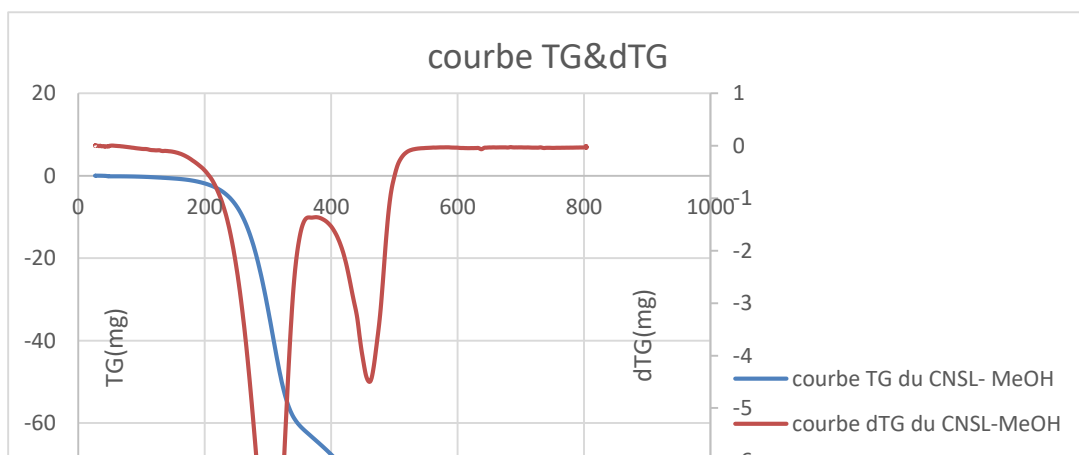
*Figure 9: Evaporateur rotatif*

## I. RÉSULTATS ET DISCUSSION

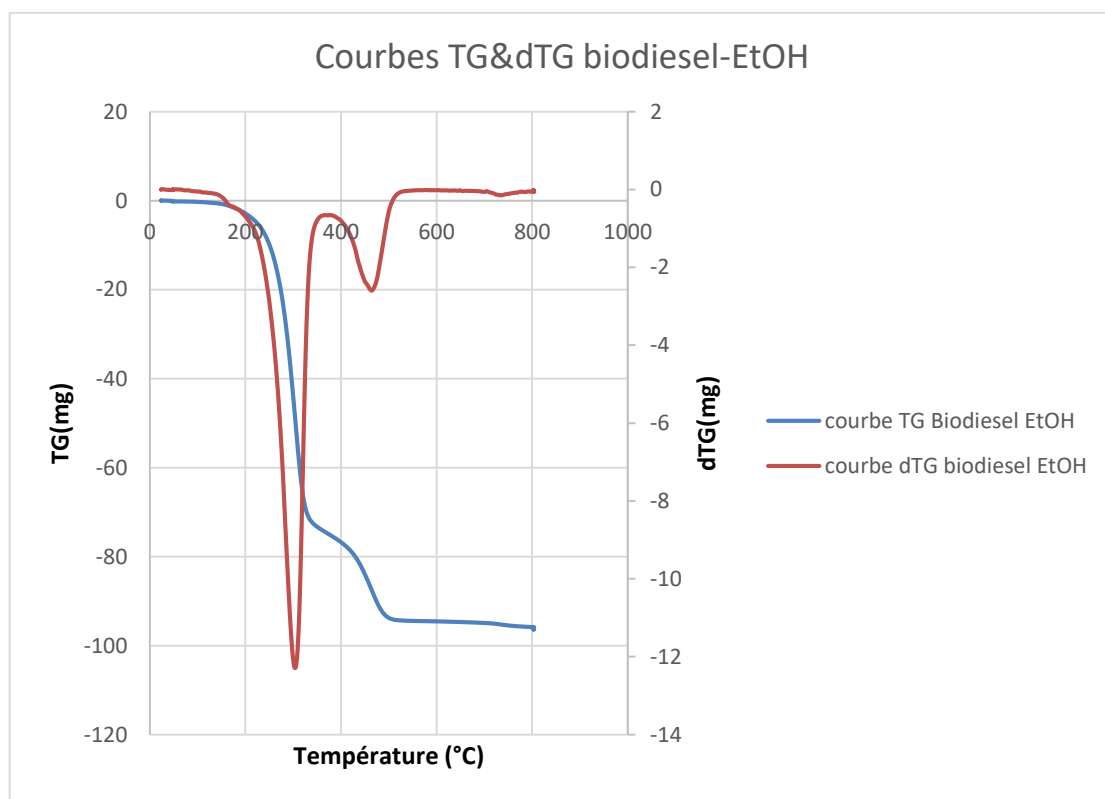
Thermogramme du CNSL traité à l'Acétone



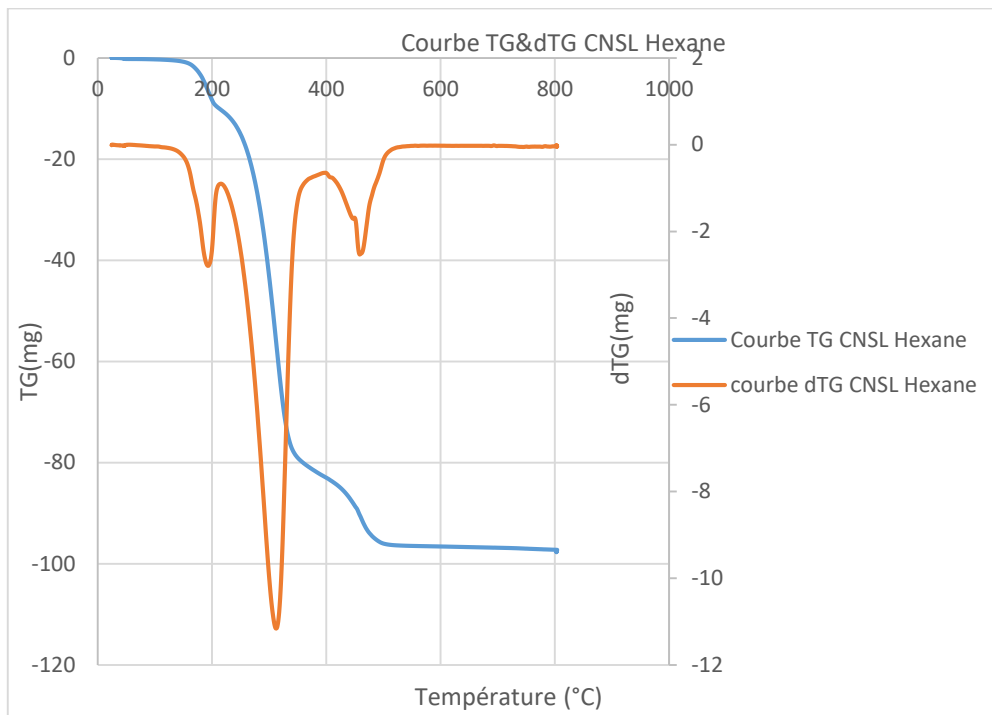
Thermogramme de CNSL traité au méthanol



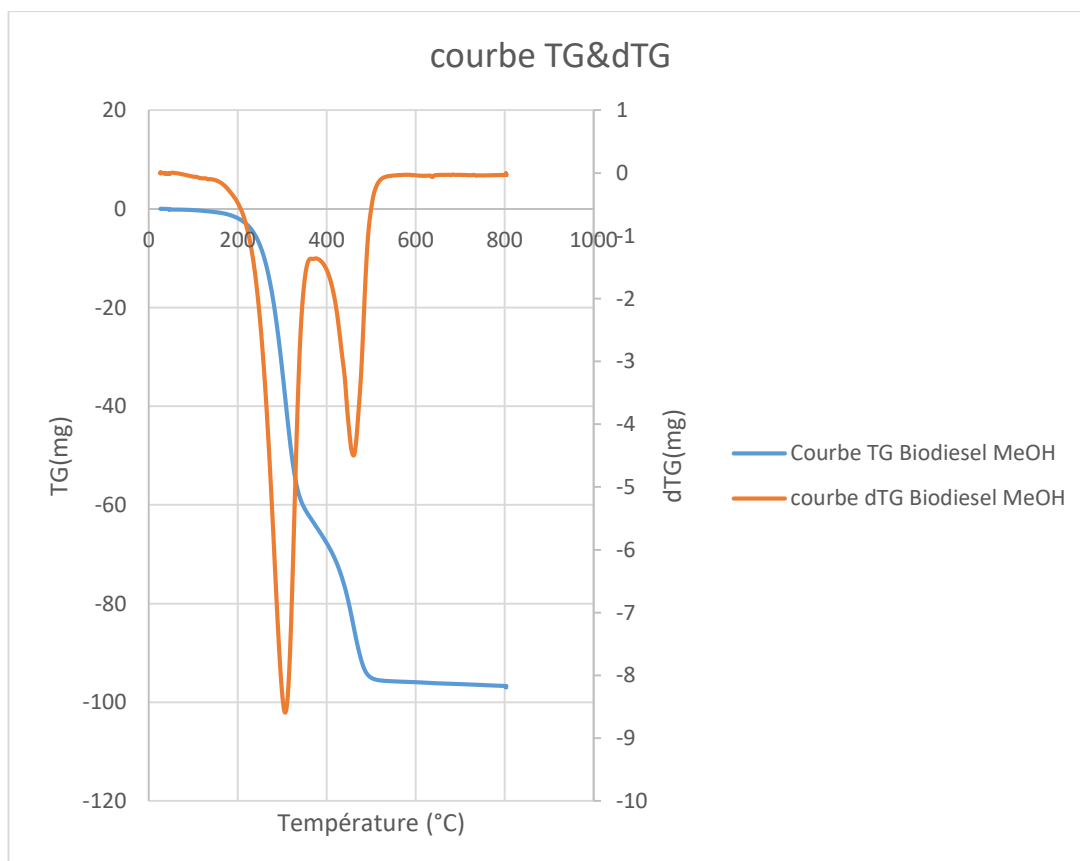
Thermogramme de CNSL traité par estérification à l'éthanol



Thermogramme du CNSL traité à l'hexane



Thermogramme de CNSL traité par estérification au méthanol



A l'analyse des courbes de dérivé thermogravimétrique, nous observons des pics qui caractérisent la décomposition des différents éléments de CNSL. Le pic entre 150 et 250°C correspondant à la



décarboxylation de la fonction acide de l'acide anacardique, le pic principal de décomposition du CNSL centré à 320°C et un pic secondaire de décomposition du CNSL vers 460°C dans la même zone que la décomposition de la lignine. L'éthanol réduit au mieux cette fonction acide.

### III. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, nous avons exploré une nouvelle stratégie pour la valorisation énergétique du CNSL extrait de la coque d'anacarde, résidu agro-industriel dont la disponibilité en Afrique de l'Ouest pourrait s'accroître dans une dynamique d'industrialisation de la filière. Cette stratégie repose sur la purification du CNSL par solubilisation dans un solvant organique, suivi d'une filtration à 25 µm puis de l'évaporation du solvant. Trois solvants organiques : l'acétone, l'éthanol, et l'hexane ont été étudiés. Le CNSL purifié à l'éthanol a présenté les caractéristiques physicochimiques les plus intéressantes pour la suite des expérimentations. Des mélanges contenant 10% à 60% (vol.) de CNSL purifié dans du gazole ont ensuite été réalisés et caractérisés en termes de PCI, teneur en eau, acidité, densité et viscosité. Enfin, des essais de combustion en moteur diesel de ces mélanges ont été réalisés et l'influence de la teneur en CNSL purifié sur le comportement en combustion du mélange a été étudiée. Les observations de la tête de piston et la soupape après 10 heures de fonctionnement révèlent un début d'encrassement mais qui reste comparable avec celui observé pour le gazole pur. Ces premiers résultats très prometteurs montrent que l'utilisation du CNSL comme carburant jusqu'à 60% dans un moteur diesel stationnaire n'est pas impossible. Toutefois, en perspective il importe de rappeler que le filtre à poche de 25µm que nous avons utilisé pour nos filtrations n'est pas le mieux indiqué par les normes spécifiques aux biocarburants. Nous proposons donc que des filtrations futures soient faites avec des filtres de porosité 5µm. Ceci devrait permettre de tester des mélanges dont le taux de CNSL serait à la hausse.

## Bibliographie

AMEGNRAN, 2009. *Problématiques de la gestion des déchets solides en Afrique*, s.l.: s.n.

Anon., 2005. *Un rapport du Conseil Mondial de l'Energie*. s.l.:s.n.

Anon., 2011. *Agence internationale de l'énergie, World Energy Outlook 2011*. [En ligne].

Anon., 2013. *pfc.nasa.gov*. [En ligne].

Anon., s.d. s.l.: s.n.

Anon., s.d. *Africa Energy Ministers Conference: Johannesburg Declaration, septembre 2011*. [En ligne].

Anon., s.d. *Banque mondiale (2008), Designing Sustainable Off-Grid Rural Electrification Projects: Principles and Practices, Banque mondiale, Washington, DC.* [En ligne].

Anon., s.d. [http://www.google.bf/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&docid=Z-B10Yk4-11hVM&tbnid=J0WWetaSn7\\_5EM:&ved=&url=http%3A%2F%2Flespluiesacidestpe.e-monsite.com%2Fpages%2Fla-formation-des-pluies-acides%2Fles-causes-anthropiques.html&ei=WSAfVKPEGIrsPPPgX](http://www.google.bf/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&docid=Z-B10Yk4-11hVM&tbnid=J0WWetaSn7_5EM:&ved=&url=http%3A%2F%2Flespluiesacidestpe.e-monsite.com%2Fpages%2Fla-formation-des-pluies-acides%2Fles-causes-anthropiques.html&ei=WSAfVKPEGIrsPPPgX). [En ligne].

Anon., s.d. <http://www.nord-pas-de-calais.developpement-durable.gouv.fr/?-Prevention-des-risques-sanitaires->. [En ligne].

Anonyme, 1., 2010. *Réseau non-gouvernemental européen sur l'agroalimentaire, le commerce, l'environnement et le développement. Le marché International de l'anacarde en 2010. 2010. Dépliant des ONGs sur l'anacarde*, s.l.: s.n.

Banque, M., 2010. *Africa's Infrastructure: A Time for Transformation. V. Foster et C. Briceno- Garmendia (eds)*, s.l.: s.n.

Boutaud, A., 2005. *Le développement durable: penser le changement ou changer le pansement?: bilan et analyse des outils d'évaluation des politiques publiques locales en matière de développement durable en France: de l'émergence d'un changement dans les modes de faire au déf*, s.l.: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

D.N.Mallikappa, R. P. R. C., 2012. s.l.:s.n.

Hanff, E., 2013. *Energie et enjeux environnementaux*. s.l.:s.n.

JOËL BLIN, A., 2013. *Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines—Towards specifications for a standard in West Africa*, Montpellier: s.n.

Kasiraman, 2012. s.l.:s.n.

l'énergie, A. i. d., 2010. *World Energy Outlook 2010*, s.l.: s.n.

Lebailly, P., Lynn, s. & Seri, H., 2011. *Etude pour la préparation d'une stratégie pour le développement de la filière anacarde en Côte d'Ivoire*, s.l.: s.n.

NIAKOU, E., 2013. *Instrumentation et suivi d'un groupe électrogène fonctionnant en bicarburation dans la commune de Barsalogo, OUAGADOUGOU*: s.n.

OMS, 2013. s.l.: s.n.

PEDOT, T., 2012. *Modélisation du couplage thermique entre la combustion et l'encrassement des tubes d'un four de raffinerie*. s.l.:s.n.

S. Sidibé, J. B., 2009. *Huiles végétales pures comme carburant dans le moteur diesel Etat de connaissance*, Ouagadougou: s.n.

S. Vedharaj a, R. V. a. ., W. Y. a. ., S. C. a. ., K. C. a. & P. L. a., 2014. *Performance emission and economic analysis of preheated CNSL biodiesel as an alternate fuel for a diesel engine*, Singapore: a Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 9 Engineering Drive 1, Singapore, 117576.

SCHOUVELLER, Y., 2006. s.l.:s.n.

Seri, P. L. S. L. H., 2012. *Proposition d'une stratégie pour le développement de la Côte d'Ivoire*, s.l.: s.n.

SIDIBE S., S., 2010. s.l.:s.n.

T. Pushparaja, S. R., 2013. *Green fuel design for diesel engine, combustion, performance and emission analysis*. s.l.:s.n.

Tagutchou, J.-P., 2008. *"Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu," Thèse de Doctorat, Université de Perpignan; CIRAD Montpellier; Ecole Mines Albi, Perpignan (France)*., s.l.: s.n.

Tall, A., 2013. *Amélioration des qualités combustibles des coques d'anacardes par l'utilisation d'un additif métallique complexant les molécules du CNSL. Mémoire pour l'obtention du Master en Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement option : Génie Energétique. 2iE, 61p*, s.l.: s.n.

Velmurugan, A, L. M., 2011. *Performance and Emission Characteristics of a DI Diesel Engine Fuelled with Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)-Diesel Blends*, s.l.: World Academy of Science, Engineering and Technology.

## **Elimination de l'arsenic, plomb et cadmium en milieux aqueux par les oxydes magnétiques de fer.**

**Koua MORO<sup>1</sup>, Aimé Serge ELLO<sup>2</sup>, N'goran Severin EROF<sup>3</sup> et Albert TROKOUREY**

*Université Felix Houphouët-Boigny ; Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, 22 bp 582  
Abidjan 22, (Côte d'ivoire)*

*\*Corresponding author: [elloserge@gmail.com](mailto:elloserge@gmail.com)*

### **Résumé:**

Selon l'OMS, les éléments traces métalliques sont dangereux pour la santé de l'homme. Ils peuvent causer des maladies telles que : le cancer, la perte de mémoire, ...etc. Pour éliminer ces éléments traces métalliques, la recherche de méthodes efficaces s'avère nécessaire. Ainsi, pour le traitement des eaux contaminées par les ETM, les matériaux magnétiques ont fait l'objet d'une attention particulière, en raison de leurs nombreux avantages. L'objectif de notre travail est d'éliminer quelques éléments traces métalliques tels que le plomb, cadmium et l'arsenic par des oxydes magnétiques de fer en solution aqueuse. Les oxydes utilisés ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation en utilisant des agents précipitants (NH<sub>4</sub>OH, NaOH et KOH) à 4 M. Les propriétés structurales, morphologiques, magnétiques et de surface ont été analysées par la DRX, MEB, SQUID magnétomètre et BET. Les oxydes de fer obtenus ont présenté différentes structures cristallines. Les particules sont de taille nanométrique et les résultats des courbes d'aimantation ont montré une saturation optimale à 82 ému/g, 62 ému/g et 58 ému/g respectivement pour l'oxyde synthétisé avec NH<sub>4</sub>OH ; KOH et NaOH. Les pourcentages d'élimination maximale ont atteint 97% pour l'arsenic, 94% pour le plomb et puis 98% pour le cadmium.

Mots clés : Arsenic, cadmium, Oxyde magnétiques de fer, plomb

**Title: Elimination of arsenic, lead and cadmium in aqueous media by magnetic iron oxides.**

**Koua MORO<sup>1</sup>, Aimé Serge ELLO<sup>2</sup>, N'Goran Severin EROF<sup>3</sup> and Albert TROKOUREY**

*Université Felix Houphouët-Boigny ; Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, 22 bp 582 Abidjan  
22, (Côte d'ivoire)*

*Courriel auteur correspondant: [elloserge@gmail.com](mailto:elloserge@gmail.com)*

### **Abstract**

According to the WHO, trace metal elements are dangerous for human health. They can cause diseases such as: cancer, memory loss ... etc. To eliminate these trace metal elements, the search for effective methods is necessary. For example, in the treatment of ETM-contaminated water, special attention has been paid to magnetic materials because of their many advantages. The objective of our work is to eliminate some trace metal elements such as lead, cadmium and arsenic by magnetic iron oxides in aqueous solution. The oxides used were synthesized by the Co-precipitation method using precipitating agents (NH<sub>4</sub>OH, NaOH and KOH) at 4 M. Structural, morphological, magnetic and surface properties were analysed by DRX, MEB, SQUID magnetometer and BET. The iron oxides obtained showed nanosize particles, different crystalline structures and the results of the magnetization curves

showed optimum saturation at 82 emu/g, 62 emu/g and 58 emu/g respectively for the oxide synthesized with  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\text{KOH}$  and  $\text{NaOH}$ . The maximum elimination percentages were 97% for arsenic, 94% for lead and then 98% for cadmium.

Keywords: arsenic, cadmium, iron oxide, lead

## 1 Introduction

Les éléments trace métallique (ETM) constituent un important groupe de pollution de l'eau. Dans les pays en développement, l'eau contaminée par les ETM est due à l'utilisation excessive de pesticides, d'engrais chimiques dans l'agriculture et à l'industrialisation rapide. Selon l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), la toxicité de la pollution par les éléments trace métallique comme le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et l'arsenic (As) affectent non seulement la santé humaine, mais notre écosystème [1]. Il est donc nécessaire de les éliminer des eaux usées ou du sol avant de contaminer la population. Plusieurs méthodes physicochimiques classiques [2], y compris la filtration membranaire [3], l'oxydation chimique [4], la précipitation chimique [5], l'échange d'ions [6], la coagulation [7] et la floculation [8] et l'adsorption [9,10] ont été appliquées pour le traitement des ETM contenant des eaux usées. Parmi ces méthodes, la technique d'adsorption est très rentable et simple. Le processus d'adsorption consiste à ajouter des adsorbants dans le système d'assainissement et les métaux lourds seront adsorbés sur les adsorbants en raison de la différence de charge électro-négative [11] ou de la taille des pores [12]. En tant qu'adsorbants, les nanoparticules ont retenu l'attention en raison de leurs propriétés morphologiques et physicochimiques uniques telles que la taille, la forme et la distribution des tailles. Les nanomatériaux d'oxyde de fer ont démontré des adsorbants efficaces pour les colorants organiques et les ions des éléments trace métallique [13]. L'utilisation de nanomatériaux à base de fer a permis au processus de séparation d'être non seulement simple grâce à l'utilisation d'un champ magnétique, mais a également augmenté la performance globale en améliorant la capacité d'adsorption. Par conséquent, les particules magnétiques peuvent être une très bonne option pour l'adsorption de divers ions métalliques [14]. L'adsorption des métaux ioniques par des particules magnétiques d'oxyde de fer n'est pas souvent bien étudiée. Le but de ce travail est de mettre en évidence la contribution des différentes phases des particules magnétiques d'oxyde de fer dans le processus d'adsorption. Différents oxydes de fer magnétiques ont été synthétisés et testés pour l'élimination du cadmium, de l'arsenic et du plomb comme polluants très toxiques.

## 2 Matériel et méthodes

### 2.1 Synthèse

Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation en utilisant une solution aqueuse de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec le rapport stœchiométrique 1:2. La synthèse a été effectuée selon le mode opératoire suivant : un mélange de 50 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  préalablement préparé avec ajout de 50 ml d'eau déionisée 1,41 et 2,76 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respectivement. Nous

avons ajouté 180 ml d'eau déionisée sous agitation pour obtenir finalement 300 ml. Des quantités différentes correspondant à 4 M d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH), d'hydroxyde de sodium (NaOH), d'hydroxyde de potassium (KOH) ont été ajoutées progressivement sous agitation. Les précipités noirs obtenus entre pH 10 et 12, ont été récupérés, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée jusqu'à pH 7, puis séchés à 70 °C pendant 24 h. Les échantillons ont été dénommés respectivement IO-K; IO-Na et IO-NH, où IO indique l'oxyde de fer et K, Na et NH la solution précipitante KOH NaOH et NH<sub>4</sub>OH, utilisées respectivement pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde de fer.

## 2.2 Caractérisation

La DRX a été utilisé pour analyser la phase des nanomatériaux d'oxyde de fer synthétisés. Les diffractogramme ont été obtenus à l'aide d'un instrument Bruker D8 poudre (DRX) utilisant le rayonnement CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été caractérisées à l'aide d'une microscopie électronique à transmission (MET) en utilisant le modèle JOEL JEM-2100F avec un 200 keV. Des mesures d'adsorption de l'azote gazeux ont été effectuées à -196 °C à l'aide d'un instrument microméritique tristar II plus. Avant les mesures d'adsorption, tous les échantillons ont été dégazés à 200 °C pendant au moins 2 h. La surface BET (Brunauer–Emmett–Teller) a été calculée à partir des isothermes d'adsorption d'azote dans la plage de pression relative ( $p/p_0$ ) de 0,05 à 0,20. Le volume total des pores a été estimé à partir de la quantité adsorbée à une pression relative de 0,98. Pour les mesures magnétiques, un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, Lakeshore, série 7400) a été utilisé à température ambiante. La réponse magnétique des nanoparticules d'oxyde de fer a également été étudiée à l'aide d'un magnétomètre à calmars (MPMS, Evercool, instrument à calmars 7 T fourni par Quantum Design).

## 2.3 Expériences d'adsorption des éléments trace métallique

Afin de mesurer l'élimination des ETM par les nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées, des expériences d'adsorption par lots ont été menées en mélangeant 0,1 g d'oxyde de fer avec 25 mL de solutions de cadmium, de plomb et d'arsenic dans des flacons de 50 mL à température ambiante. Les solutions métalliques de 5 à 50 mg/L ont été préparées en dissolvant Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et AsNaO<sub>2</sub> dans des volumes mesurés d'eau déionisée. Les échantillons de nanoparticules d'oxyde de fer ont été placés dans des flacons fermés, agités dans un agitateur mécanique à 150 rpm pendant 24 h pour atteindre l'équilibre, puis filtrés à travers un filtre de seringue de 0,45  $\mu\text{m}$ . Les concentrations résiduelles d'ions de cadmium, de plomb ou d'arsenic dans l'eau filtrée ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (spectre AA20) pour évaluer la capacité d'adsorption des métaux lourds. La quantité de métaux lourds adsorbés par unité de poids de nanoparticules d'oxyde de fer ( $Q_e$ , mg/g) a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  représentent les concentrations initiales et d'équilibre (mg/L) des ions métalliques ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , ou  $As^{3+}$ ) dans la solution.  $V$  est le volume de la solution aqueuse (L) et  $m$  est la masse (g) des matériaux d'oxyde de fer. Les isothermes d'adsorption pour les ions  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $As^{3+}$  sur les nanomatériaux d'oxyde de fer ont été ajustés aux modèles linéaires Langmuir et Freundlich, qui sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire les isothermes de sorption. Le modèle isotherme de Langmuir est défini comme Eq. (2), tandis que le modèle isotherme de Freundlich est donné dans Eq. (3)

$$Q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

$$\log Q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log k \quad (3)$$

Où  $Q_e$  est la masse des métaux adsorbés par masse d'oxyde de fer (mg/g) à l'équilibre, tandis que  $C_e$  représente la concentration d'équilibre (mg/L) des métaux. Les constantes de Langmuir sont  $a$  et  $b$  se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et au taux d'adsorption. Les constantes d'adsorption pour le modèle de Freundlich sont  $k$  et  $n$ .

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Caractérisation des matériaux

Les spectres DRX des matériaux sont présentés dans la figure 1

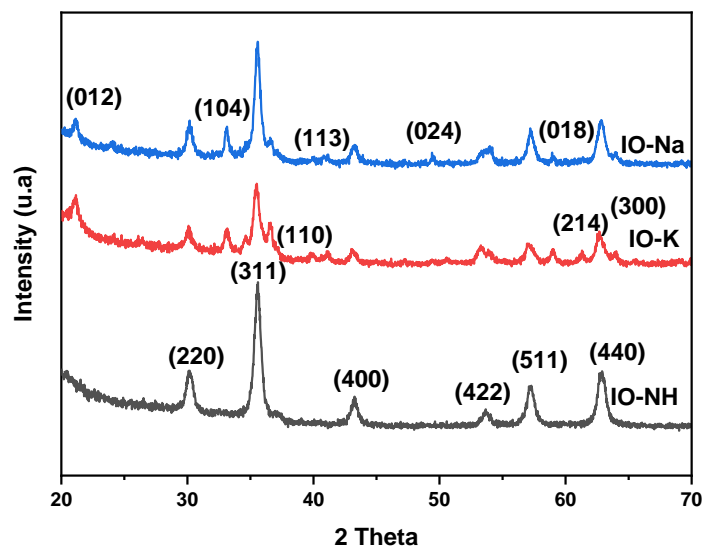


Figure 1 : spectres DRX des oxydes de fer IO-NH, IO-K et IO-Na

Tous les spectres montrent des structures cristallines différentes selon la base utilisée pour la préparation du matériau. L'oxyde obtenu avec  $NH_4OH$  présente une structure cristalline identique à la maghémite

selon la référence N° JCPDS 39-1346. Les oxydes préparés avec NaOH et KOH présentent quant à elles un mélange de maghémite et d'hématite. Les différents pics de l'hématite ont été identifiés selon les références N° JCPDS 33-0664 et N° JCPDS 89-0559.

Afin de connaître la morphologie des matériaux, nous avons réalisé la microscopie électronique à balayage des différents échantillons. La figure 2 décrit les images en microscopie des différents catalyseurs préparés

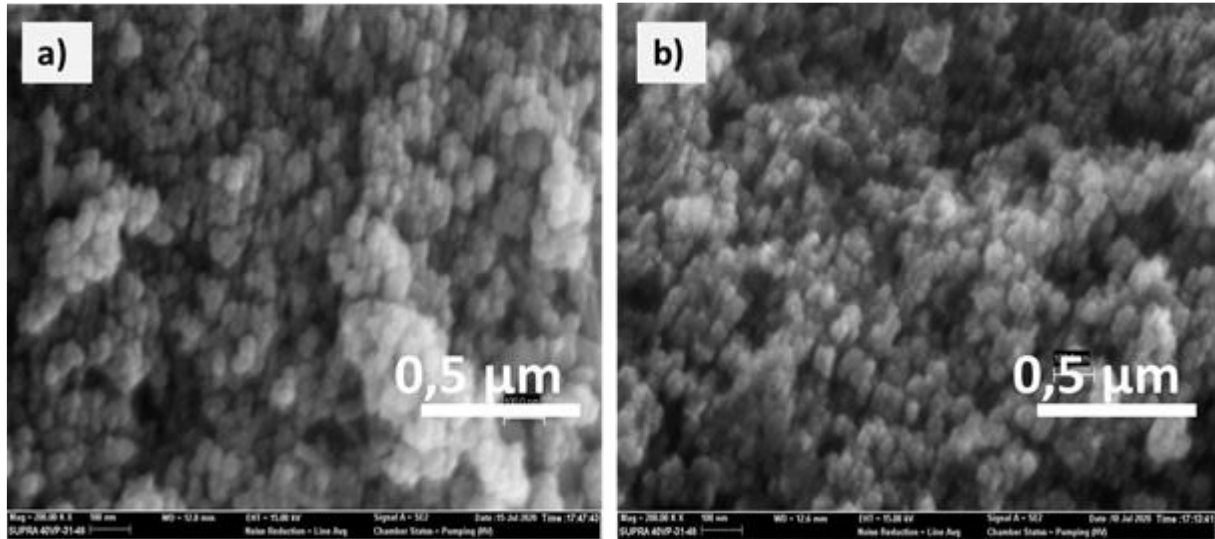


Figure 2 : Image MEB des nanoparticules a) IO-NH, b) IO-Na, c)

Les résultats montrent de manière générale que les oxydes ont des formes sphériques et de tailles uniformes. Des agglomérations sont formées par endroit.

La Figure 3 montre les courbes de magnétisation des matériaux et détermine la relation entre l'intensité de magnétisation et l'intensité du champ magnétique externe

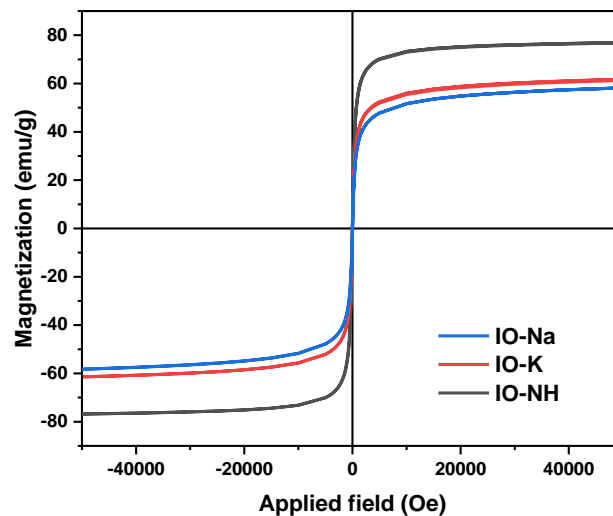


Figure. 3 : Boucles d'hystérésis magnétiques des échantillons IO-NH, IO-K et IO-Na

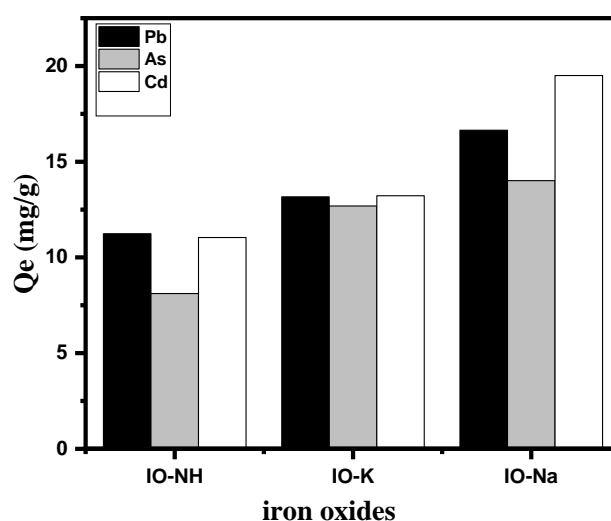
La figure 3 montre que les courbes de magnétisation ne possèdent pas d'hystérésis, indiquant que tous les échantillons sont superparamagnétiques. Le point stationnaire de la courbe de magnétisation est la force de magnétisation de saturation et la figure 4 révèle que la force de magnétisation est de 58 ; 61 et 75 ému/g respectivement pour les échantillons IO-Na, IO-K et IO-NH. Ce résultat est en accord avec celui de la DRX. En effet, la maghémite a une aimantation de saturation plus élevée que celle de l'hématite, lorsqu'il y a mélange, il y a diminution de l'aimantation de saturation. Le tableau 1 montre les résultats des isothermes d'adsorption d'azote à -196 °C pour les nanoparticules d'oxyde de fer. Les superficies obtenues étaient respectivement de 113, 94 et 84 m<sup>2</sup>/g pour IO-Na, IO-K et IO-NH. La surface obtenue dépend de l'agent de précipitation utilisé. La surface élevée est généralement générée par la petite taille des particules. L'échantillon IO-NH contenant des particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a donc montré des tailles de particules beaucoup plus grandes que le mélange Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des échantillon IO-Na, IO-K s, ce qui a confirmé l'agrégation des particules. La taille des particules estimée à l'aide de l'équation de Scherrer [15] et les pics du DRX ont été montrées dans le tableau 1 et ont révélé différentes tailles de particules en accord avec les résultats de BET.

**Tableau 1 : Propriétés, taille des particules et résultats des mesures d'adsorption de l'azote gazeux**

adsorbants	Aimantation de saturation (ému/g)	Surface spécifique S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des particules (nm)
<b>IO-NH</b>	75	84	0.210	13,2
<b>IO-K</b>	61	94	0,221	9,17
<b>IO-Na</b>	58	113	0.235	8

### 3.2 Capacité d'adsorption des nanoparticules synthétisées

La figure 4 nous montre les différentes capacités d'adsorption du cadmium, du plomb et de l'arsenic des échantillons : IO-NH, IO-K et IO-Na





Les résultats indiquent que, les capacités d'adsorption du cadmium étaient de 11,04 ; 13,22 ; 19,50 mg/g respectivement sur les échantillons IO-NH, IO-K et IO-Na et de 11,23; 13,16; 16,6 mg/g pour le plomb sur les échantillons IO-NH, IO-K et IO-Na, tandis que celles de l'arsenic étaient de 8,11; 12,69 et 14 mg/g, respectivement pour les échantillons IO-NH, IO-K et IO-Na. L'échantillon IO-Na a montré la plus grande capacité de retrait pour les trois éléments traces métalliques. La plus grande capacité d'adsorption des éléments trace métallique de l'échantillon IO-Na pourrait s'expliquer par les par sa petite taille et sa grande surface spécifique, qui offrent des conditions favorables à l'adsorption des éléments trace métallique. La faible force d'aimantation de l'échantillon IO-Na n'a eu aucun effet sur la capacité d'adsorption. Il a également été démontré que l'enlèvement des métaux lourds dépend fortement de la taille des particules d'oxyde de fer [16].

#### **4. Conclusion**

Cette présente étude à porter sur l'élimination par adsorption du cadmium, de l'arsenic et du plomb avec des particules d'oxyde magnétique de fer. Trois particules d'oxyde de fer ont été préparées par la méthode co-précipitation. La caractérisation des particules à montrer que la maghémite et deux mélanges maghémite/hématite de tailles nanométriques ont été préparées. Les mélanges ont montré de bonne capacité d'adsorption des éléments traces métalliques. La cinétique du deuxième ordre et le modèle de Langmuir ont décrit mieux les différents processus d'adsorption. Les adsorbants préparés sont tous de bons candidats pour l'élimination des éléments trace métallique

#### **5 Bibliographique**

- 
- [1] E. Shaji, M. Santosh, K. V. Sarath, P. Prakash, V. Deepchand, B. V. Divya, Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula, *Geosci. Front.* 12 (2021) 101079.
- [2] R. Bhateria, R. Singh, A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal, *J. Water Process Eng.* 31 (2019) 100845.
- [3] T.S. Vo, M.M. Hossain, H.M. Jeong, K. Kim, Heavy metal removal applications using adsorptive membranes, *Nano Converg.* 2020 71. 7 (2020) 1–26.
- [4] T.A. Saleh, M. Mustaqeem, M. Khaled, Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 17 (2022) 100617.
- [5] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. Huang, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Process Eng.* 26 (2018) 289–300..
- [6] A. Bashir, L.A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M.A. Bhat, G.N. Dar, A.H. Pandith, Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods, *Environ. Chem. Lett.* 2018 172. 17 (2018) 729–754.

- 
- [7] D. Sakhi, Y. Rakhila, A. Elmchaouri, M. Abouri, S. Souabi, A. Jada, Optimization of Coagulation Flocculation Process for the Removal of Heavy Metals from Real Textile Wastewater, *Adv. Intell. Syst. Comput.* 913 (2019) 257–266.
- [8] Y. Sun, S. Zhou, S.Y. Pan, S. Zhu, Y. Yu, H. Zheng, Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal, *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123911.
- [9] S. Rajendran, A.K. Priya, P. Senthil Kumar, T.K.A. Hoang, K. Sekar, K.Y. Chong, K.S. Khoo, H.S. Ng, P.L. Show, A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review, *Chemosphere.* 303 (2022) 135146.
- [10]. C. Xu, Y. Feng, H. Li, R. Wu, J. Ju, S. Liu, Y. Yang, B. Wang, Adsorption of heavy metal ions by iron tailings: Behavior, mechanism, evaluation and new perspectives, *J. Clean. Prod.* 344 (2022) 131065.
- [11] J.P. Ruparelia, S.P. Duttgupta, A.K. Chatterjee, S. Mukherji, Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water, *Desalination.* 232 (2008) 145–156.
- [12] A.S. Ello, L.K.C. De Souza, A. Trokourey, M. Jaroniec, Development of microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture by KOH activation of African palm shells, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2 (2013).
- [13]. E.T. Liu, H. Zhao, H. Li, G. Li, Y. Liu, R. Chen, Hydrothermal synthesis of porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures for highly efficient Cr(VI) removal, *New J. Chem.* 38 (2014) 2911–2916.
- [14] R. Bhatia, R. Singh, A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal, *J. Water Process Eng.* 31 (2019) 100845.
- [15] S. Thomas, N. Kalarikkal, A.R. Abraham, Design, fabrication and characterization of multifunctional nanomaterials, Elsevier, 2022.
- [16] A. Dey, M. Zubko, J. Kusz, V.R. Reddy, A. Bhattacharjee, Effect of reaction protocol on the nature and size of iron oxide nano particles obtained through solventless synthesis using iron(II)acetate: structural, magnetic and morphological studies, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–10.

# Société Ouest Africaine de Chimie S.O.A.CHIM

Bénin, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Guinée (Conakry), Mali, Niger, Sénégal, Togo  
Reconnue par récépissé n°96.008/MAT/SG/DGAT/DLPJ du 17.01.1996



## SOACHIM 2022

Avec le soutien matériel et financier



Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique



Université Joseph KI-ZERBO



Fonds National de la Recherche et de l'Innovation pour le Développement



Fonds National pour l'Education et la Recherche



ECOLE POLYTECHNIQUE DE OUAGADOUGOU  
*L'excellence au service de la Nation*



Programme d'Appui Stratégique à la Recherche Scientifique



Société Nationale Burkinabé des Hydrocarbures



Institut de Recherches en Sciences Appliquées et Technologies



Institut de Recherche en Science de la Santé



Institut de l'Environnement et de Recherche Agricole.



Institut des Sciences des Sociétés



Université Aube Nouvelle  
*Spes animae ancora est*



INSTITUT AFRICAIN DE MANAGEMENT



CIM METAL SA

# Société Ouest Africaine de Chimie S.O.A.CHIM

Bénin, Burkina Faso, Côte d'Ivoire, Guinée (Conakry), Mali, Niger, Sénégal, Togo

Reconnue par récépissé n°96.008/MAT/SG/DGAT/DLPJ du 17.01.1996

Soachim 2022



Tél./Fax (226) 25 30 39 67  
Email : [soachimsp1994@yahoo.fr](mailto:soachimsp1994@yahoo.fr)  
site : [www.soachim.org](http://www.soachim.org)

Université Joseph KI-ZERBO



03 BP 7021 Ouagadougou 03 – Burkina Faso  
Tel : +226 25307064/65  
Mél : [contact@ujkz.bf](mailto:contact@ujkz.bf), site web : <http://www.ujkz.bf>

## 22<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la Soachim 08 – 12 Août 2022, Ouagadougou – Burkina Faso

### COMMISSION DU JURY

**Président** : ASSIDJO Emmanuel

**Membres** : SIAKA Sorho, Ibrahim TCHAKALA, Kwamivi SEGBEAYA, Kosi Mawuena NOVIDZRO, Adamou RABANI, Amadou Tidjani ILLAGOUMA, Zanguina ADAMOU, Malam Alma MOUSBAHOU, Haoua AMADOU, Maman Sani LAOUALI, Gaston KPOTIN, Sèmiyou OSSENI, Simplicite KOUDJINA, Lyde TOMETIN, KONFO T. R Christian, YETE-KPODO Pélagie, ANIN Atchibri, Landry KABLAN, OUATTARA Lanciné ; Jonas ANDJI, Amon Benjamin ASSOMA, Bintou SESSOUMA, Mabinty BAYO-BANGOURA, Mamoudou DICKO, Lamine ZERBO, Adama HEMA, Annette OUATTRA,

### COMMISSION DU RAPPORT GENERAL

**Rapporteur général** : KUEVI Armand

**Membres** : Tambi RAMDE