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 2023

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

Université Gamal Abdel Naser de Conakry



23èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM

07 – 11 Août 2023, Conakry– GUINEE

THEME :

Chimie et Développement minier : Défis et Opportunités pour l'Afrique

---

Actes des communications orales et des affiches

Sous le très Haut Patronage de son Excellence Colonel Mamadi DOUMBOUYA, Président de la République du Guinée

Sous le Haut Patronage de son Excellence Dr Bernard GOUMOU, Premier Ministre de la République du Guinée

Sous le patronage de SEM la Ministre de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche scientifique et de l'Inovation de la République de Guinée, Dre Diaka SIDIBE

Sous la Bienveillance du Recteur de l'Université Gamal Abdel Nasser de Conakry

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 2023

Tél./Fax : (226) 50 30 39 67
Email : soachimsp1994@yahoo.fr
site : www.soachim.org

Université Gamal Abdel Nasser de Conakry

23èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM

07 – 11 Août 2023, Conakry– GUINEE

Comité d'Organisation

Président : Ahmadou Sadio DIALLO

Vice-Présidente : Fatoumata BAH

-

Membres:

- Aboubacar Oumar BANGOURA,
- Aboubacar DIALLO,
- Taliby Dos CAMARA,
- Mamadou DIALLO,
- Ousmane Tougué BALDE,
- Alpha Oumar Taran DIALLO,
- Daouda KONATE,
- Amadou SYLLA,
- Adama SACKO,
- Safaiou DIALLO,
- Ousmane DRAMÉ,
- Ahmed Amara KONATÉ,
- Mamadou Lamarana SOUARÉ,
- Isaïe HABA,
- Adama Hawa DIALLO,
- Hamidou BAH,
- Yaya BALDÉ,
- Mouctar CAMARA,
- Alpha Arsida DIALLO,
- Kalaya GOMOU
- Alpha Kabinet KEITA

Commission secrétariat :

- Mohamed SEYNOU	- Moustapha SAWADOGO	- Ignace SAWADOGO
- Mohamed BANGOURA	- Claire SOMDA	- César HAGASSOU
-	- Ousmane DRAME	-

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 2023

Tél./Fax : (226) 50 30 39 67
Email : soachimsp1994@yahoo.fr
site : www.soachim.org

Université Gamal Abdel Nasser de Conakry

23èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM

07 – 11 Août 2023, Conakry– GUINEE

Comité Scientifique

Président : Pr Gnon BABA (Togo)

Vice-Président : Pr Nah TRAORE (Mali)

Membres:

- Eloi PALE (Burkina Faso),
- Gado TCHANGBEDJI (Togo),
- Komla SANDA (Togo),
- Gustave BEDI (Côte d'Ivoire),
- Abdoulaye DIOP (Sénégal),
- Michel TOLNO (Guinée),,
- Lassine SIDIBE (Mali),
- Mamane ALMOU (Niger),
- Nahossé ZIAO (Côte d'Ivoire),
- Véronique MAMBA (Côte d'Ivoire),
- Jean Yves BEKRO (Côte d'Ivoire),
- Lassiné OUATTARA (Côte d'Ivoire),
- Benjamin YAO (Côte d'Ivoire),
- Yaya SORO (Côte d'Ivoire),
- Bernadette Bilé AVO (Côte d'Ivoire),
- Drissa SISSOUMA,
- Amadou MAIGA,
- Adama TOLOFOUDYE (Mali),
- Kafui KPEGBA (Togo),
- Lamine ZERBO (Burkina Faso),
- Kalifa BAYO (Burkina Faso),
- Constantin DABIRE (Burkina Faso),
- Younoussa MILLOGO (Burkina Faso),
- Christelle N'GAMAN Epse KOUASSI
- Landry KABLAN,
- Daouda TOURE,
- Momar NDIAYE (Sénégal),
- Moussa DIENG (Sénégal),
- Nicolas AYESSOU,
- Mady CISSE (Sénégal),
- Abdoulaye GASSAMA (Sénégal),
- Hassimi SADOU (Niger),
- Moussa HAROUNA,
- Halidou Hima IBRAHIM,
- Aimé Ainin SOMBORO (Mali),
- Drissa SAMAKE (Mali),
- Brahima B. TRAORE (Mali),
- Issiaka TOGOLA,
- Mahamane HAIDARA (Mali).,
- Mamadou Kabirou BAH (Guinée),
- Alpha Kabinet KAITA,
- Ousmane BARRY (Guinée),
- Diaka SIDIBÉ (Guinée),
- Mohamed Ansoumane CAMARA (Guinée),
- Abdoul Karim LY (Guinée)

Commission du rapport général

Président: Atchibri Louise ANIN

Vice-Président : Tambi RAMDE

Membres : Rapporteurs des Groupes Thématiques Farba Bouyagui TAMBOURA, Amadou DIOP, Zoumana TRAORE, Donatien KONE, Nouhoum DIARRA, Mamadou KONARE, Taliby Dos CAMARA

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 2023

Tél./Fax : (226) 50 30 39 67
Email : soachimsp1994@yahoo.fr
site : www.soachim.org

Université Gamal Abdel Nasser de Conakry

23èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM

07 – 11 Août 2023, Conakry– GUINEE

Commission du Jury

Président : Pr Valentin WOTTO

Vice-Président : Emmanuel ASSIDJO

Membres :

- Siakka SORHO,
- Alain Philippe BIDIE,
- Brice BOTTI,
- Koffi Barthelemy ATTIOUA,
- Aime SOMBORO,
- Sékou BOUARE,
- Mamadou BADIAGA,
- Cheick DEMBELE,
- Moussa TAMBOURA,
- Kalifa KEITA
- Ibrahim TCHAKALA,
- Kosi Mawuena NOVIDZRO,
- Mamatchi MELILA,
- Kwamivi SEGBEAYA,
- Bintou SESSOUMA,
- Mabinty BAYO-BANGOURA,
- Farba Bouyagui TAMBOURA,
- Issa SAMB,
- Fatou Dieng FAYE,
- Mbaye Diagne MBAYE,
- Brahim SORGHO,
- Ahmadou Sadio DIALLO,
- Adamou RABANI,
- Amadou Tidjani ILLAGOUMA,
- Zanguina ADAMOU,
- Malam Alma MOUSBAHOU,
- Haoua AMADOU,
- Maman Sani LAOUALI,
- El Hadji Alioune FALL,
- Adama SY,
- Alpha Ousmane TOURE,
- Cheikh SALL,
- Abdou Khadre Djily DIME,
- Maryam Mbacké Amadou MAIGA,
- Cheickna DAOU,
- Mamou Rachel NIAKATE,
- Mantiéré DIARRA,
- Aboubacar DIALLO,
- Alpha Oumar BAH,
- Aboubacar Oumar BANGOURA,
- Abdoulaye KEITA,
- Alpha Oumar Sily DIALLO

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 2023

Tél./Fax : (226) 50 30 39 67
Email : soachimsp1994@yahoo.fr
site : www.soachim.org

Université Gamal Abdel Nasser de Conakry

23èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM

7 – 11 Août 2023, Conakry– GUINEE

SOMMAIRE

Conférences plénières

Titre & Auteurs	Page
Synthèse de pigments inorganiques réfléchissants le proche infrarouge et évaluation de leurs stabilités dans un revêtement à base de polymère de polyurethane Tambi Ramdé, Mamadou Ouedraogo	2
Valorisation des épluchures de manioc en biochar :application de biochar au sol pour la culture maraîchère Ibrahim Grema Maman Hamissou, Yao Kouassi Benjamin, Brou Yao Casimir	8
Qualité de l'huile de palme rouge artisanale produite dans le département d'Alépé, Sud Est de la Côte d'Ivoire Niamketchi Gilles Léonce, Konan Jean Noël, Yeo Mohamed Anderson, Gouai Armand	13
Contamination microbienne des poudres de gombo vendues sur les marchés de la ville de Yamoussoukro Kouame Kan Benjamin, Koffi Kouakou Levi Moïse	19
Étude de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle extraite des graines de Pimpinella anisum L. 1753 en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire Issa Coulibaly, Sékou Bouare, Drissa Samake, Amadou H. Dicko, Oumar Diandjo Traore, Jean Noël Keita	26
Elaboration de géopolymères amorphe à base d'argile du Bénin : Application à l'adsorption d'un colorant anionique. Philémon Mindétonhou Zanou, Ferdinand Sèdjro Didier Goundjo, Comlan Achille Dedjiho1, Pascal Gbètondji Dazogbo, Arouna Yessouffou , Waris Kéwouyèmi Chouti	34
Modélisation de la conversion thermochimique des coques et tourteaux du palmier à huile en syngaz Ahlonsou E. Danie ; Yete Pélagie ; Togbé F. C. Alexis ; Mahounnon Reine ; Wekpon M. Honorat , Ehinnou Casimir1 ; ;Wotto Valentin D ; Aina Martin P.	46
Contribution à l'étude de la contamination des eaux et sédiments de la rivière Mékrou Togbé F. C. Alexis ; Chouti K. Waris, Yété Pélagie, Ahlonsou E. Daniel Adanhondji S. Marcos	57

Groupe thématique 1 : Chimie des matériaux naturels et de synthèse (ReMOA)

Communications	Page
Production et caractérisation de cendre de balle de riz en vue de son utilisation pour le remplacement partiel du ciment dans les matériaux de construction Garba Labo Mahaman Nazirou ; Yao Kouassi Benjamin	68
Description thermodynamique du système ternaire $AgNO_3$ – KNO_3 – $LINO_3$ par la méthode CALPHAD Wedjers Max Robin Manouan, Edouard Koffi Kouassi, David Boa, Hmida Zamali, Dalila Hellali	71
Évaluation du diagramme d'équilibre entre phases du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ par la méthodologie Calphad Edouard Koffi Kouassi, Wedjers Max Robin Manouan, David Boa, Hmida Zamali, Dalila Hellali	77
Synthèse, études physico-chimiques et électrochimique de complexes de la phtalocyanine d'or substituée à la périphérie Aristide Nitiema, Lassané Tarpaga, Bertrand Ouemega, Mabinty Bayo, Yaovi Holade, Karifa Bayo	82
Inhibition de la corrosion du cuivre par la 7-(2-Ethylthiophényl) Théophylline en milieu acide nitrique 1M Ouédraogo Augustin, Diki N'guessan Yao Silvère, Trokourey Albert	93
ropriétés géotechniques et mécaniques d'une argile latérique du Burkina Faso amendée au ciment-métakaolin pour une application en construction routière Issiaka Sanou, Souleymane Sanou, Moussa Ouedraogo, Halidou Bamogo, Seynou Mohamed, Jean-Emmanuel Aubert, Younoussa Millogo	99
Etude de la corrosion par piquration des revêtements composites Ni-SiO_2 électrodéposés sur acier carboné par la technique de la cellule de seringue en milieu NaCl à 0,6 M Abro Koutouan Désiré Martial, Guo Xiaolei, Dable Pierre, Frankel S. Gerald	107
Influence des résidus de beurre de karité sur les propriétés physiques et mécaniques des enduits en terre. Halidou Bamogo, Moussa Ouedraogo, Issiaka Sanou, Jean-Emmanuel Aubert, Mohamed Seynou, Younoussa Millogo.	113
Valorisation des coques de noix de coco pour la conception d'un dispositif de stockage d'énergie Koutouan Djako Oscar Eric, Diabate Donourou, Ossonon Diby Benjamin, Ana C. Tavares	122
Diffractométrie des revêtements de nickel électrodéposés en fonction du potentiel de déposition en courant direct dans le bain de WATTS Abro Koutouan Désiré Martial, Djassou Adjoavi Colette, Adjoumani Yao Joseph, Sanou Ali, Yao Kouassi Benjamin	126
Optimisation de la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin de synthèse par la méthodologie de la surface de réponse Saada Zoungrana, Issiaka Sanou, Moussa Ouedraogo, Halidou Bamogo, Younoussa Millogo.	133
Etude des propriétés physiques et chimiques d'un bioplastique renforcé à la fibre de coco et ou au métakaolin Méité Namory, Kouakou Lébé Prisca Marie - Sandrine, Kouassi Séka Simplice, Sanou Ali, Kouamé Niamien Alfred, Cissé Gaoussou, Sande Loua Sidibe Simplice, Konan Koffi Léon	141
Effets du polyéthylène haute densité sur les propriétés mécaniques et thermique du béton Dodo Kayentao, Moussa Tamboura, Antoine Padou Diarra, Mah Fatoumata Traore, Adama Coulibaly, Aboubacar Sidiki Toure, Mohamed L.O Diawara , Kélétigui Daou	148

Extraction en phase solide hautement sélective du plomb (II) par le- Silice mésoporeuse Superparamagnetique à empreinte ionique Zoumana Sékou Traore, Syed Mazhar Shah, Yuan Gao, Faheem Muhammad and Xingguang Su	155
Synthèse et évaluation des propriétés anticorrosives du vanadate de bismuth utilisé comme pigment dans les peintures Mamadou Ouédraogo; Tambi Ramdé ; Boubié Guel ; Lucien Bonou	161
Caractérisation physico-chimique des sables locaux de construction de la ville de Sikasso (Mali) Traore Birama, Tolofoundie Adama, Dambe Souleymane, Traore Zoumana	168
Caractérisation physico-chimique de deux argiles de Dabou en vue de les valoriser dans le traitement des eaux usées de teinture Atsé Wilfried Aristide, Essi Marc Marie-Maurice Mélèdge, Gouré Doubi Bi Irié Hervé, Kamagaté Mahamadou, Aké Aké Pierre, Kouamé Alfred Niamien , Soro segneninhinténin bakary	174
Étude des oxydations et réductions physiques et chimiques du graphène Tamboura Mamadou, Gosteva Ekaterina A, Chichkov Maxim V	179
Revêtement antistatique à base de nanoparticules de graphène pour l'amélioration de l'efficacité des modules photovoltaïques Tamboura Mamadou, Gosteva Ekaterina A, Chichkov Maxim V	183
Development and characterisation of geopolymers based on a clay from Burkina Faso Soungalo ouattara, brahima sorgho, lamine zerbo, youssouf sawadogo, moustapha sawadogo, mohamed seynou, philippe blanchart	186
Evaluation of the efficiency of chemical and thermal regeneration of rice husk activated carbon by glycerol adsorption Nombamba Ouéda, Igor W. Ouédraogo et Yvonne Libona Bonzi/Coulibaly	193
Effet des déchets plastiques de polyéthylène téréphtalate sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des briques en latérite stabilisée au ciment Aboubacar Sidiki Toure, Moussa Tamboura, Antoine Padou Diarra, Adama Coulibaly, Kélétigui Daou, Mah Fatoumata Traore, Mohamed L O Diawara, Dodo Kayentao.	199
Activation physique des coques des noyaux de *Balanites aegyptiaca* et *Hyphaène thébaica* pour l'obtention du charbon actif Maâzou Siragi D. B., Mahamane Nassirou Amadou Kiari, Halidou I. Hima, Vincent Dubois, Ibrahim Natatou	204
Etude de quelques paramètres de durabilité de ciment amendé aux cendres de bagasses de canne à sucre Ouedraogo Moussa , Sawadogo Youssouf , Sory Nassio, Sanou Issiaka , Sawadogo Moustapha , Zerbo Lamine, Millogo Younoussa , Seynou Mohamed	212
Élaboration et caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules solaires à base de colorants naturels extrait des gaines de *Sorghum* spp. Abdoulkadri Ayouba Mahamane, Mahamadou Hamza Garba, Moutari Souley Kallo, Abdourahamane Saidou Boulhassane, Hassane Adamou, Rabani Adamou	224
Amélioration de la synthèse d'un biomatériau hydrogel contenant un extrait hydroéthanolique de l'écorce d'Adansonia digitata Abdou-Rachidou Gaffo ; Akpalo Amivi Edéfia	231
Efficacité des filtres céramiques composites dans l'élimination de l'arsenic d'une eau **K. Barry**, M. Seynou, G.L. Lecomte-Nana, M. Sawadogo, L. Zerbo, P. Blanchart, C. Peyratout	238

Influence de la poudre de coques d'arachide sur la microstructure, les propriétés thermiques et hydriques des blocs de terre comprimée (BTC) Nassio Sory, Youssouf Sawadogo, Moussa Ouedraogo, Halidou Bamogo, Issiaka Sanou, Mohamed Seynou	241
Elaboration de surfaces nanostructurées d'inspiration biologique avec des propriétés parahydrophobes par électrodéposition de polymères conducteurs Thiam El hadji Yade, Dramé Abdoulaye, Sow Salif, Séne Aboubacary, Darmanin Thierry	253
Study of behavior in the chemicals attack of a porcelain formulated from local raw materials from Burkina Faso **Poster** Youssouf Sawadogo, Moussa Ouedraogo, Nassio Sory, Mohamed Seynou, Lamine Zerbo	258
Propriétés physiques et mécaniques des adobes amendés au melange ciment-fibre de Lin **Poster** Issiaka Sanou, Moussa Ouedraogo, Seick Omar Soré , Halidou Bamogo, Zara Nikiema, Adamah Messan Jean-Emmanuel Aubert, Jacob Sanou, Moussa Gomina, Younoussa Millogo	259

GT 2 Réseau des Substances Biologiquement actives Ouest-Africain ((ReSBOA)

Titre & Auteurs	
Composition chimique et activité antioxydante d'une huile traditionnelle extraite des graines de Carapa procera (Meliaceae) de Korhogo, Côte d'Ivoire Toure Daouda, Kambire Didjour Albert, Gohi Bi Rodrigue, Kablan Claude Landry, Bedi Gustave, Tomi Félix, Djaman Allico Joseph	261
Trois plantes utilisées dans la prise en charge de la rétention urinaire au Mali. Diarra Mamadou Lamine , Denou Adama, Haidara Mahamane, Sanogo Rokia	267
Criblage phytochimique et évaluation des activités antioxydantes et antibactériennes des écorces de tiges et racines de Gardenia ternifolia Schumach. & Thonn. (Rubiaceae) Ouattara Logopho Hyacinthe, Bamba Souleymane, Yoro Thierry Dezay, Timotou Adéyolé, Traoré Nazange Karim, N'guessan Patrick Audrey, Kanga Yao, Kambiré Didjour Albert, Coulibaly Wacothon Karime, Zon Doumadé, Kablan Ahmont Landry Claude	276
Synthèse et activité de l'acide phénoxyacétique et de ses dérivés sur la croissance du riz (Oryza sativa L.) en riziculture pluviale Aboudramane Kone, Tchambaga Etienne Camara, Francis Koffi Bedie, Louise Turquin, Drissa Sissouma	286
Activité neuroprotectrice de l'huile et de sa fraction insaponifiable extraites des amandes de Afraegle paniculata (Rutaceae) de Côte d'Ivoire Bamba Souleymane, Ouattara Logopho Hyacinthe, Katou Yapo Séverin, Traoré Laciné, Gué Lieuné Alexis	293
Synthèse de Coumarines Substituées par le 6-Phényléthynyle via un couplage Sonogashira Coulibaly Souleymane, Ballo Daouda, Coulibali Siomenan,	300
Synthèse et activité anticandidosique de quelques dérivés 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropenone. Camara Tchambaga Etienne 1, Kouassi Francesco Adingra 1, Koné Aboudramane 2, Souleymane Coulibaly 1, Drissa Sissouma 1	307
Molecular Networking, un outil simple et efficace pour l'identification de principes actifs végétaux : cas des diterpénoïdes de type cassane de Erythrophleum suaveolens [(Guill. et Perr.) Brenan] (Fabaceae) et Erythrophleum ivorense A. Chev (Fabaceae) Konan Dibi Jacques, N'Tamon Amon Diane Marina, N'guessan Patrick Audrey, Kablan Ahmont Landry	312

Claude, Kabran Aka Faustin, Kadja Amani Brice, Sissouma Drissa, Okpekon Aboua Timothée, Bony Nicaise François, Attioua Koffi Barthélemy, Mamyrbékova-Békro Janat Akhanovna, Békro Yves-Alain	
Composition chimique et propriété répulsive contre Anophèles gambiae des huiles essentielles de feuilles de Citrus limon L. de la flore de Côte d'Ivoire Sahi Zlankeuhon Jerome, Boua Boua Benson, Ouattara Allassane Foungoye , Mamyrbekova-Bekro Janat Akhanovna, Bekro Yves-Alain	317
Évaluation du potentiel antifongique et antiaflatoxinogène des huiles essentielles de Lippia multiflora et d'Ocimum gratissimum seules et en combinaison Ignace Sawadogo, Adama Paré, Donatien Kaboré, Didier Montet, Noël Durand , Jallou Bouajila , Roger Honorat Charles Nebié & Henri Nestor Bassolé	324
Flavonoïdes glycosylés isolés des feuilles de Milicia regia Viviane Kurouindé Nemlin, Philomène Akoua Yao-Kouassi, Mathias Kouamé Assii, Jean-Michel Kouamé Koffi, Gustav Komlaga	330
Composition chimique et activité antibactérienne de l'huile essentielle extraite des feuilles de Harungana madagascariensis Lam. ex Poiret (Hypericaceae) de la flore de Côte d'Ivoire. Konan N'dri Séraphin, *, N'dri Koffi Alfred, Atsain Marie Rosine Epse Allangba, Kouame Bosson Antoine, Mamyrbekova-Békro Janat Akhanovna, Békro Yves-Alain	335
Alcaloïdes à activité antiplasmodiale des bulbes de Crinum scillifolium (Amaryllidaceae) Okpekon Aboua Timothée , N'tamon Amon Diane Marina , Seri Seri Chardin , Bony François Nicaise , Seon-Meniel Blandine , Le Pogam Pierre , Champy Pierre	342
Enquête ethnobotanique sur les usages de Cassia occidentalis Linn Badock Edmond Antoine, Ndiaye Angèle Yandé, Drame Abdoulaye, Ayessou Nicolas Cyrille, Cisse Mady	356
Etude comparative de trois méthodes d'extraction des flavonoïdes totaux à partir des feuilles Cymbopogon citratus Bohui Gouegoui Serge-Pacôme , Beourou Sylvain , Adima Amissa Augustin , Niamké Bobelé Florence , N'guessan Jean David , Attioua Barthélémy	362
Étude botanique, évaluation de l'activité antifongique sur la croissance in vitro de Candida albicans et criblage phytochimique des extraits hydroéthanolique et résiduel de feuilles de Mallotus oppositifolius (Geiseler) Müller.Arg (Euphorbiaceae) Yapo Yomeh Cynthia Viviane ., Bolou Gbouhoury Eric-Kévin ., Goly Kouassi Roselin Cyrille , , Zihiri Guédé Noël	370
Identification de facteurs influençant l'extraction de l'huile végétale de l'amande de Carapa procera Kouakou Affoué Marie Josée, Kabran Aka Faustin, KouaOi Koua, Kablan Ahmont Landry Claude, Nikiema Diakaridja, Tanoh Amenan Evelyne, Konan Dibi Jacques, Attioua Koffi Barthélemy	376
Recherche Bio-guidée des composés à activité antiplasmodiale à partir d'une plante médicinale du Niger : Phyllanthus pentandrus Schum & Tonn Mahamane Idi Issa Abdoulahi , Tchokouaha Yamthe Lauve, Hama Hamadou Habibou, Tchatat Tali Mariscal Brice, Bakasso Sahabi, Fabrice Fekam BOYOM and Ilagouma Amadou Tidjani	382
Evaluation des caractéristiques nutritives et organoleptiques des feuilles d'Alchornea cordifolia dans deux localités Zioh Nonhondé Horline Degrâce, Kouamé kan Benjamin, Ekissi Alice Christine	391
Evaluation des activités insecticides des huiles essentielles des écorces de Zanthoxylum psammophilum Evelyne A. Tanoh , Muriel Koffi , Felix Z. Tonzibo and Marie-Laure Fauconnier.	398

Evaluation de l'activité antimicrobienne d'extraits de farine d'amande de noyau de deux variétés de mangues (Mangifera indica L., Anacardiaceae) cultivées dans le nord de la Côte d'Ivoire (Korhogo) Boni A.P., Touré A., Bolou G.E.-K., Konan Gbe K.N.A., N'Guessan K. R., Guehi M.S., Kablan A. L. C., Coulibaly A.	403
Contrôle de qualité des ampoules d'oxytocine vendues dans les CSCOM et CS Réf au Mali Cisse Mody, Doumbia Aboudou, Coulibaly Seydou Moussa, Badiaga Mamadou, Traore Assetou, Dembele Ousmane, Somboro A. Aimé, Koumare Y. Benoît	410
Constituants chimiques de l'écorce de racine de Detarium microcarpum avec une activité anti-shigella Hama Hamadou Habibou, Kevin Dongmo Yannick, Kaché Foting Sorelle, Mahaman Idi Issa Abdoulahi, Chaibou Moctar, Chaibou Ousmane Zakari, Khalid Ikhiri	419
Détermination des teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes totaux et tanins de jeunes feuilles non encore ouvertes de Piliostigma thonningii (Caesalpiniaceae) Thomas Konan Kouamé, Sorho Siaka, Amian Brise Benjamin Kassi, Yaya Soro	424
Synthèse et complexation d'iminofuranes non-stabilisés Amavi Kpoezoun, Jean-Claude Guillemin et Gnon Baba	430
Etude botanique et activité antioxydante de Sarcocephalus latifolius, une plante utilisée dans le traitement traditionnel des affections hépatiques au Mali Doumbia S, Haidara M, Diarra Ml, Dembele Dl, Denou A1, Fofie Nby, Sanogo R	437
Etude pharmacognosique de Ficus sycomorus L. (Moraceae), une plante médicinale utilisée dans la prise en charge du fibrome utérin au Mali Haidara Mahamane, Diarra Birama, Denou Adama, Diallo Fatoumata, Sanogo Rokia	442
Etude phytochimique et activité diurétique de Portulaca oleracea L. (Portulacaceae), une plante médicinale utilisée dans la prise en charge de l'hypertension artérielle au Mali Haidara Mahamane, Denou Adama, Maiga Ababacar Et Sanogo Rokia	448
Biomolécules identifiées de Parkia biglobosa (Mimosaceae) une plante médicinale utilisée au Bénin Kossi Jean Marie D. Tokoudagba , Gouton Alban Houngbèmè , Yves Champavier, Ayidé C. Ahouansou , Fernand A. Gbaguidi	452
De nouveaux dérivés d'hydrazones et d'arylidènes maloniques : précieux synthons pour la synthèse de molécules biologiquement actives et d'intérêt pour les fibres kératiniques Timotou Adéyolé ; Zon Doumadé ; Kablan Ahmont Landry Claude ; Ouattara Logopho Hyacinthe ; N'gouan Aka Joseph ; Adjou Ané	457
Etude chimique des feuilles de Turraea heterophylla, une plante médicinale de Côte d'Ivoire Kouadio Kouassi Blaise , Oussou Kouamé Raphael ; Kablan Ahmont Landry Claude; Konan Dibi Jacques, Attioua Koffi Barthélemy ; Dongui Bini kouamé	463
Evaluation de l'activité antalgique de Zanthoxylum zanthoxyloïdes (Lam.) Waterman récoltée au Mali Cissé Salimatou , Somboro Aimé Ainin , Cissé Mody , Dembélé Niaboula , Badiaga Mamadou, Traoré Yaya , Traoré Nah et Chalard Pierre	469
Synthèse sous irradiation micro-onde de nouveaux dérivés N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines et leur évaluation biologique Christelle N'Ta Ambeu, Pauline Ferreira, Rémy Le Guével, Anne Corlu, Sandrine Ruchaud, Stéphane Bach, Vincent Dorcet, Janat Mamyrbekova, Yves-Alain békro et Jean-Pierre Bazureau	474

Production de biopesticides microbiens par la valorisation microbiologique de résidus agricoles et agroindustriels Bile Echua Elisabeth Jasmine ; Abo Kouabénan	479
Activité molluscicide des extraits de Glinus oppositifolius (L.) Aug. DC. (Aizoaceae) Denou Adama, Diarra Mamadou Lamine, Togola Adiaratou, Haidara Mahamane, Sanogo Rokia	486
Potentiel acaricide des huiles essentielles contre la tique Amblyomma variegatum du Burkina Faso Hema M. D., Biguezoton A., Coulibaly A., Sawadogo I., Compaoré M. , Kiendrebéogo M. , Nebié C.H.R.	491
Phytochimie et activité antioxydante in vitro des extraits de Ficus capensis Thunb, une plante utilisée dans l'infertilité féminine à Kita au Mali Issiaka Togola*, Haraba Dembélé, Mamadou A. Konaré, Fanta Sanogo, Nouhoum Diarra Laboratoire de Biochimie Alimentaire et des Substances Naturelles	498
Etude comparative du potentiel antioxydant et anti-inflammatoire in vitro des organes de Zanthoxylum zanthoxyloïdes Lam. Zepernick. & Timler, une plante utilisée dans la prise en charge traditionnelle de la drépanocytose à Bamako Issiaka Togola, Maïmounatou N'Diaye, Mamadou A. Konaré, Fanta Sanogo, Nah Traoré, Nouhoum Diarra	504
Evaluation de l'activité antiparasitaire de quelques plantes médicinales du Niger et détermination de la composition chimique Magagi Damé Souleymane, Ortiz Sergio, Vonthron-Senecheau Catherine, Kaiser Marce, Ilagouma Amadou Tidjani	510
Reduction du polymorphisme chimique de l'huile essentielle de Chromolaena odorata L. King et Robinson par analyse factorielle discriminante/Reduction of the chemical polymorphism of the essential oil of Chromolaena odorata L. King and Robinson by discriminant factor analysis Wognin Esse Leon, Acafou Yapi Thierry, Touré Kidjegbo Augustin, Boti Jean Brice, Tomi Félix et Tonzibo Zanahi Felix	518
Approche statistique de la conversion thermique du prégéijérène en géijérène lors de l'analyse chromatographique de l'huile essentielle de Chromolaena odorata L. King & Wognin Esse Leon, Acafou Yapi Thierry, Touré Kidjegbo Augustin, Boti Jean Brice, Tomi Félix et Tonzibo Zanahi Felix	526
Etude in vivo de l'effet de l'extrait éthanolique 70% d'Annona senegalensis sur l'activité hémorragique du venin de Bitis rhinoceros (viperidea) Golly Koffi Juliena, Yapo-Crezoit Chiayéa, Kouassi N'da Kouakou Auguste, Akaffou Marc H, Siaka Sorho, Soro Yaya, Djaman Allico Joseph, Mireille Dosso	533
Enquête ethnobotanique de plantes utilisées dans le traitement conjoint du diabète et de l'hypertension artérielle à Kita, Mali Ousmane Kéita, Julien Coulibaly, Moriba Doumbia, Mamadou Wélé	537
Contribution au contrôle de qualité des sirops de prométhazine par méthodes analytiques. Kone Binéfou, Cisse Mody, Dembele Ousmane, Traore Boubacar Soumare Rokia, Coulibaly Demba, Coulibaly Bengaly, Kouamre Benoit Yanranga	542
Variation diurne de la composition chimique et activité insecticide d'huile essentielle d'Eucalyptus citriodora Hook contre les moustiques adultes Aedes aegypti, vecteur de la dengue Mouinatou Yeroukiriki, Kafui Kpegba, Koffi M. Ahadji-Dabla, Catherine Malhiac, Ata Martin Lawson, Kodjo Selom Evenamede, Oudjaniyobi Simalou	548
Analyse des composés phénoliques des extraits de feuilles de Cymbopogon citratus (DC.) Stapf : optimisation, identification et stabilité/Analysis of phenolic compounds from Cymbopogon citratus (DC.) Stapf leaf extracts : optimization, identification and stability.	554

Bassalia Ouattara ; Irène Semay ; Jean Claude W. Ouédraogo ; Pascal Gerbaux ; Igor W. K. Ouédraogo	
Caractérisation phytochimique et évaluation des activités antioxydante et anti-inflammatoire de l'extrait hydroéthanolique des feuilles de Blighia sapida Dermane Affo, Tayama Warapissime, Kola Poyodi, Metowogo Kossi, Eklu-Gadegbeku Kwashie	559
Effets des stations d'appâts sucrés toxiques attractifs (ATSB) sur le comportement alimentaire de Anopheles gambiae s.l. Rabiatou A. Diarra, Mohamed M. Traoré, Amy Junnila, Sékou F. Traoré, Gunter C. Müller	564
Caractérisation pharmacotechnique de pectines obtenues avec différentes variétés de mangue de Côte d'Ivoire pour une application pharmaceutique Awa Nakognon TUO-KOUASSI, Désirée Mariette YÉHÉ, Clémence Kakwokpo N'GUESSAN-GNAMAN, Rosine Désirée N'KUITCHOU-CHOUGUO, Alain N'GUESSAN, Gnahoré José Arthur LIA, Sandrine Armelle AKA-ANY-GRAH, Ismael DALLY, Armand Angely KOFFI	571
Identification par CLHP-SM de caroténoïdes, apocaroténoïdes et curcumoïdes du colorant textile issu des graines de B. Orellana, Pratique tinctoriale Benjamin Bazie, Mahamadi Ouedraogo, Dominique Saga Kabore, Bazoin Sylvain Raoul Bazié, Elie Kabré, Eloi Palé, Pierre Duez, Mouhoussine Nacro	579
Etude de l'effet de Flueggea virosa (Roxb. ex Willd.) Royle sur les filaments d'actine Niaboula Dembele, Aimé Somboro, Mamadou Badiaga, Salimatou Cisse, Nah Traore	588
Identification des caroténoïdes majoritaires par CLHP-MS/MS des extraits des graines de haricot mungo (Vigna radiata) produit dans des conditions agroécologiques du Burkina Faso Mahamadi Ouedraogo, Bazoin Sylvain Raoul Bazié, Elie Kabré, Serge W. F. M. Zida, Benoit Joseph T. Batieno, Eloi Palé	595
Etude phytochimique et évaluation in vitro de l'activité antiplasmodiale d'extraits de différents organes de Grangea maderaspatana du Burkina Faso Abdoulaye Yougoubo, Constantin M. Dabiré, Harouna Soré, Rémy K. Bationo, Arouna Ganamé, Arrounan Noba, Boukary Kaboré, Assétou Sawadogo, Noëlle Edwige Roamba, Benjamin Bazié, Dominique S. Kaboré, Mahamadi Ouedraogo, Moumouni Koala, Roger C. H. Nebié, Eloi Palé	602
Identification de Flavonoïdes et activité antidiabétique de Cassia occidentalis Wende-Konté Hazael Conania Nikiema , Corine Sandström, Issa Tapsoba	609
Evaluation coprologique chez les serpents en élevage à l'IRBAG-Kindia Safiatou Lamine Diallo, Mamadou Cellou Balde, Yacouba Konate	614
Propriétés anti-radicalaires d'extraits anthocyaniques de Cymbopogon giganteus et identification des principales molécules d'anthocyanes Rémy K. Bationo, Constantin M. Dabiré, Boukaré Kaboré, Yougoubo Abdoulaye, Adama Hema, Roger H. Ch. Nébié, Eloi Palé, and Mouhoussine Nacro	621
POSTERS	

Criblage phytochimique et évaluation des activités antioxydantes des feuilles, tiges et racines de Euphorbia hirta L. (Euphorbiacée) : une plante médicinale de Côte d'Ivoire Poster Ouattara Logopho Hyacinthe, Bamba Souleymane, Timotou Adéyolé, Diabagaté Dokolo, N'guessan Patrick Audrey, Kanga Yao, Yoro Thierry Dezay, Kambiré Didjour Albert, Coulibaly Wacothon Karime, Zon Doumadé, Kablan Ahmont Landry Claude	630
Plantes envahissantes aquatiques de Côte d'Ivoire: antioxydants ou phytoremédiateurs? Poster Kabran Aka Faustin, Ouffouët Koffi Sébastien, Kablan Ahmont Landry Claude, N'Kousse Mobio Donald, Koua Oi Koua	631

GT 3 Réseau des Sciences Agroalimentaires Ouest-Africain (ReSAOA)

Titre & Auteurs	
Diversité génotypique des espèces de bactéries lactiques isolées du tube digestif de deux espèces de termites Macrotermes subhialinus et Macrotermes bellicosus. Dezay Thierry Yoro, Kokora Aya Philomène, Soumaila Dabonne, Nazaire Koffi Kouassi	633
La détoxification des graines d'hévéa (Hevea brasiliensis), une pratique qui pourrait contribuer au développement minier en Afrique Bamba Soualiho, Adima Amissa Augustin, Jean-Claude N'guessan Yao, Kouwelton Patrick Franck Olivier Kone, Ouattara Leygnima Yaya	640
Caractérisation des propriétés physico-chimiques, fonctionnelles des minéraux des farines FN, FW, FK de néré (Parkia biglobosa) provenant de Korhogo en Côte d'Ivoire Niamke Arthur Michel, Diarrassouba Gnoh Minata, Djaman Allico Joseph	653
Caraterisation du procede de sechage du gombo (abelmoschus caillei) dans la region du haut Sassandra Koffi Kouakou Levi Moïse, Kouame Kan Benjamin	662
Elimination du cyanure dans les épluchures de manioc Kobenan Kouakou, N'guessan Stanislas, N'goran David Vincent	669
Impact de la formulation et du traitement thermique de nectars de pastèque (*Citrullus lanatus*) sur le lycopène NIANE Khadim, Seid ALI Mahamat, AYESSOU Nicolas Cyrille, SOW Alioune, BALDE Samba, CISSE Oumar Ibn Khatab	674
Identification des différents paramètres physico-chimiques des jus de fruits consommés Cisse Mody, Traore Sanata, Traore Boubacar, Koïta S. M. Thérèse ,Singare Mariam , Coulibaly M. Seydou, Koumare Y. Benoît	681
Effet de deux matières premières locales sur les teneurs en quatre micronutriments contenus dans des formulations infantiles obtenues par la méthode de plan de mélange Traore Sékou, Kone Kisselmina Youssouf, Akaki Koffi David, Soro Doudjo	687
Choix d'un meilleur prétraitement à appliquer à la pomme de cajou pour l'élaboration d'une compote Dégni Marie Bianoun Louise, Soro Doudjo, Awa-N'Goran Zita	694
Habitudes alimentaires des basketteurs cadets de la zone I d'Abidjan (CÖTE D'IVOIRE) Diallo Koffi., Kouassi Jean-Paul ; Sinh Josi-Noelline1 Amany Yves-Landry	699

Nouvelle technique de traitement continu des jus par voie électrochimique : exemple de l'extrait d'hibiscus sabdariffa l. Khady NDIAYE[1]*, Cheikhou KANE, Fallou KA, Nicolas AYESSOU	704
Evaluation biochimique du riz paddy de quatre variétés en riziculture irriguée dans la Préfecture de Faranah Balde Mamadou Malal , Samoura Bandjou, Bah Hamidou, Kourouma Vamougnè, Diallo Diawadou	708
Modélisation des pertes en lycopène de deux variétés de pastèque (Citrullus lanatus) au cours de la conservation Khadim Niane, Samba Balde , Médoune Gaye Sarr, Papa Guedel Faye, Nicolas Cyrille Ayessou, Mady Cisse	714
Contribution à l'amélioration des techniques de préparation des graines de Vigna unguiculata : Elimination des facteurs antinutritionnels (phytates) et préservation des minéraux Diouf Abdou, Sarr Fallou, Ayessou Nicolas Cyrille, Fall Seynabou Momar, Sene Abdoulaye, Ndiaye Cheikh	723
Inventaire des espèces fourragères consommées par les animaux d'élevage dans la Sous-préfecture de Bossu, République de Guinée Soumaoro Gbadieu Prosper, Magassouba Demba, Camara Aïssata .	729
Développement de la filière Opuntia Dillenii autours des sites miniers a réhabilités du littoral Sénégalais Malick Mbengue, Jean Kader Zagre, Abdoulaye Tamba, Abdoulaye Thioye	736
POSTERS	
Teneur en acide cyanhydrique et valeur nutritionnelle des œufs de poules "ISA BROWN" nourries avec de l'aliment contenant de la farine d'épluchures de manioc poster Kouame Adam Camille, Kouadio Kouakou Eugène, Kreman Kouabena, Kouadja Gouagoua Severin, Bamba Kalo Laciné,	744
Etude de la boisson non alcoolisée à base de mil « zoomkoom » en CÔTE D'IVOIRE : typologie des producteurs et des consommateurs Poster Ahiman Alice, Soro Doudjo, Assidjo Emmanuel	745

GT 4 : Modelisation en Chimie, Chimie Théorique Ouest-Africain (ReCMOA)

Titre & Auteurs	Page
Étude par modélisation du traitement physicochimique et biologique des eaux usées industrielles Kouame Konan Lopez, Assidjo Emmanuel, Ouattara Ahmed Ahbeauriet, Gnonsoro Urbain Paul, Kouakou Victorien, Kone Horo, Ariban Koné	746
Évaluation théorique des propriétés anticorrosives de quelques molécules à effet antidepression dans la corrosion des métaux en milieu acide par la théorie fonctionnelle de densité Tigori Mougo André, Kouakou Victorien, Yeo Mamadou, Kouyate Amadou1, Niamien Paulin Marius	756
Conception de nouveaux dérivés de Tétracyanoquinodiméthane à pouvoirs oxydants modérés : structure, propriété et stabilité. Etude de l'influence de quelques groupements électrodonneurs et électroaccepteurs. Fatogoma Diarrassouba, Kafoumba Bamba, Mawa Kone, Ahissan Donatien Éhouman, Affi Sopi Thomas, Nahossé Ziao	762
Modélisation du potentiel de première réduction d'une famille de molécules de Tétracyanoquinodiméthane par des méthodes de chimie quantique et QSPR	772

Fatogoma Diarrassouba, Affoué Lucie Bédé, Kafoumba Bamba1, Mawa Kone Ahissan Donatien Ehouman, Nahossé Ziao	
Synthèse, Caractérisation et calcul de Chimie quantique de 2-oxo-2H-chromen-3-yl Acétate Abou Akoun, Sosso Siaka, Kouassi Affiba Florance, Djandé Abdoulaye	790
Conductivité des solvants aqueux et eau-éthanol et des solutions acides benzoïques : études expérimentales et théoriques Bamba Amara, Ayemou Dja, Ehouman Ahissan Donatien, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Niamien Paulin Marius	796
Étude de l'absorption dans le domaine de l'ultraviolet des carbènes (methylene, les hydrohalogenocarbenes et les dihalogenocarbenes) par des méthodes ab initio et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) Alao L. Laye; Koné Soleymane et N'Guessan Y. Thomas	802
Étude des propriétés d'absorption de quatorze manzaménones, l'Artémisinine et la Quinine isolés et complexés avec la molécule d'eau puis avec la molécule d'alanine par la méthode TD-DFT Atse Adepo Jacques, Diomande Sekou, Kone Soleymane, Bamba El-Hadji Sawaliho1	809
Caractérisation de la lipophilie moléculaire d'une série de sept molécules choisies dans la famille des benzymidazolyl-chalcones, des anthelminthiques utilisés dans le traitement des nématodes Kassi Kadjo François, Sopi Thomas Affi, Mamadou Guy-Richard Kone, Nahossé Ziao	817
Étude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution d'acide nitrique par le 2-(5-Nitro-1,3-dihydro benzimidazol-2-ylidène)-3-oxo-3- (2-oxo-2H-chromèn-3-yl) propanenitrile Cisse M'bouillé , Tigori Mougo André , Yeo Mamadou , Niamien Paulin Marius	825
Modélisation moléculaire du mécanisme d'hydratation des minéraux de gisements de lithium rocheux Afiz BANA N'DOURO , Gaston KPOTIN, Wilfried KANHOUNNON, Michael BADAWI , Yann FOUCAUD , Chloé KORBEL	833
Etude DFT de la relation entre la structure électronique de quelques séries de molécules et l'activité inhibitrice de l'enzyme α-Glucosidase dans le traitement du diabète Maounou Boris Amoussou, Wilfried Gbèdodé Kanhounnon, Kpotin A. Gaston,, Alice T. M. Kpota, Urbain Amah Kuevi, Guy Sylvain Y. Atohoun	840
Identification d'inhibiteurs potentiels de la Plasmepsine x de Plasmodium falciparum (Pfplmx), une cible antipaludique multi-étapes Cheickna Cisse, Oudou Diabate, Mamadou Sangaré, Alia Benkahla, Jeffrey Shaffer, Seydou Doumbia4, Mamadou Wele	846
Identification d'inhibiteurs potentiels de la protéase principale du SARS-CoV-2 à partir de produits naturels africains par criblage virtuel Oudou Diabate, Cheickna Cisse1, Mamadou Sangaré, Opeyemi Soremekun, Segun Fatumo, Jeffrey Shaffer, Seydou Doumbia, Mamadou Wele	851
Modélisation et optimisation de la réaction d'époxydation de l'huile de neem en l'absence de catalyseur Ibrahima Balde, Cheikhou Kane1, Mouhamadou Ndoye1, Abdou Khadre Djily Dime2, Mamadou Moustapha Diouf1, Aminata Paye	857
Synthèses, caractérisation et structure cristalline aux rayons X de deux nouveaux co-cristaux impliquant des complexes du nickel et de l'antimoine Gorgui Awa Seck, Babacar Diop, Mouhamadou Birame Diop, Mohamed Gaye, Libasse Diop, Pascal Retailleau, Allen G. Oliver	864
POSTERS	

Etude DFT de la purification des eaux contaminées par des résidus médicamenteux à base de la silice amorphe (MCM41): cas de l'aspirine, de la carbamazepine, du diazepam, du diclofenac et du paracetamol. Poster Mireille Amandjigbeto, Ionut Tranca1, Guy S. Atohoun, Gaston Kpotin, Frederik Tielens	870

GT 5 : Réseau Eau, Energies, Environnement et Mines Ouest-Africain (Re3EMOA)

Titre & Auteurs	Page
Exploitation minière artisanale et transformation chimique du mercure Coulibaly Mariame	872
Electrodéposition de l'étain en milieu chlorure de choline-éthylène glycol Ousmane Mahamane Sani, Sophie Legeai, Nicolas Stein, Moussa Bougouma	877
Teneurs en éléments traces métalliques et paramètres de pollution dans les sols de la zone aurifère de la localité de Komabangou au Niger Alassane Boukari Soumaila, Kouassi Esaie Kouadio Appiah , Elhadji Daou Ibrahim , Soro Yaya Tankari Dan Badjo Abdourahamane	883
Exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques due à la consommation de la viande grillée « choukouya » et des peaux de bœuf « kplo » Yaya Coulibaly, Soro Donafologo Baba, Hampoh Adé Hortense, N'guettia Kossonou Roland, Aboua Kouassi Narcisse, Diarra Moussa, Meite Ladji, Traore Karim Sory, Dembele Ardjouma	887
Impact des activités minières sur la qualité physique et chimique des eaux de de rivière : Cas de la rivière Bia en Côte d'Ivoire Ahbeauriet Ahmed Ouattara., Konan Lopez Kouame., Urbain Paul Gnonsoro1., Horo Kone., Maley-Pacôme Soro.	892
Optimisation de l'élimination du Bisphénol A sur le charbon actif microporeux dérivé de cosses de Hyphaene Thebaica par la méthodologie de surface de réponse via l'adsorption à courant croisé Amadou Kiari Mahamane Nassirou1, Konan Affoué Tindo Sylvie, Sanda Mamane Ousmaila, Malam Alma Maman Mousbahou, Yao Kouassi	896
Evaluation de l'impact post exploitation de la mine d'or de Kiniéro (Semafo) sur les eaux souterraines et de surface en Guinee Bintou Konate , Narcisse Eboua Wandan , Koffi René Dongo , Mory Kourouma , Soumaila Alassane Boukari	905
Estimation du potentiel énergétique par digestion anaérobie des déchets putrescibles : cas d'une université d'Abidjan Kouakou Adjoumani Rodrigue , Akossi Moya Joëlle Carole , Abolle Abollé2, Kouadio Marc Cyril3, Ehouman Ahissan Donatien, Yao Kouassi Benjamin	912
Caractérisation d'échantillons de sol par spectrométrie de fluorescence X : étude agro-pédologiques du site agricole de Niakhène Mamadou Faye, Djicknack Dione, Papa M. Faye, Macoumba Loum, Alioune B. Dieye, Lamine B. Konate, Alassane Traore, Cheikh A. K. Diop, Ababacar S. Ndao	918
Caractérisation du Typhas australis pour la production du biocarburant Asma Abderrahmane Ba , Benjamin Kouassi Yao , Rajeshwar Tyagi	926
Réduction du caractère corrosif d'un biogaz : élimination du sulfure d'hydrogène par filtration sur charbon actif à base de coque de graines de palmiste. Ehouman Ahissan Donatien , Kouakou Adjoumani Rodrigue, Konan Gbangbo Remi , Bamba Amara, Coulibaly Mohamed, Niamien Paulin Marius , Yao Benjamin	930

Etude de l'effet inhibiteur du bisoprolol dans la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique Ehouman Ahissan Donatien , Kouakou Adjoumani Rodrigue , Bamba Amara 2, Djeni Leto , Diarrassouba Fatogoma , Bamba Kafoumba , Niamien Paulin Marius , Yao Benjamin	945
Traitement par le procédé photo-Fenton des eaux usées du Centre Hospitalière Universitaire de Treichville, Côte d'Ivoire Sadia Sahi PlacideGnamba Corneil Quand-Même, Kambiré Ollo, Konan Koffi Martin1, Berté Mohamed, Koffi Konan Sylvestre, Kouadio Kouakou Etienne, Kimou Kouakou Jocelin, Pohan Lemeyonouin Aliou Guillaume et Ouattara	956
Détection du plomb (II) et du cuivre (II) par Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentiel (DPASV) sur une électrode de diamant dopé au bore (DDB) Koffi Konan Sylvestre, Gnamba Corneil Quand-Même, Sadia Sahi Placide, Kouadio Kouakou Etienne, Appia Foffié Thiéry Auguste, Berte Mohamed, Kimou Kouakou Jocelin, Kone Souleymane, Kambire Ollo, Ouattara Lassiné	962
Analyse électrochimique de l'oxydation du paracétamol par la photocatalyse hétérogène à base d'oxyde de cuivre Kambiré Ollo, Sadia Sahi Placide, Berté Mohamed, Gnamba Corneil Quand-Même, Koffi Konan Sylvestre, Kouadio Kouakou Etienne, Kimou Kouakou Jocelin and Ouattara Lassiné	968
Elimination du cuivre des eaux usées par du charbon activé à base de bois d'Acacia auriculeaformis Removal of copper from wastewater by activated carbon based on Acacia auriculeaformis wood Kra Drissa Ouattara , Goure Bi Irié Appolinaire , Atheba Grah Patrick , Trokourey Albert	974
Etude physicochimique des phosphates naturels du Parc W (Niger)/Physicochemical study of natural phosphates of Park W (Niger) Ousmane Mahamane Sani , Abdou Gondah Ismaila , Zanguina Adamou , Natatou Ibrahim	980
Traitement d'une eau usée contenant du paracétamol sur une électrode non active par les méthodes électrochimique et sono-électrochimique Kouadio Kouakou Etienne , Gnamba Corneil Quand-Même ,Koffi Konan Sylvestre , Kimou Kouakou Jocelin, Kone Souleymane, Kambire Ollo , Berte Mohamed, Ouattara Lassiné	985
Détermination des paramètres optimaux de conception d'une colonne de strippage de toluène par algorithme génétique – cas d'étude de la SIR Kouacou Koimbla Francine Josée, Ouattara Adama, Yao Kouassi Benjamin	991
Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux de la rivière Méné Akilinon Gansso Valentin, Yapi Dopé Armel-Cyrille, Soro Geneyougo Emile3, Yapo Ossey Bernard Goula Bi Tié Albert	996
Procédé de séparation par adsorption magnétique: une méthode alternative d'extraction de colorant d'une solution aqueuse N'guadi Blaise Allou, N'goran Sévérin Eroi, Corneil Quand-Même Gnamba, Moussa Halidou, Albert Trokourey	1003
Valorisation des déchets agricoles en biocharbon contenant du graphène pour l'élimination du cyanure contenu des eaux des sites d'orpaillage Djè Daniel Yannick , Kouassi Kouadio Dobi-Brice, Ekou Lynda, Ekou Tchirioua	1011
Élimination du lanthane et du cérium en solution par la magnétite-pectine-chitosan Chaibou Yacouba Abdoul-Rachid et Natatou Ibrahim	1019
Production des briquettes combustibles à base de la sciure de bois Carbonisée Nganko Junior Maimou ; Koffi Ekoun Paul Magloire ; Gbaha Prosper ; Toure Ousmane Alpha; Tiogue T. Claudine	1028

Impact de l'orpaillage sur la qualité de l'eau de boisson dans la sous-localité de Fronan (Tiengala) Horo Kone, Konan Edmond Kouassi, Ahbeauriet Ahmed Ouattara1, Benjamin Yao	1034
Vulnérabilité des ressources hydriques face à la salinité : cas de la lagune Aghien (Abidjan, Côte d'Ivoire) Goe Bi Séhi Antoine ; Akahoua Brou David ; Brou Loukou Alexis ; Dao Amidou ; Koffi Koffi Jean Thyerry ; Kamagate Bamory ; Kouassi Kouakou Lazare	1038
Valorisation de l'argile de Bingerville et de Man dans l'élimination des colorants : Cas de l'orange de méthyle Koné Yetchiè Tchonrontcha, Abollé Abollé, Kambiré Ollo, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Konan Kouassi Edmond	1044
Élimination du plomb par le procédé d'électrocoagulation : optimisation des paramètres avec le plan factoriel complet Ano Judicaël, Yao Kouassi Benjamin, Adouby Kopoin, Drogui Patrick	1050
Conversion de déchets agricoles en biocharbon contenant du graphène, pour l'élimination du crystal violet Yacouba Zoungranan, Kouassi Kouadio Dobi-Brice , Djè Daniel Yanick , Benoit Gbah Toussaint Olivier , Ekou Lynda , Ekou Tchirioua	1056
Évaluation de la pollution des eaux du système lacustre Déganobo (Côte d'Ivoire) par les Pesticides Konan Kouadio Fabrice Arthur; Yao Marcel Konan; Koffi Kouakou Urbain3, Trokourey Albert	1063
Elimination du colorant rouge Congo dans une solution aqueuse par adsorption sur le phosphate naturel de Tilemsi Kahirou Diakite, Venuggopal Mukku, Aminata Sangare	1068
Contribution au traitement des eaux de puits avec la graine de moringa oleifera à Wawata (Abomey-Calavi) au Bénin Mickael Vitus Martin Kpessou Saizonou , Théodore Atakin , Azim Mohamed Abibou, Samson Ahognonhou Agossou, Sourou Koutchoro Nicéphore Date	1074
Evaluation de la qualité physico-chimiques des eaux souterraines de la ville de Daloa (Côte d'Ivoire) Ouattara Tangan Hervé, Kouyaté Amadou, Sanou Ali, Kouamé Aké Siméon, Gauly Légré Paul3, Kouamé Niamien Alfred, Méité Namory	1082
Optimisation de la formulation de biocarburant à partir de plans de mélange Kouassi Konan Edmond, Kouakou Kouamé Olivier-Marc, Abolle Abollé, Boa David, Yao Kouassi Benjamin	1088
Diagnostic de la contamination des eaux par les éléments traces métalliques dans les zones de Yopougon (Abidjan Sud) et de Marcory, Koumassi (Abidjan Nord) Amon Lydie Nina, Kouakou Lébé Prisca Marie-Sandrine, Diaby Aboubakar Sidik3,Yao Kouamé Eric, Sanou Ali , Konan Koffi Léon, Andji-Yapi Yao Jonas, Coulibaly Kalpy Julien, Dosso Mireille	1094
Problématique d'approvisionnement en eau dans les localités non couvertes par les structures de distribution d'eau potable au TOGO : Cas de la préfecture de l'Avé Iwessan Josué Yawovi,Limam Moctar Bawa, Tomkouani Kodom, Ibrahim Tchakala	1100
Phyto-remédiation des zones d'emprunts affectées par les activités minières Djire Siaka1, Bouare Yay*, Tolofoudye Adama1. Yaro Alpha Seydou	1107
Distribution spatio-temporelle et flux de l'azote et du phosphore intensifiant l'eutrophisation dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia de Côte d'Ivoire Soro Maley-Pacôme 1, N'goran Koffi Martin 2, Ouattara Ahbeauriet Ahmed 3, Yao Koffi Marcellin 4, Kouassi N'Guessan Louis Bérenger 5, Thomas Diaco 2 1:	1113

Étude cinétique de la dégradation du dodécylsulfate de sodium par photocatalyse hétérogène solaire à base d'oxyde de tungstène Meledje Djedjess Essoh Jules-César, Ello Aimé Serge, Trokourey Albert	1122
Etude structurale d'une latérite du Burkina Faso appliquée à l'adsorption de l'arsenic 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	1129
Elaboration de géopolymères à base d'argile locale pour la dépollution des eaux usées industrielles Pascal Gbétondji Dazogbo , Ferdinand Sèdjro Didier Goundjo, Guevara Nonviho, Philémon Mindétonhou Zanou, Arouna Yessouffou Et Waris Kéwouyèmi Chouti	1137
Evaluation de la qualite physico-chimique des eaux de la commune de Bangeli Bouwèdèo Toi Bissang , Ogouvidé Akpaki, Nitale M'balikine Krou, Gnon Baba	1149
Pollution des eaux à usages domestiques par les éléments traces métalliques (ETM) : cas de la retenue du barrage hydroélectrique de Fayé (Sud-Ouest de la Côte d'Ivoire) Konan Kouakou Séraphin, Kadjo M'min Marie Florence, Kouadio Zilé Alex, Akaffou Franck Hervé, Kouassi Kouakou Lazare	1159
Etude de l'effet de la communition et du collecteur sur l'extraction de l'or par la flottation Mohamed L.L Diakite, Amidou Dembele, Boubacar Traore, Brahima B Traore, Drissa Samake	1167
Qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de forage des structures sanitaires du cercle de Bougouni Kone Binéfou, Traore Boubacar ; Doumbia Aboudou ; Cisse Mody ; Samaké Sayo ; Coulibaly Demba4 ; Cissouma Nagozanga ; Koumare Benoit Yanranga ;Mamou Rachel Niakate ; Sanata Traore	1174
Etude de la dégradation photocatalytique d'un composé pharmaceutique, le paracétamol à partir du dioxyde de titane (TiO2) en suspension Nadjombé Kpapo Ali, Tomkouani Kodom, Ibrahim Tchakala,	1181
Valorisation du baume de noix de cajou pour la production de biocarburant Adama Coulibaly ; Mohamed K. Sako ; Doudjo Soro	1189
Traitement des eaux usées de la zone industrielle de KOSSODO : Elimination des nitrates, du fer et du zinc des eaux usées par le procédé d'électrocoagulation à l'échelle pilote Aftare Nantchiliba, Inoussa Zongo, Issa Tapsoba	1199
Traitement d'effluents textiles réels par procédé chimique de coagulation-floculation : Application aux effluents de l'usine TEXCI Alain Stéphane Assémian , Aké Nancy Karen Tchaké , Kopoin Adouby b, Patrick Drogui , David Bo	1209
Suivi spectrophotochimique de la croissance de quelques légumières pour l'optimisation de leur culture sous serre Koraou Nomaou Abdou-Rahimou ; Ranbani Adamou ; Ayouba Mamane Abdoulkadri ; Hassane Adamou Hassane ; Karimoun Massalatchi Illyassou ; Souley Kallo Moutari ; Mijitaba Bachir et Alio Sanda Mahamadou Dijibrilla.	1213
Amélioration de la teneur de P2O5 dans le SSP Fabriqué à base du phosphate naturel de Tahoua Abdoul Bari Idi Awali, Manzola Abdou Salam	1219
Etude cinétique de la dégradation de colorant organique par procédé type fenton N'goran Sévérin Eroi, Université Nangui Abrogoua N'guadi Blaise Allou, Ello Serge Aimé	1225
Caractérisation des eaux d'arrosage des puits maraîchers de SAGBAYA dans la Commune Urbaine de Faranah	1229

Diariou Diallo, Mamadou Aliou Diallo, Alhassane Diallo, Moussa Conde, Ibrahima Barry, Hamidou Bah, Boubacar Diallo	
Adsorption du bisphénol A sur des nanoparticules d'alumine gamma modifiées par le CTAB Ollé Rodrigue Kam, Issaka Garikoe , Corneille Bakouan, Inoussa Zongo2, Boubié Guel	1235
Production et caractérisation du charbon actif à partir des épluchures d'ananas Akpolou Sodoadika, Koriko Moursalou, Thcakala Ibrahim	1245
Influence des activités anthropiques sur les ressources en eau de surface-cas de la Sous-Préfecture de Kamsar-Boké. Daouda Konate, Tidiani Kone,, Sâa Moussa Kamano, Mamadou Oury Diallo.	1252
Elimination du fluor contenu dans les eaux de robinet de la ville de Kaolack par la méthode d'adsorption. Utilisation du polymethylpyrrole-argile (PMPy-Arg) comme adsorbant Diop Modou Gningue, Guéye Mamadou, Lo Momath, Diallo Mouhammadou A, Guène Makhtar	1259
Effet de la pollution côtière sur les ressources halieutiques : cas de quelques espèces de poissons rencontrées dans la zone de Soumba (Dubreka) Yamoussa Bangoura, Daouda Konate, Sâa Moussa Kamano, Mohamed Lamine Camara, Thierno Oumar Barry	1266
Impact de l'installation des ports minéraliers sur l'ichtyofaune du fleuve Fatala dans la préfecture de Boffa. Sâa Moussa Kamano , Yamoussa Bangoura, Mariama Diallo, Thierno Salmana Diallo.	1272
Evaluation du niveau d'épuisement de l'ichtyofaune du fleuve Niger, Commune urbaine de Faranah Daouda Konate, Facinet Bangoura, Mohamed Samoura, Mohamed Bolly Camara	1279
Etude microbienne de la qualité de l'eau d'irrigation et risque sur la production rizicole du périmètre hydro-agricole de m'bahiakro (centre -est de la côte d'ivoire) Ruth. Baï, Hervé. A. N'cho, Seraphin K. Konan, Lazare.K. Kouassi, Innocent. K. Kouame	1285
Étude comparative d'impacts par analyse de cycle de vie de trois formulations de biopesticides à base d'Eucalyptus camaldulensis, de Cymbopogon citratus et d'Azadirachta indica utilisées dans le maraîchage au Burkina Faso Hamidou Kaboré, Tambi Ramdé, Moussa Bougouma, Wouter Achten, Lucien Bonou	1292
Résolution analytique des équations de décroissances de radioxénon dans une situation d'explosion nucléaire sans fractionnement Kassoum Yamba, Omar Sanogo	1302

Actes complémentaires	1307
Influence de la Teneur en Eau sur l'Adsorption du Sulfure d'Hydrogène du Biogaz avec du Biochar de Musa Paradisiaca Konan Remis GBANGBO, KOUAKOU Adjoumani Rodrigue, EHOUMAN Ahissan Donatien, Benjamin YAO, Gonézié Vanessa-Edwige GOLI LOU, Zéphirin GNABOA, Gabo Cyprien BAILLY[4]	1308
Détoxification de l'hydrolysat acide de la cosse de cabosses de cacao *(theobroma cacao. L)* en vue de l'utiliser pour la production de bioproduits. Ouattara Leygnima Yaya, Soro Doudjo, Yao Kouassi Benjamin	1317
Dégradation des antibiotiques fluoro(quinolones) à l'aide d'un procédé innovant : Catalyseur solide (latérite) couplé au persulfate activé à l'ultrason. Mahamadou Kamagaté , Koné Tiangoua , Ouattara P. Jean-Marie , Coulibaly Lacina[4]	1325
Synthèse et Activité Anticandidosique de Dérivés de l'Imidazo[1,2-a]pyridinehydrazone Adingra Kouassi Francesco, Coulibaly Souleymane[*], Koné Aboudramane, Sissouma Drissa	1330
Production du bioéthanol à partir des résidus agricoles et agroindustrielles Bioethanol production from agricultural and agro-industrial wastes KOULA Fo-Doh Clefasse ; KOFFI Ekoun Paul Magloire	1336
Synthèse d'analogues thiodisaccharides du motif des héparanes sulfates inhibiteurs de l'héparanase Coulibaly Bamoro[3], Fanté Bamba, Ouattara Karamoko, Aurélie Vallin, Vincent Chagnault , José Kovensky	1341
Elimination du méthyle orange par adsorption en lit fixe sur charbon actif issu des coques de café SORO Donafologo Baba, N'GUETTIA Kossonou Roland, YAYA Coulibaly[2], DIARRA Moussa[3], ABOUA Kouassi Narcisse[1], MEITE Ladji, TRAORE Karim Sory, KONE Mamadou	1349
Essai de formulation d'un complément alimentaire à base d'extrait sec de gaine de *Sorghum Caudatum* Ousséni Sawadogo, Sidonie Zongo, Hermine Zime, Remy K. Bationo, Rasmané Semdé, Eloi Palé	1356
Évaluation de la pollution des eaux du système lacustre Déganobo (Côte d'Ivoire) par Pesticides KONAN Kouadio Fabrice Arthur; YAO Marcel Konan; KOFFI Kouakou Urbain, TROKOUREY Al	1363
Mobilité et distribution du phosphore dans les sédiments superficiels de la zone lagunaire II du système Ébrié (Côte d'Ivoire) ABBAS Cheick Hicham , YAO Marcel Konan , KOFFI Kouakou Urbain, TROKOUREY Albert	1369
Modélisation de la production de biogaz par digestion anaérobie à partir des pelures de plantains et d'ignames KOUAME Koffi kan Raymond , KOUAKOU Adjoumani Rodrigue , Abolle ABOLLE, EHOUMAN Ahissan Donatien ; GBANGBO Konan Rémis , YAO Benjamin	1373

Etude chimique et évaluation des activités trypanocide et antifongique des feuilles de *Monodora crispata* Engl. et Diels and *Monodora tenuifolia* Benth. (Annonaceae) Kablan Ahmont Landry Claude, Kablan Richmond Jean-Francois, Kabran Aka Faustin, Ballo Daouda, Dade Joel Maxime Eric, Touré Daouda, Konan Dibi Jacques, Ouattara Logopho Hyacinthe, Bories Christian, Touré Abdoulaye, Attioua Koffi Barthelemy, Champy Pierre	1378
Perception des populations riveraines pour la gestion durable de la Reserve de Biosphère de Ziama, République de Guinée Zaou SOROPOGUI ; Pepe MONEMOU ; Pé Louoguéa SIMMY ; Bemba MAGASSOUBA ; Aïssata CAMARA	1379
Elaboration d'un matériau composite pâte de carbone/argile pour la détermination électrochimique du cadmium dans les eaux SANOU Ali , COULIBALY Mariame ABRO Koutouan Désiré Martial, N'DRI Seiny Roger FORT Carmen Ioana, TURDEAN Graziella Liana[4] DABLE Pierre Jean-Marie Richard[2] et YAO Kouassi Benjamin	1388

Actes SOACHIM 2023

Conferences plenières

Synthèse de pigments inorganiques réfléchissants le proche infrarouge et évaluation de leurs stabilités dans un revêtement à base de polymère de polyurethane

Tambi Ramdé [1*]; Mamadou Ouedraogo [1, 2] Stefano Rossi [2]

1 *Equipe chimie physique et électrochimie ; Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Matériaux ; UFR-SEA ; Université Joseph Ki-Zerbo - 03 BP 7021 Ouagadougou 03 - Burkina Faso*
2. *Department of Industrial Engineering, University of Trento, Via Sommarive 9, 38123, Trento, Italy*
******* *Corresponding Author: tambi.ramde@ujkz.bf*

Résumé
Les pigments synthétisés ont la propriété d'agir sur la partie proche infrarouge du spectre solaire ([0.8 µm - 3 µm]), qui correspond à environ 50% de l'énergie totale apportée par le soleil. Ces pigments peuvent être utilisés pour produire des revêtements pour les toits et les murs, mais pourront être aussi étendues aux chaussées. Dans ce travail, nous avons formulé des peintures content 1% en masse de ces pigments et un polymère en polyuréthane pour étudier leur stabilité et évaluer les propriétés protectives de l'ensemble des revêtements produits. L'objectif est de présenter les meilleures conditions de synthèse pour obtenir un pigment thermoactif à base d'oxyde de vanadium, d'évaluer les paramètres microstructuraux, colorimétriques et la résistance à la corrosion du système de revêtement produit. Les pigments que nous avons obtenus par synthèse étaient de couleurs vives avec différents degrés de coloration jaune. Ils présentaient une réflexion élevée dans la région du proche infrarouge et présentaient une luminescence visible sous excitation par la lumière UV. Le pigment ayant la teinte jaune la plus vive et la plus brillante s'est avéré avoir les coordonnées de couleur L*a*b* de 87,28, 91,53, 89,79, qui sont révélateurs de propriétés chromatiques exceptionnellement bonnes, comparables à celles d'autres pigments jaunes inorganiques, à la fois disponibles dans le commerce et récemment décrits. De plus, la réflectance proche infrarouge de cette poudre était très élevée (≥ 80%). Les tests de corrosion en immersion continu et en brouillard salin ont montré que ces échantillons ont une bonne résistance à la corrosion. Les tests d'exposition UV ont également prouvé que ces pigments étaient assez stables.
Mots clés : Pigments réfléchissants ; Cordonnées C*L*a*b ; IRTF, impédance électrochimique

Abstract :
The synthetized pigments have the property to act on the near infrared part of the solar spectrum ([0.8 µm - 3 µm]), which correspond to approximately 50% of the total energy provided by the sunshine. These pigments are expected to be used to produce coatings for cool roofs and cool walls system, but could also be extended to pavements. In this work, we formulated a polyurethane paint containing 1% by mass of these pigments and we studied these coatings systems stability and their protective properties. The aims of this work were to present the best synthesis conditions to obtain a thermoactive pigment based on vanadium oxide, to evaluate the microstructural and colorimetric parameters and the corrosion resistance parameters. The obtained pigments were brightly colored with varying degrees of yellow coloration. They exhibited high reflectance in the near-infrared region and exhibited visible luminescence under UV light excitation. The pigment with the most vivid and brilliant yellow hue was found to have L*a*b* color coordinates of 87.28, 91.53, 89.79, which are indicative of exceptionally good color properties, comparable to those of other inorganic yellow pigments, both commercially available and recently discovered. Moreover, the NIR reflectance of this powder was very high (≥ 80%). Continuous immersion and salt spray corrosion tests showed that these samples have good corrosion resistance. UV exposure tests have also proven these pigments to be quite stable.
Keywords: Reflective pigment; C*L*a*b coordinates; FTIR; Electrochemical impedance.

1. Introduction

Les pigments jouent divers rôles très importants dans de nombreux domaines tels que l'architecture, l'automobile, la technologie... Les pigments inorganiques ont été beaucoup utilisés par l'humanité pour produire de la porcelaine, des carreaux de céramique, des encres et des peintures, en raison de leurs avantages. Par exemple, ils ont une bonne résistance aux intempéries et une meilleure stabilité thermique que les colorants ou pigments organiques [**1**]. Outre les aspects esthétiques et décoratifs, les propriétés de barrière protectrice associées à la capacité de réflexion de l'énergie sont également souhaitées et recherchées dans les revêtements pigmentés. Les propriétés barrière et anticorrosion des revêtements de protection dépendent de différents paramètres tels que le prétraitement de la surface métallique [**2**], la compatibilité du pigment avec la matrice polymère, le type et la concentration du pigment anticorrosion [**3,4**], la méthode de dépôt du revêtement sur le métal [**5**], l'adhérence du revêtement à la surface métallique [**6**], et sur les propriétés mécaniques de l'ensemble du système de revêtement.

Les pigments inorganiques à haute réflectance IR conviennent à une application extérieure. Les pigments réfléchissants IR sont des pigments qui pourraient être utilisés pour formuler des revêtements à faible rétention de chaleur.
Un revêtement rafraichissant réfléchit un pourcentage élevé de rayonnement infrarouge incident, tout en transmettant des niveaux élevés dans le spectre visible [**7**]. Cela réduit la quantité d'énergie solaire absorbée par les matériaux de construction, gardant l'intérieur frais pendant les saisons chaudes. Dans les régions à climat chaud, ces types de revêtements aident à maintenir les températures du toit à un niveau bas, réduisant ainsi la consommation d'énergie pour refroidir les maisons et les bâtiments à une température confortable [**8-10**]. L'application de pigments réfléchissants solaires sur les bâtiments et les infrastructures urbaines a été largement étudiée au cours de la dernière décennie. Des matériaux colorés avancés, ayant des rayonnements IR hautement réfléchissants ont été développés, y compris la formulation de pigments réfléchissants IR dans les peintures de base [**11**].
Revêtements réfléchissant la chaleur solaire utilisés sur des structures telles que les toits des bâtiments, les plates-formes de forage en mer et les réservoirs de stockage de pétrole [**12**]. Mais les réglementations environnementales exigent des pigments réfléchissants IR non toxiques. Les pigments jaunes jouent un rôle important dans l'industrie des pigments à haute réflexion infrarouge et de nombreux chercheurs ont mené des recherches sur le développement de pigments inorganiques moins toxiques à haute réflectivité infrarouge. T. Masui et ses collaborateurs ont synthétisé et caractérisé les propriétés de couleur d'une série de pigments jaunes inorganiques écologiques. Ils ont trouvé que $Bi_{0.90}Ca_{0.08}Zn_{0.02}VO_{3.95}$ avait une valeur de jaunissement (b*) supérieure à celle d'un pigment jaune de vanadate de bismuth disponible dans le commerce $BiVO_4$ et ont estimé qu'il pourrait être une alternative efficace aux pigments jaunes toxiques conventionnels. Mais, il n'existe pas encore de beaucoup d'étude scientifique sur les propriétés anticorrosives des revêtements formulés avec ces pigments.
Dans cette étude, nous avons synthétisé le pigment avec différentes températures de calcination. Les produits résultants ont été caractérisés par des analyses colorimétriques, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (SEM-EDS).

2. Matériel et méthodes

2.1. Synthèse du pigment

Le pigment (Bi,Ca,Zn)VO_4 a été synthétisé par voie sol-gel. 30 mL d'une solution de HNO_3 (3 mol.L^{-1}) ont été ajoutés à une solution aqueuse contenant de 0,5 mol.L^{-1} $Bi(NO_3)_3$; 0,1 mol.L^{-1} de $Ca(NO_3)_3$ et 0,1 mol.L^{-1} $Zn(NO_3)_2$ et 0,9 g de NH_4VO_3 sont ajouté au mélange et agité pendant 30 min. Le pH du mélange est ajusté à 6 par addition goutte à goutte d'ammoniaque (1 mol.L^{-1}) et laissé sous agitation à la température ambiante pendant 1 h. La solution est ensuite chauffée à 180 °C pendant 3 h pour évaporer du solvant. Le solide résultant a été calciné à 500 °C ; 550 ; 600 et 650 °C pendant 4 h. Enfin, le produit obtenu a été finement broyé dans un mortier d'agate.

2.2. Caractérisation

La morphologie des particules de pigment a été examinée par analyse SEM-EDS avec le microscope LEO 435VP. Les propriétés de couleur du pigment ont été évaluées en termes de système CIE-L*a*b* en utilisant le spectrophotomètre Konica Minolta CM-2600d. Les mesures ont été enregistrées en utilisant un illuminant D65 avec un angle d'observation de 10° et un diamètre d'ouverture de 3 mm. Dans les échelles de couleurs CIE-L*a*b*, le paramètre L* représente la luminosité ou l'obscurité d'une couleur par rapport à une échelle de gris neutre, tandis que les paramètres a* (l'axe rouge - vert) et b* (l'axe jaune-bleu) expriment la couleur qualitativement. De plus, la variation de couleur totale (ΔE*a*b*) peut être estimée à l'aide de l'équation :

$$\Delta \mathbf{E}^* = \sqrt{(\Delta \mathbf{L}^*)^2 + (\Delta \mathbf{a}^*)^2 + (\Delta \mathbf{b}^*)^2}$$

L'épaisseur du revêtement a été mesurée par un équipement PHYNIX, modèle Surfix® FN suivant la norme ASTM D1186-93.

2.3. Coloration et propriétés protective

Une couche transparente à base d'acrylique a été mélangée avec un pigment (Bi, Ca, Zn,) VO_4 à 1 % en poids pour produire une peinture homogène de couleur jaune. Des aciers laminés à froid de Q-Panel de dimensions 70 ×70 × 15 mm ont été revêtus de ce revêtement pigmenté afin d'évaluer la stabilité de la

couleur et les propriétés barrières en fonction du vieillissement naturel. La propriété de barrière a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les mesures d'impédance sont réalisées au potentiel de circuit ouvert (OCP) à l'aide d'un potentiostat et d'un équipement d'analyseur de réponse en fréquence (FRA) (modèle AutoLab : PG STAT 302 N). Les mesures ont été effectuées avec la disposition classique à trois électrodes avec des panneaux en acier revêtus (surface de test de 1 cm^2) comme électrode de travail, un Ag/AgCl (+ 0,205 V vs SHE) comme électrode de référence et un fil de platine comme contre-électrode. Une gamme de fréquences de $10^5 – 10^{-2}$ Hz et une amplitude de signal AC de 20 mV ont été explorées. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans une solution de NaCl 0,5 M.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation du pigment

Les paramètres chromatiques des échantillons de (Bi,Ca,Zn)VO_4 obtenus à différentes conditions de température de calcination sont résumés sur la **figure 1**. Tous les échantillons de (Bi,Ca,Zn)VO_4 synthétisés ont montré des valeurs de jaunissement élevées (65,8≤ b*≤ 88,60). Les données de couleur L*a*b* obtenues pour les pigments sont en bon accord avec celles obtenues par les chercheurs précédents [**13**]. Les pigments (Bi,CA,Zn)VO_4 obtenus après calcination pendant 4 h à 500 °C et 550 °C ont des valeurs de jaunissement (respectivement de 88,60 ± 0,05 et 88,58± 0,6) bien plus élevées que les valeurs de jaunissement d'un pigment $BiVO_4$ commercial (b* = 76,9). Une diminution du jaunissement a été très nettement observée avec l'augmentation de la température de calcination, passant de la valeur minimale obtenue de 88,60 (à 500°C) à 65,80 (à 650°C). A l'œil nu, on observe que la couleur passe du jaune foncé au jaune clair. Les pigments obtenus par calcination à 500 et à 550 °C ne montrent aucune différence significative dans les coordonnées de couleur ; par conséquent nous ne considérerons plus loin que les pigments obtenus à 500, 600 et 650 °C.

Pigments	L*	a*	b*
	84.60 ± 0.04	5.20 ± 0.12	88.60 ± 0.05
	84.55± 0.04	5.15± 0.12	88.58± 0.6
	86.20 ± 0.05	3.20 ± 0.03	70.80 ± 0.04
	85.60 ± 0.07	2.30 ± 0.05	65.80 ± 0.09

Figure 1 : Coordonnée de couleur L*a*b* des échantillons de (Bi,Ca,Zn)VO_4 synthétisés dans diverses conditions.

Des micrographies SEM de poudre de (Bi, Ca, Zn)VO_4 préparée par la méthode sol-gel et calcinée à des températures allant de 500 à 650 ° C pendant 4 h sont présentées à la **figure 2**. L'aspect microscopique de la poudre semble affecté par la température de calcination. Avec une calcination de 500 °C et 550 °C, des morceaux fragmentaires avec des particules irrégulières peuvent être observés (**figures 2a**). Lorsque la température de calcination atteint 650°C, la morphologie des particules de poudre change radicalement. La morphologie se transforme en une structure granulaire bien définie avec une taille moyenne de particules de 3 à 5 µm (**figure 2b**).

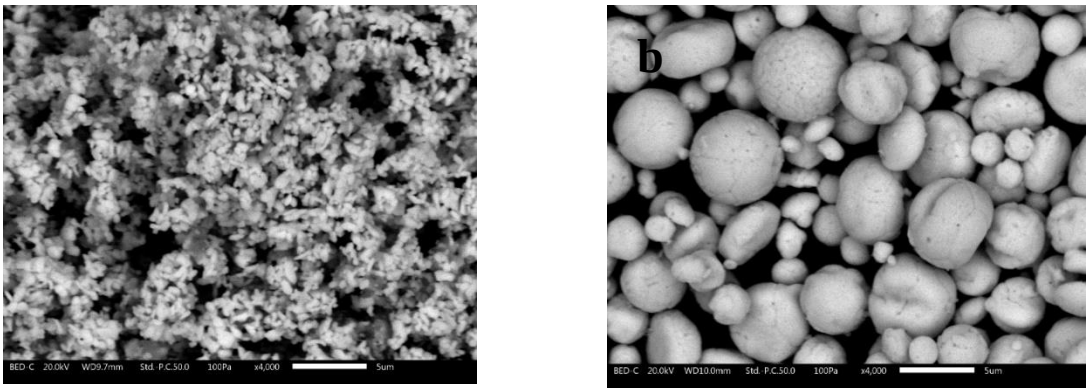


Figure 2 : Micrographies MEB de poudre de $BiCaZnVO_4$ préparée par la méthode sol-gel et calcinée pendant 4 h à 500 ◦C (a), et 650 ◦C (b)

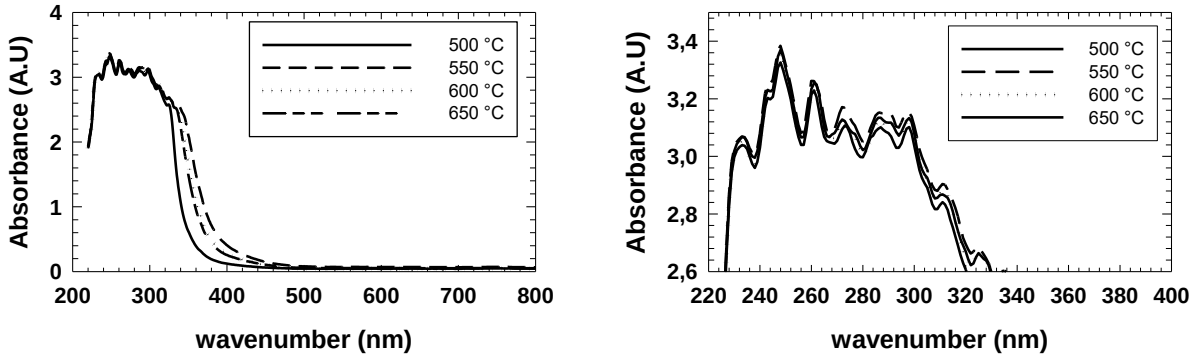


Figure 3 : Spectre UV-visible des pigments synthétisés

3.2. Formulation des revêtement, propriétés barrières et évaluation de la stabilité des couleurs

Les pigments synthétisés ont été utilisés pour les formulations de revêtement de couleur jaune, en utilisant un revêtement transparent à base de polyuréthane (PU) transparent du commerce. Pour chaque formulation de revêtement, 1 % en masse de pigment a été utilisé. La peinture a été déposée sur un substrat en acier par pulvérisation. L'épaisseur du film sec (e.f.s.) des panneaux revêtus a été contrôlée et il a été trouvé que le e.f.s de tous les pigments jaunes était similaire au e.f.s du revêtement PU transparent et au e.f.s. moyenne a fluctué près de 27 µm.

Des mesures d'impédance ont été effectuées afin d'évaluer les performances de protection contre la corrosion des revêtements. Les mesures ont été effectuées sur des panneaux d'acier revêtus immergés dans une solution de NaCl 0,5 M.

La **figure 4** montre les spectres du module de Bode (a) et de la phase de Bode (b) pour l'acier revêtu immédiatement après immersion. À partir de la **figure 4a**, on peut voir que le tracé du module de Bode des revêtements pigmentés présentait un comportement en ligne droite avec une pente de – 1 sur toute la gamme de fréquences et l'amplitude basse fréquence de $|Z|_{0,01Hz}$ est d'environ 10^{10} Ω.cm^2. Cela indique que ces échantillons ont d'excellentes propriétés de barrière ainsi qu'une bonne intégrité sur le substrat en acier. Pour le système de revêtement transparent, le tracé du module de Bode présente une inflexion dans le domaine des très basses fréquences à environ log (f) ~ 0,25 Hz. Cette tendance est clairement observée sur le diagramme de phase de Bode (figure **4b**), où une baisse de la valeur de l'angle de phase dans le domaine des basses fréquences a été observée et associée à la présence d'une seconde constante de temps. Néanmoins, les graphes des modules de Bode du clair montrent un comportement quasi-capacitif pour une large gamme de fréquences et sa magnitude $|Z|_{0,01Hz}$ reste considérablement élevée (~ 10^9 Ω.cm^2), indiquant une propriété de barrière protectrice.

La **figure 5** montre le diagramme de Bode du module d'impédance et de l'angle de phase, sur une longue durée d'immersion. Pour tous les revêtements pigmentés, la valeur $|Z_{|0,01Hz}$ à est d'environ $1,28 \times 10^{10}$ Ω.cm^2 immédiatement après immersion. Il apparaît que la température de calcination du pigment, et donc la différence de taille et de forme des grains des microparticules pigmentaires, n'affecte

pas les propriétés protectrices du revêtement. La valeur $|Z|_{0,01Hz}$ de tout système de revêtement pigmenté reste élevée après 720 h d'immersion dans la solution, indiquant une bonne stabilité du système de peinture et une barrière protectrice élevée contre les espèces agressives.

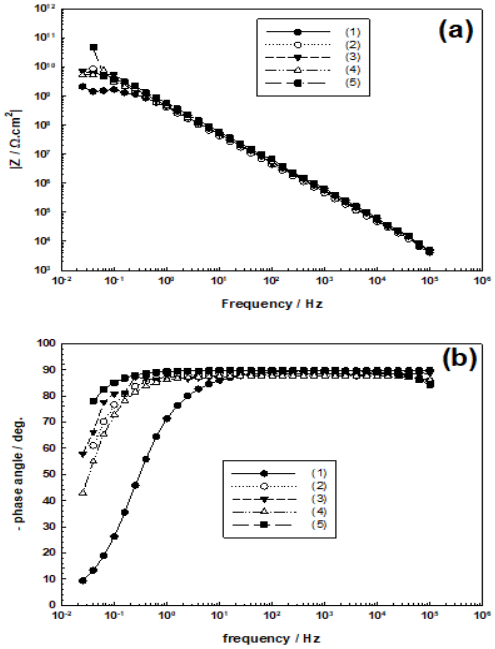


Figure 4 : Courbes d'impédance : module de Bode (a) et Bode phase (b) après immersion immédiate de différentes formulations de revêtement. Revêtement transparent PU (1); PU+ 1% wt (Ba,Ca,Zn)VO_4 calciné à 500°C (2); b PU+ 1 % en poids (Ba,Ca,Zn)VO_4 calciné à 550 °C (3) ; PU+ 1% wt (Ba,Ca,Zn)VO_4 calciné à 600°C (4); PU+ 1% wt (Ba,Ca,Zn)VO_4 calciné à 650 °C

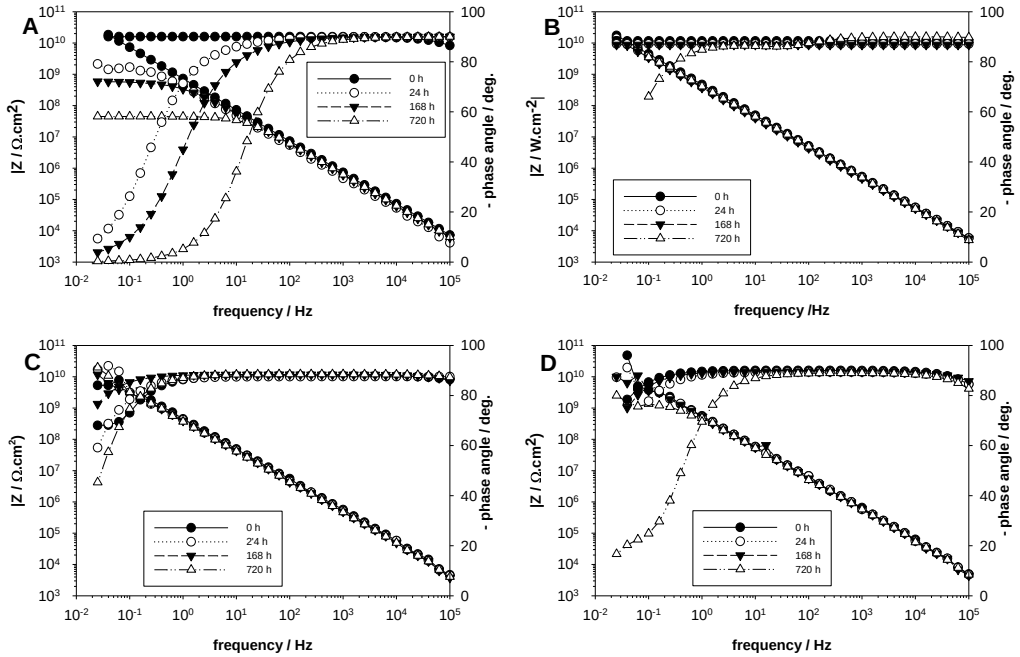


Figure 5: Diagramme de Bode module et Bode phase d'un revêtement de base PU avec 1 % en poids de pigment (Bi, Ca, Zn) VO_4 calciné pour différentes températures dans 0,5 M. Solution de NaCl en fonction du temps d'immersion. (A) : revêtement transparent PU ; (B) : 1 % en poids de (Bi, Ca, Zn)VO_4 calciné à 500 °C ; (C) : 1 % en poids de (Bi,Ca,Zn)VO_4 calciné à 600°C ; (D) : 1 % en poids de (Bi,Ca,Zn)VO_4 calciné à 650°C ;

Ces résultats révèlent que les revêtements en polyuréthane contenant 1 % en poids de tous les types de particules de pigments calcinés peuvent fournir des valeurs d'impédance plus élevées lors de l'immersion dans un électrolyte corrosif. Cette étude a confirmé les performances de barrière améliorées

des revêtements polymères contenant de la poudre de (Bi,Ca,Zn)VO_4. Ces microparticules sont capables de diminuer la porosité et de s'opposer à la diffusion d'agents corrosifs à l'intérieur du revêtement polymère.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé des pigments jaunes inorganiques (Bi, Zn, Ca)VO_4 respectueux de l'environnement par voie sol-gel. Le pigment jaunâtre dépend de la température de calcination du précipité obtenu après le procédé sol-gel. La teinte la plus vive a été obtenue à une température de calcination de 500 °C qui a des paramètres de couleur L*a*b* de L* = 84,6, a* = 5,20 et b* = 88,60. La valeur b* est nettement supérieure à celle d'un pigment $BiVO_4$ commercial (b* = +76,9). Comme ce pigment devrait être une alternative prometteuse aux pigments jaunes toxiques existants en raison de sa propriété de réflexion NIR, nous avons formulé un système de revêtement froid en mélangeant 1 % en poids des pigments inorganiques réfléchissants NIR avec un liant à base de copolymère acrylique.
Les performances de barrière protectrice et la stabilité de la couleur du système ont été analysées. La réponse EIS des systèmes de revêtement pigmentés a indiqué un comportement capacitif du revêtement, pour un test d'immersion de 720 h, en raison d'un effet barrière élevé. Les revêtements pigmentés ont présenté des propriétés de barrière élevées et stables par rapport au système de revêtement non pigmenté. Cela indique que le minéral présente une bonne compatibilité avec le polymère acrylique, améliore les interactions interfaciales entre le polymère et le substrat, fournit un chemin plus tortueux pour la diffusion des espèces corrosives (c'est-à-dire les ions oxygène et chlorure) dans le revêtement polymère et augmente la résistance à la corrosion des revêtements composites.

References

[1] M. Jansen, H.P. Letschert, Inorganic yellow-red pigments without toxic metals, Nature 404 (6781) (2000); 980–982, doi.org/10.1038/35010082
[2] G. Grundmeier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings: Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron; Corr. Sci. 48 (2006); 3716-3730; doi.org/10.1016/j.corsci.2006.01.007
[3] L.H. Yang, F.C. Liu, E.H. Han; Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size; Prog. Org. Coat. 53 (2005); 91-98; doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.01.003
[4] M.V. Popa, P. Drob, E. Vasilescu, J.C. Mirza-Rosca, A. Santana-Lopez, C. Vasilescu, S.I. Drob; The pigment influence on the anticorrosive performance of some alkyd films; Mater. Chem. Phys. 100 (2006) 296-303; doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.01.002
[5] A. Kalendova, D. Vesely, P. Kalenda; A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints Pigm. Resin Technol. 35 (2006) 83-94; doi.org/10.1108/03699420610652377.
[6] A. Kalendova, D. Vesely, P. Kalenda; Pigments with Ti^{4+} Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+} based on mixed metal oxides with spinel and perovskite structures for organic coatings; Pigm. Resin Technol. 36 (2007) 3-17; doi.org/10.1108/03699420710718715
[7] P. Jeevanandam, R. S. Mulukutla, M. Phillips, S. Chaudhuri, L.E. Erickson, K. J. Klabunde, Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles, J. Phys. Chem. C 111, (2007) 1912-1918; doi.org/10.1021/jp0663630.
[8] D. Slobodan, J. Dolic, D. Jovanovic, D. Strbac, L. Dacanin Far and M. D. Dramicanin, improved coloristic properties and high NIR reflectance of environment-friendly yellow pigments based on bismuth vanadate, Ceram. Inter 44, (2018) 22731-22737,
doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.057
[9] M. Rawat, R. N. Singh; A study on the comparative review of cool roof thermal performance in various regions; Energy and Built Environment 3 (2022) 327–347; doi.org/10.1016/j.enbenv.2021.03.001
[10] M. Santamouris , A. Synnefa , T. Karlessi , Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and im- prove thermal comfort conditions, Solar Energy 85 12 (2011) 3085–3102; doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.023
[11] S. Sameera, P. Prabhakar Rao, S. Divya, Athira K.V. Raj, T.R. Aju Thara; High IR reflecting $BiVO_4$-$CaMoO_4$ based yellow pigments for cool roof applications; Energy and Build. 154 (2017) 491–498; doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.08.089
[12] Z. Song, W. Zhang, Y. Shi, J. Song, J. Qu, J. Qin, T. Zhang, Y. Li, H. Zhang, R.Zhang, Optical properties across the solar spectrum and indoor thermal performance of cool white coatings for building energy efficiency, Energy Build. 63 (2013) 49–58; doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.03.051
[13] T. Masui, T. Honda, Wendusu, N. Imanaka; Novel and environmentally friendly (Bi,Ca,Zn)VO_4 yellow pigments; Dyes and Pigments 99 (2013) 636-641; .doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.06.030

Valorisation des épluchures de manioc en biochar :application de biochar au sol pour la culture maraîchère

IBRAHIM GREMA Maman Hamissou[1*], YAO Kouassi Benjamin[2], BROU Yao Casimir [3]

[1] *Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Énergies Nouvelles, BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, email : maman.ibrahim20@inphb.ci*
[2] *Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Énergies Nouvelles, BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*
[3] *Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Département de l'Agriculture et des Ressources Animales, BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*

Résumé :
Les biomasses solides agricoles jadis abandonnés par la population qui dégradent l'environnement, peuvent contribuer à l'atteinte d'autosuffisance alimentaire. Le but de notre travail est de valoriser les déchets solides afin les sols agricoles. Il s'agit de transformer ces biomasses solides locales (déchets) en substance utile (biochar) ayant une valeur ajoutée [1].Le biochar est un résidu organique solide obtenu à partir de la pyrolyse de déchets solides. Il modifie les caractéristiques chimiques, physiques et biologiques du sol[2]. L'amendement du sol avec du biochar a un effet bénéfique sur la croissance des plantes ainsi que sur le rendement de culture [3]. Celui-ci peut favoriser la croissance de certains groupes d'organismes bénéfiques à la croissance de la plante [4]. Le Biochar à base d'épluchures de manioc a été élaboré par la pyrolyse pendant 3heures à 400°C. Le biochar a été caractérisé par son pH ; sa CE ; le rapport (C /N, O/C et H/Corg) ; sa Teneur en Cendres (TC) ; en Humidité (TH) ; en COT ; en CIT ; en NT et en Matière Sèche (MS); la FTIR ; la MEB/EDS ; la XRF ; la XRD et BET. L'ajout de biochar sur le sol limono-sableux a permis de stimuler sa fertilité et rehausser le rendement de la tomate cultivée. Un rendement de 3 kg et de 1,5 kg par plant a été trouvé respectivement dans le sol amendé et non amendé au biochar.
Mots clés : Biomasse solides, Biochar, Amendement de Sol, Culture maraîchère

Abstract:
The solid agricultural biomasses, which were once abandoned by the population and which degrade the environment, can contribute to the achievement of food self-sufficiency. The aim of our work is to valorize the solid waste in order to agricultural soils. It is a question of transforming these local solid biomasses (waste) into useful substance (biochar) having an added value [1]. Biochar is a solid organic residue obtained from the pyrolysis of solid waste. It modifies the chemical, physical and biological characteristics of the soil [2]. Soil amendment with biochar has a beneficial effect on plant growth as well as crop yield [3]. This can promote the growth of certain groups of organisms beneficial to plant growth [4]. Biochar based on cassava peelings was developed by pyrolysis for 3hours at 400°C. The biochar was characterized by pH; EC; ratio (C /N, O/C and H/Corg); Ash (TC); Moisture (TH); TOC; CIT; NT and Dry Matter (DM); FTIR; SEM/EDS; XRF; XRD and BET. The addition of biochar to the sandy loam soil boosted its fertility and increased the yield of the cultivated tomato. Yields of 3 kg and 1.5 kg per plant were found in the biochar-amended and unamended soil, respectively.
Keywords (4 words): Solid biomass, Biochar, Soil amendment, Vegetable farming

1.Introduction

La durabilité des systèmes de production agricole est basée sur un équilibre entre les extrants et les intrants de l'exploitation [5]. Il est donc nécessaire d'assurer des apports de fertilisants minéraux et/ou organiques pour maintenir et améliorer la fertilité d'un sol mis en culture. [6]. Le matériau d'amendement du sol doit avoir une capacité de liaison élevée et doit être sans danger pour l'environnement. Il ne doit pas avoir d'impact négatif sur l'écosystème, la structure et la fertilité du sol. Cependant, l'utilisation des pesticides et des fertilisants chimiques dans l'agriculture intensive a au cours des dernières décennies, contribuée à l'appauvrissement des terres agricoles [4]. En plus, l'utilisation extensive et prolongée d'engrais chimiques conduit à une détérioration de la qualité et de la fertilité du sol. Contrairement à l'engrais chimique, le fertilisant organique peut être utilisé pour une activité agricole durable car il a le potentiel d'améliorer la fertilité du sol [6].

De nos jours, l'utilisation du biochar pour l'amendement du sol est une approche durable pour améliorer sa qualité et sa fertilité [6]. Le biochar est un matériau obtenu par pyrolyse de la matière première. L'avantage de la technique de pyrolyse est qu'elle apporte plus facilement les éléments nutritifs au sol contrairement à la méthode classique qui consiste à laisser sur place les résidus des cultures dont la minéralisation peut prendre des années en fonction des caractéristiques intrinsèques du sol [8]. Plusieurs précurseurs tels que les déchets d'origines végétales ou animales comme le bois, les résidus de récoltes, les excréments d'animaux sont utilisés pour la production de biochar [9] . La transformation de ces

déchets en biochar est importante en ce sens qu'elle permet d'aboutir à une substance utile à haute valeur ajoutée [1] . Le four artisanal ou électrique peut être utilisé pour la production de biochar. L'avantage de four artisanal à squelette en fer est qu'il peut être reconstruit et utilisé dans un milieu paysan ou l'accès à l'électricité est quasiment impossible et, peut atteindre la température de 500 ± 10°C [22]. Le four électrique a ses avantages, car certains matériaux nécessitent des températures très élevées (600°C ;700°C et 800°C) pour une carbonisation totale et il nécessite pas l'utilisation de bois de chauffe comme combustible pour la carbonisation [23].

Dans cette étude, la peau de manioc (épluchures de manioc) a été utilisée pour la production de biochar en raison de son abondance, de sa disponibilité durant toute l'année et de son faible coût. Selon Howeler, (2001) la peau de manioc représente environ 8 à 15 % de la racine de manioc, sur une base sèche. Côte d'Ivoire, la transformation de manioc (attiéké, placali, attoukou, gari et bien d'autres) a engendrée 1.250.000 tonnes d'épluchures de manioc [37]. La valorisation par la pyrolyse et par la méthanisation des déchets d'épluchures de manioc a été diversement rapportée, avec l'application de ses dérivés à base de carbone dans les condensateurs[38] ,le biogaz [39] , les adsorbants[40] et électrique [41]. Les déchets d'épluchures de manioc sont considérés comme un agro-déchet viable pour la valorisation énergétique [41]. Il a été rapporté que les teneurs en minéraux de biochar des déchets de peau de manioc dans des proportions satisfaisantes, avec une teneur en carbone de 48,7 % en poids et un pourcentage important de sodium, de calcium, de potassium et d'azote [43] . De ce fait, il s'avère impératif de valoriser la biomasse locale d'origine végétale en un produit à haute valeur ajoutée. L'objectif générale de cette étude est de produire le biochar à base d'épluchures de manioc et de le caractériser.

L'originalité de ce travail réside dans le choix d'épluchures de manioc comme matière première pour la production de biochar à des fins agricoles d'une part et d'autre part à l'utilisation de four artisanal local qui est moins cher et accessible à tous. Ces aspects reflètent l'originalité ainsi que le caractère innovant de ce travail

2. Matériel et Méthodes

2. 1 Caractérisation du biochar

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser le biochar obtenu.

2 .2. Détermination des paramètres physiques du biochar

Le pH a été déterminé selon la méthode décrite par Abderahim [9]. Deux grammes (2 g) de biochar ont été incubés dans 40 mL d'eau distillée et agité pendant 30 min. La cendre étant une impureté dans le biochar, sa teneur a été déterminée à l'aide d'un four à moufle en brûlant 5 g de biochar à 800 °C pendant 6 h en présence d'air [19]. La teneur en cendres du biochar est obtenue à partir de l'équation 2 :

$$\%\,TC = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1)} \times 100 \qquad (Eq\ 2)$$

Avec,

TC=Taux de cendres (%) ;

m_1= masse de creuset vide (g) ;

m_2= masse du creuset avec l'échantillon avant oxydation thermique (g) ;

m_3=masse de creuset avec l'échantillon après oxydation thermique (g).

Les teneurs en humidité et en matière sèche ont été déterminées en chauffant le biochar à 115°C à l'étuve pendant 24 heures. Les équations 2 et 3 ont permis d'effectuer les calculs.

$$\%TH = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} * 100 \qquad (Eq\ 3)$$

$$\%MS = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} * 100 \qquad (Eq\ 4)$$

Avec,

TH = Taux d'humidité (%) ;

MS=Taux de matière sèche (%);

m_0=masse de creuset vide (g) ;

m_1= masse du creuset avec l'échantillon avant le chauffage à l'étuve (g) ;

m_2=masse de creuset avec l'échantillon après le chauffage à l'étuve (g).

2.3 Détermination des paramètres chimiques du biochar

Les groupements fonctionnels présents à la surface du biochar ont été identifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} ; en faisant passer directement quelques mg de l'échantillon de biochar sur l'appareil pour lecture.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractéristiques physiques du biochar obtenu

L'analyse élémentaire et immédiate faite sur le biochar permet de justifier la qualité de ce dernier.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques préliminaires

Paramètres physiques	**Valeurs**	**Unités**
pH	10	/
Conductivité électrique (CE)	4,69	us/cm
Taux de salinité (TDS)	2,4	mg/L
Taux de cendre (TC)	11,28	%
Taux d'humidité (TH)	6	%
Matières sèches (MS)	94	%
Densité apparente (Da)	1,54	/

La valeur de pH montre que le biochar est alcalin, et ce résultat est en adéquation avec celui trouvés par Abderahim[9]. Zhou et al [46] affirment que le pH de biochars issus de biomasses agricoles varie entre 8,8 et 10,8 selon les conditions de pyrolyse et en fonction des biomasses utilisées. En effet, plus le pH est alcalin plus le biochar est riche en minéraux. Des résultats similaires ont été rapportés par Domingues et al [47] en étudiant la pyrolyse contrôlée à 450 °C de fientes de volaille et de la sciure de bois d'eucalyptus.

La conductivité électrique (CE) indique la capacité à transporter l'électricité et fournit une estimation utile de la quantité de sels solubles dans le sol. Elle dépend du taux de salinité du biochar. La conductivité électrique et la salinité de biochar élaboré sont inférieures à celles trouvées par Domingues et al[47] qui ont utilisé des fientes de volaille et de sciure de bois pour produire des biochars. Le biochar produit a une densité de 1,54. Cette valeur est comprise dans la plage de densité déterminée par Downie et al [48] .

3.2 Caractéristiques chimiques du biochar obtenu

Le tableau II présente quelques propriétés chimiques du biochar produit. L'azote est présent en très faible concentration dans le biochar produit lors de notre étude. Ceci peut être dû à une stabilité moins importante de cet élément lors de la phase de pyrolyse [23].

Tableau II : Paramètres chimiques du biochar

Paramètres chimiques	**Valeurs**
Azote total (NT)	1,14 %
Carbone organique total (C_{OT})	50,76 %
Carbone inorganique total (C_{IT})	28,23 %
Rapport carbone /azote (C/N)	68,51
Rapport oxygène / carbone (O/C)	0,23
Rapport hydrogène/carbone (H/Corg)	0,03

Les ratios H/Corg et O/C sont utilisés comme indicateurs du degré de carbonisation et de la composition chimique du biochar [9]. Le rapport O/C du biochar de notre étude est de 0,23 , ce qui indique que la demi-vie minimale du biochar produit est d'environ 1000 ans [44]. Les faibles valeurs des rapports O/C et H/Corg trouvées signifient une pyrolyse complète et une grande stabilité du biochar [53]. Les éléments toxiques potentiels (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ti, Mn) dans le biochar produit sont quasiment à l'état de traces (Tableau III).

Tableau III : Pourcentage des éléments traces métalliques dans le biochar élaboré

Eléments traces métalliques	**Valeurs (ppm)**
As	0.0001
Cd	0.3700

Co	0.0000
Cr	0.0000
Cu	0.0030
Ni	0.0027
Pb	0.0112
Zn	0.1679
Ti	0.0357
Mn	0.1113

La figure 3 montre que le biochar produit à partir d'épluchures de manioc contient des groupements fonctionnels.

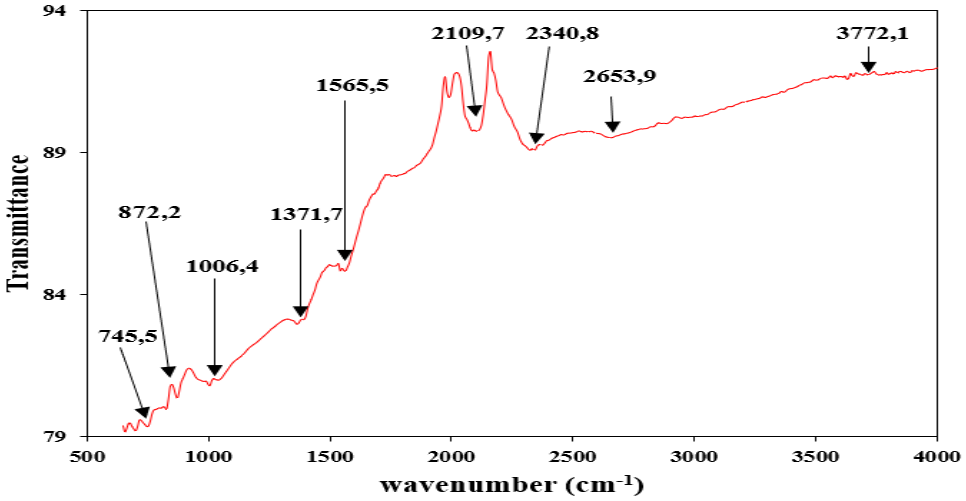


Figure 3 : Spectre infrarouge de biochar élaboré

Le pic observé à 745 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration d'élongation O-H des composés aromatiques [55] . La bande observée à la longueur d'onde 872 cm^{-1} est due au mode de déformation hors plan de C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués [55] . La bande observée à 3772 cm^{-1} pourrait être attribué aux vibrations de valence (élongation) de O-H dans les hydroxyles, acides et phénols. Le pic observé dans l'intervalle situé entre 1000-1400 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration d'élongation C-O des composés esters [22].

Conclusion

La valorisation des déchets par pyrolyse est une méthode de recyclage visant à obtenir un biochar qui contribue à améliorer la fertilité des sols et à limiter l'utilisation d'engrais chimiques. Les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur le biochar à base de peaux de manioc montrent que le biochar est bon et stable. Le biochar préparé présente une porosité élevée (surface spécifique de 341,11 m^2/g et volume total des pores de 0,80 cm^3/g) et des groupes fonctionnels de surface hydrophiles (principalement -OH et-COOH) qui peuvent effectivement améliorer la performance de rétention d'eau du sol et des nutriments. Il est également composé en grande partie de calcite (CaCO3), qui est essentielle pour stimuler la fertilité du sol. Ce biochar pourrait donc être produit à grande échelle et utilisé pour des applications agronomiques.

Références

[1] Brewer, C.E., Chuang, V.J., Masiello, C.A., Gonnermann, H. , Gao, X. , Dugan, B., « New Approaches To Measuring Biochar Density And Porosity - Sciencedirect », *Https://Www.Sciencedirect.Com/Science/Journal/09619534*, Vol. Volume66, P. 10, Juill. 2014.

[2] I. G. M. Hamissou, K. E. K. Appiah, K. A. T. Sylvie, S. M. Ousmaila, B. Y. Casimir, Et Y. Kouassi Benjamin, « Valorization Of Cassava Peelings Into Biochar: Physical And Chemical Characterizations Of Biochar Prepared For Agricultural Purposes », *Sci. Afr.*, Vol. 20, P. E01737, Juill. 2023, Doi: 10.1016/J.Sciaf.2023.E01737.

[3] B. Glaser, « Prehistorically Modified Soils Of Central Amazonia: A Model For Sustainable Agriculture In The Twenty-First Century », *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, Vol. 362, Nº 1478, P. 187-196, Févr. 2007, Doi: 10.1098/Rstb.2006.1978.

[4] Costanza R. *Et Al.*, « La Valeur Des Services Écosystémiques Et Du Capital Naturel De La Planète », 1998, Consulté Le: 20 Mai 2022. [En Ligne]. Disponible Sur: Https://Elibrary.Ru/Item.Asp?Id=3205

[5] Jean Sibiri Zoundi, Innocent Butare, Jean Ndikumana, Et Kossi Adomefa, Éd., *Intégration Agriculture-Élevage: Alternative Pour Une Gestion Durable Des Ressources Naturelles Et Une Amélioration De L'économie Familiale En Afrique De l'Ouest Et Du Centre*. Ouagadougou : Nairobi : Dakar: INERA ; ILRI ; CORAF/WECARD, 2006.
[6] J. Rawat, J. Saxena, Et P. Sanwal, « Biochar: A Sustainable Approach For Improving Plant Growth And Soil Properties », In *Biochar - An Imperative Amendment For Soil And The Environment*, V. Abrol Et P. Sharma, Éd., Intechopen, 2019. Doi: 10.5772/Intechopen.82151.
[7] A. H. Lahori *Et Al.*, « Use Of Biochar As An Amendment For Remediation Of Heavy Metal-Contaminated Soils: Prospects And Challenges », *Pedosphere*, Vol. 27, Nº 6, P. 991-1014, Déc. 2017, Doi: 10.1016/S1002-0160(17)60490-9.
[8] M. M. Mounirou, « Effet Comparé De La Fertilisation À Base De Biochar, Engrais Organique Et Engrais Chimique Sur Les Éléments Minéraux Et La Production De L'oignon (Allium Cepa L.) », *Eur. Sci. J. ESJ*, Vol. 18, Nº 24, P. 47, Juill. 2022, Doi: 10.19044/Esj.2022.V18n24p47.
[9] A. Abderahim, « Réduction De La Mycotoxicité Dans L'agriculture Malienne À Partir De L'utilisation De Biochar Obtenu Des Sous-Produits De La Filière Cajou », THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR, UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER, MONTPELLIER, 2019.
[10] A. G. Alghamdi, A. Alkhasha, Et H. M. Ibrahim, « Effect Of Biochar Particle Size On Water Retention And Availability In A Sandy Loam Soil », *J. Saudi Chem. Soc.*, Vol. 24, Nº 12, P. 1042-1050, Déc. 2020, Doi: 10.1016/J.Jscs.2020.11.003.
[11] D. Cissé, « Effets Des Amendements À Base De Biochar Sur Les Paramètres Agro-Pédologiques Dans Une Rotation Coton-Maïs À L'ouest Du Burkina Faso », *Effects Of Biochar Based Amendments On Agro-Pedological Parameters In A Cotton-Maize Rotation Cropping In Western Burkina Faso*, Janv. 2022, Consulté Le: 18 Juillet 2022. [En Ligne]. Disponible Sur: Https://Orbi.Uliege.Be/Handle/2268/266942
[12] S. Fatima *Et Al.*, « Higher Biochar Rate Strongly Reduced Decomposition Of Soil Organic Matter To Enhance C And N Sequestration In Nutrient-Poor Alkaline Calcareous Soil », *J. Soils Sediments*, Vol. 21, Nº 1, P. 148-162, Janv. 2021, Doi: 10.1007/S11368-020-02753-6.
[13] Héla Selmi, « Effet De L'ajout De Biochar Sur La Symbiose Tripartite Ensifer Meliloti-Rhizophagus Irregularis-Luzerne (Medicago Sativa L.), Sur La Production D'inocula Bactériens Et Envers La Lutte Aux Agents Pathogènes ». 2016.
[14] D. Houben, B. Hardy, M.-P. Faucon, Et J.-T. Cornelis, « Effet Du Biochar Sur La Biodisponibilité Du Phosphore Dans Un Sol Limoneux Acide », *Biotechnol Agron Soc Env.*, P. 10, 2017.
[15] D. Kanouo Et B. Merlain, « Production Et Utilisation Du Biochar Pour L'amendement Des Sols Rouges Lessivés Tropicaux », 2017, Consulté Le: 1 Mars 2021. [En Ligne]. Disponible Sur: Https://Corpus.Ulaval.Ca/Jspui/Handle/20.500.11794/28120
[16] M. N. Khan *Et Al.*, « Mitigation Of Greenhouse Gas Emissions From A Red Acidic Soil By Using Magnesium-Modified Wheat Straw Biochar », *Environ. Res.*, Vol. 203, P. 111879, Janv. 2022, Doi: 10.1016/J.Envres.2021.111879.
[17] L.-L. Sara, « Effet De L'amendement En Biochar Des Sols Biologiques Pour Une Culture De Tomates Sous Serre : Rétention En Nutriments, Activité Biologique Et Régie De Fertilisation ». 2015.
[18] L. O. A. Sévérin, « PRODUCTION DE BIOCHAR A PARTIR DE LA BALLE DE RIZ : DE L'ETUDE DE LA RESSOURCE A LA VALORISATION DU PRODUIT », P. 50, Sept. 2011.
[19] P. S. Sathe, R. V. Adivarekar, Et A. B. Pandit, « Valorization Of Peanut Shell Biochar For Soil Amendment », *J. Plant Nutr.*, Vol. 45, Nº 4, P. 503-521, Févr. 2022, Doi: 10.1080/01904167.2021.1963771.
[20] S. I. Hawash, J. Y. Farah, Et G. El-Diwani, « Pyrolysis Of Agriculture Wastes For Bio-Oil And Char Production », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 124, P. 369-372, Mars 2017, Doi: 10.1016/J.Jaap.2016.12.021.
[21] D. Woolf, J. E. Amonette, F. A. Street-Perrott, J. Lehmann, Et S. Joseph, « Sustainable Biochar To Mitigate Global Climate Change », *Nat. Commun.*, Vol. 1, Nº 1, Art. Nº 1, Août 2010, Doi: 10.1038/Ncomms1053.
[22] K. Horo, « Potabilisation Des Eaux De Lac Pour L'alimentation Des Ménages En Milieu Rural : Cas De Dougba », P. 211, Juill. 2021.
[23] H. Khouloud, « Etude De La Pyrolyse De Matériaux Biosourcés Chimiquement Modifiés : Caractérisation Des Biochars Et Application Agronomique », Theses En Cotutelle, L'universite De Haute Alsace Et L'institut National Agronomique De Tunisie, 2020.
[24] Y. Hafeez, S. Iqbal, K. Jabeen, S. Shahzad, S. Jahan, Et F. Rasul, « Effect Of Biochar Application On Seed Germination And Seedling Growth Of Glycine Max (L.) Merr. Under Drought Stress. », *Pak. J. Bot.*, Vol. 49, Nº S1, P. 7-13, 2017.
[25] Kalyani K, Sailaja V, Et Surendrababu P, « RESIDUAL AND CUMULATIVE EFFECT OF ORGANICS AND INORGANIC P ON SOYBEAN (Glycine Max L) ONION (Allium Cepa L) PRODUCTION SYSTEM IN A HIGH P ALFISOL », *Int. J. Agric. Sci.*, Vol. 8, Nº Issue 62, 2016, P.3515-3518., P. 4, Déc. 2016.
[26] S. Kizito, H. Luo, J. Lu, H. Bah, R. Dong, Et S. Wu, « Role Of Nutrient-Enriched Biochar As A Soil Amendment During Maize Growth: Exploring Practical Alternatives To Recycle Agricultural Residuals And To Reduce Chemical Fertilizer Demand », *Sustainability*, Vol. 11, Nº 11, Art. Nº 11, Janv. 2019, Doi: 10.3390/Su11113211.
[54] S. Schimmelpfennig Et B. Glaser, « One Step Forward Toward Characterization: Some Important Material Properties To Distinguish Biochars », *J. Environ. Qual.*, Vol. 41, Nº 4, P. 1001-1013, Juill. 2012, Doi: 10.2134/Jeq2011.0146.

Qualité de l'huile de palme rouge artisanale produite dans le département d'Alépé, Sud Est de la Côte d'Ivoire

Niamketchi Gilles Léonce [1*], Konan Jean Noël [1], Yeo Mohamed Anderson [2], Gouai Armand [1]

[1] *La Me Research Station for Palm Oil, National Centre for Agronomic Research (CNRA), 01 P.O. Box 1740, Abidjan 01, Côte d'Ivoire.*
[2] *Department of Agronomy and Forestry, Training and Research Unit of Agronomic, Forest and Environnemental Engineering, Man Polytechnic University, P.O. Box 20, Man, Côte d'Ivoire.*
Mail auteur correspondant: nbgleo@gmail.com

Résumé :
L'huile de palme est la principale huile végétale la plus consommée en Côte d'Ivoire. Si dans la production industrielle, l'huile de palme rouge présente une meilleure qualité alimentaire, ce n'est pas le cas du secteur informel. En effet, ce secteur, fournissant 20% de l'huile de palme brute, utilise des méthodes de transformation artisanales réduisant souvent la qualité de l'huile [2]. L'objectif de cette étude est d'évaluer la qualité de l'huile de palme produite du département d'Alépé dans le sud-est de la Côte d'Ivoire. Quatre vingt-dix échantillons ont été collectés auprès des femmes productrices d'huile de palme brute du département d'Alépé. Les paramètres des huiles ont mesurés selon les méthodes standards de l'AOAC. Les résultats ont révélé que tous les échantillons d'huile présentaient des valeurs élevées en humidité (0,29 - 0,35%), en impuretés (0,54 - 0,67%), en acides gras libres (10,70 - 17,27%) comparativement aux normes du Codex Alimentarius. Les valeurs des indices d'iode, de saponification et de peroxyde enregistrées étaient dans les normes stipulées, à l'exception d'une localité. De tout ce qui précède, la qualité de l'huile de rouge pourrait être attribuée aux méthodes de transformation choisies par ces petites exploitations.
Mots clés : Huile de palme, physico-chimie, Sud-Est, Côte d'Ivoire.

Quality assessment of crude palm oil from smallholders in Alépé department, Southeast Côte d Ivoire

Abstract:
Palm oil is the main vegetable oil consumed in Côte d'Ivoire. While in industrial production, red palm oil has a better food quality, this is not the case in the informal sector. Indeed, this sector, which supplies 20% of crude palm oil, uses artisanal processing methods that often reduce the quality of the oil. The objective of this study was to assess the quality of palm oil produced in the department of Alépé in south-eastern Côte d'Ivoire. Ninety samples were collected from women producing crude palm oil in the department of Alépé. The parameters of the oils were measured according to AOAC standard methods. The results revealed that all palm oil samples had high values of moisture (0.29 - 0.35%), impurities (0.54 - 0.67%), free fatty acids (10.70 - 17.27%) compared to Codex Alimentarius standards. The iodine, saponification and peroxide values recorded were within the stipulated standards, except for one location. From the above, the quality of the palm oil could be attributed to the processing methods chosen by these smallholder farms.
Keywords: Crude Palm Oil, Chemical Properties, Southeast Côte d Ivoire.

1. Introduction

Palm oil is the world's largest source of edible oil, accounting for 75.45 million tons or 36% of global edible oil and fat production [1]. Palm oil is a product extracted from fleshy mesocarp of the palm fruit (**Elaeis guineensis**). It contains 50% saturated fatty acids, 40% unsaturated fatty acids and 10% polyunsaturated fatty acids [2]. It is also a rich source of phytonutrients such as tocotrienols, tocopherols, carotenoids, phytosterols, squalene, and coenzyme Q10, all of them exhibit nutritional properties and contribute to increasing oxidative stability [3]. In Côte d'Ivoire, similar to Nigeria [4] and Cameroon [5], palm oil meets 80-90% of total edible oil needs and the oil is extracted by different methods. Oil production is an important support of home agriculture [6]. Palm fruit oil processing in Côte d'Ivoire is ensured by two main sectors: industrial and informal (smallholders). Farms of industrial sector, which provides about 80% of total palm oil, are near the oil-producing companies. Bunches are harvested when fruits are at optimum ripeness which is handled, bruised carefully, and directly processed and sterilized with pressurized steam. The palm oil obtained does not degrade easily and has better grade. Small farm sector, provides 20% of total palm oil, but bunches are treated several days after harvesting [7]. Small producers predominantly women use artisanal processing methods throughout squizing and others small scale equipment namely mortar and pestle [8]. This practice may reduce the quality of extracted palm

oil. However, this sector largely supplies rural and urban markets consumers, in a product considered specific (which does not provide local agribusiness) and still appreciated by consumers [9]. Therefore, the need of assessing the quality of palm oil from this sector is of great importance as most people utilize the palm oil direct without any further purification. There is also limited information available about the quality of palm oil produce by small-scale extraction units in Côte d'Ivoire. The aim of this research was to assess the chemical quality of crude palm oil produced by smallholders and small-scale, artisanal producers of Alépé department in the Southeast of Côte d'Ivoire.

2. Materials and methods

2.1 palm oil samples collection

A non-probability sampling method known as a "snowball" was used to collect crude palm oil (CPO) samples in six localities of Alépé department (Mé region) (latitude 5°30' North and longitude 3°40 'West) in the Southeast of Côte d'Ivoire, 60 km from Abidjan [10]. These localities were Alépé, Grand Alépé, Montézo, Ahoutoué, Lamé and Aghein. In each locality, meetings were organized with the smallholders to present the study. Then, three samples were collected in 100 mL tinted bottle from each woman producer in triplicate. Crude palm oil samples were then taken to the laboratory and kept at 30°C for analysis. A total of 90 samples were collected from February to March 2020.

2.2 Chemical analysis

Moisture (MC) and impurities content (IC), free fatty acid (FFA), iodine value (IV) and deterioration of bleachability index (DOBI) were carried out using a MPA BRUKER OPTICS GBMH Near Infrared Spectrometer (NIRS) equipped with OPUSLAB software, 2015 [11]. Thereby, 1 mL of oil placed in a 8 mm cuvette was preheated on a hot plate at 50 °C for 15 min before analyzing. Saponification value (SV) was performed by titrimetric method according to Association of Official Analytical Chemists protocol [12].

2.3 Oxidative indexes and total carotenoids content analysis

French standards NF T 60-220 [13] and NF EN ISO 6885 [14] were used to determine the peroxide (PV) and para-anisidine (*p*-AV) values by titration respectively. Equation of total oxidation value (TOTOX) = 2PV + *p*-AV was used to calculate Totox value [15]. Total carotenoids content (TC) was determined using MPOB test methods p2.6 [16]. All chemicals and solvents used were of analytical grade purchased from Merck, Germany. The results are the mean values obtained from each test repeated three times.

2.4 Statistical Analysis

Data were statistically performed using SPSS software (version 20.0). It consists in analysis of variance. Means derived from parameters were compared with the Tukey High Significant Difference test at 5% significance level. Correlations between parameters were also assessed according to Pearson index.

3. Results and discussion

3.1 Chemical properties of palm oil

Table 1 summarizes the chemical properties of oil sampled in the selected localities. Regarding the moisture content of palm oil samples, results show any significant differences ($p>0.05$) with the six localities and all palm oil samples have slightly higher values (from 0.29 to 0.35%) than the recommended value of 0.25% for moisture in oils and fats [17]. The impurity content of palm oil vary significantly ($p<0.05$) from 0.54% to 0.67%. The localities of Grand Alépé, Ahoutoué and Aghein recorded the highest percentage with values of 0.66% and 0.67% respectively, whereas Montézo and Alépé recorded the least percentage of impurity (0.54% and 0.56%). However, impurities content from all localities have greater values than the reference which is 0.05% [17]. The free fatty acid percentage (FFA) obtained ranges significantly ($p<0.05$) from 10.70 ± 1.05 to 17.27 ± 1.50%. These values were all above specification, with Aghein locality recording the highest amounts, which is about three times the recommended value. Concerning iodine value, results showed that palm oil samples from the different localities fall within the recommended standards with values between 50.90 ± 1.21 and 58.08 ± 4.63 g I_2/100 g. The highest value was recorded by Aghein locality. In terms of saponification values, palm oil sampled from Aghein locality recorded the highest (217 ± 14.73 mg KOH/g) value, which was significantly ($p<0.05$) different from all other localities.

Table 1. Chemical characteristics of palm oils sampled from Alépé department

	Moisture content (%)	Impurities content (%)	Free fatty acid (%)	Iodine value (g I_2/100 g)	Saponification value (mg KOH/g)
Alépé	*0.31* ± 0.04^{a}	*0.56* ± 0.05^{a}	*11.56* ± 3.02^{ab}	*53.46* ± 1.46^{abc}	*195.60* ± 14.40^{a}
Grand Alépé	*0.29* ± 0.05^{a}	*0.66* ± 0.04^{b}	*14.50* ± 3.66^{abc}	*51.58* ± 2.24^{ab}	*193.72* ± 4.31^{a}
Montézo	*0.31* ± 0.02^{a}	*0.54* ± 0.03^{a}	*10.70* ± 1.05^{a}	*53.08* ± 0.09^{abc}	*192.61* ± 3.68^{a}
Ahoutoué	*0.29* ± 0.05^{a}	*0.67* ± 0.06^{b}	*14.90* ± 1.21^{bc}	*50.90* ± 1.21^{a}	*195* ± 10.75^{a}
Lamé	*0.36* ± 0.06^{a}	*0.61* ± 0.05^{ab}	*14.04* ± 4.18^{abc}	*54.31* ± 0.51^{bc}	*188* ± 2.21^{a}
Aghein	*0.35* ± 0.01^{a}	*0.67* ± 0.07^{b}	*17.27* ± 1.50^{c}	*58.08* ± 4.63^{c}	*217* ± 14.73^{b}
C.V%	*17.30*	*12.05*	*24.62*	*5.03*	*6.71*
Recommended standards	*0.25*	0.05	*5*	*50.0-55.0*	190-209

Values followed by the same letters in the same column are not significantly different at p ≤ 0.05.

3.2 Lipid oxidation, DOBI and total carotenoids content

Table 2 portrays the results of the range of oxidation properties assessed by the determination of peroxide (PV), para-anisidine (p-AV), total oxidative (totox) value, deterioration of bleachability index (DOBI) and total carotenoids content (TC) of palm oil sampled as well. Results showed an important variability for each of five parameters assessed, with coefficients variation of 71, 51, 43, 35 and 34% for PV, p-AV, Totox, DOBI and total carotenoids content, respectively. This variability was observed on samples collected from the small women producers. PV of palm oil samples from Montézo (17.65 ± 1.38 mEq/kg) were significantly ($p<0.05$) higher than all other localities which revealed values below the 15 mEq/kg maximal limit for cold pressed and virgin oils [17]. The p-AV in the CPO were different among the various localities ($P<0.05$) between 2.61 ± 0.30 and 11.20 ± 1.57, except Aghein locality which recorded highest value of 15.86 ± 1.18. Concerning totox value, results showed that palm oil sampled from Montézo locality showed the highest value (41.39 ± 2.70) followed by Grand Alépé (30.16 ± 1.66). The other localities have values between 11.38 ± 3.22 and 21.34 ± 1.21. About DOBI, values obtained were between 0.83 ± 0.03 and 1.61 ± 0.15. From results, all samples presented low values below the recommended limit. Accepted value DOBI for CPO is between 3 and 3.2 [18]. Carotenoids values of palm oil samples were between 318 ± 87.71 and 616 ± 59.36 mg/kg and were found to be lower than the recommended standard except for values from localities of Ahoutoué and Alépé.

Table 2. Oxidative indexes, DOBI and Carotenoids content of palm oils samples from Alépé department

Localities	Peroxide value (mEq/kg)	Para-anisidine value	Totox value	DOBI	Carotenoids (mg/kg)
Alépé	8.58 ± 0.32^{c}	2.61 ± 0.30^{a}	19.57 ± 0.86^{bc}	1.50 ± 0.29^{c}	567 ± 12.66^{c}
Grand Alépé	9.34 ± 1.26^{c}	11.20 ± 1.57^{c}	30.16 ± 1.66^{d}	1.05 ± 0.37^{ab}	401 ± 14.46^{ab}
Montézo	17.65 ± 1.38^{d}	6.40 ± 0.98^{b}	41.39 ± 2.70^{e}	0.85 ± 0.07^{a}	327 ± 28.53^{a}
Ahoutoué	1.86 ± 1.42^{a}	7.40 ± 0.73^{b}	11.38 ± 3.22^{a}	1.61 ± 0.15^{c}	616 ± 59.36^{c}
Lamé	5.38 ± 1.15^{b}	6.58 ± 1.10^{b}	17.56 ± 1.88^{b}	1.30 ± 0.43^{bc}	496 ± 65.15^{bc}
Aghein	2.80 ± 0.83^{a}	15.86 ± 1.18^{d}	21.34 ± 1.21^{c}	0.83 ± 0.03^{a}	318 ± 87.71^{a}
C.V%	71.21	51.31	42.84	35.40	34.35
Recommended standards	15			3.0 - 3.24	500 – 1000

Values followed by the same letters in the same column are not significantly different at $p \leq 0.05$.

3.3 Correlations between palm oil parameters

Pearson indexes (r) indicate positive and negative significant correlations between the 10 parameters assessed for palm oil sampled. Thus, FFA, MC, IC, PV, *p*-AV and Totox were closely correlated, r varying from 0.50 to 0.96. Also, DOBI and TC changed tightly (r = 0.89). The SV was directly

correlated with the *p*-AV (r = 0.53). Positive significant correlations were observed between Totox and PV (r = 0.92) and between PV and DOBI (r = 0.55). On the other hand, FFA and DOBI were reversely correlated (r = -0.92). Inverse correlation was also between IC and TC with r value about -0.84 (Table 3).

Table 3. Statistically significant Pearson's correlations between chemical parameters of palm oils samples

Parameter	FFA	IV	MC	DOBI	IC	SV	PV	*p*-AV	Totox	TC
FFA	1									
IV	0.1	1								
MC	0.56**	0.46*	1							
DOBI	-0.82**	0.14	-0.23	1						
IC	0.70**	-0.22	0.01	-0.84**	1					
SV	0.27*	0.28*	0.23	-0.13	-0.06	1				
PV	0.51**	-0.09	-0.16	0.55**	-0.53**	-0.26	1			
***p*-AV**	0.53**	0.20	0.22	-0.51**	0.47*	0.53**	-0.36*	1		
Totox	0.61**	-0.01	-0.08	0.37*	-0.37*	-0.05	0.92**	0.04	1	
TC	-0.82**	0.14	-0.23	0,89**	-0.84**	-0.13	0.55**	-0.51**	0.37	1

** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ are indicated statistically significant. FFA, free fatty acid, IV, iodine value, MC, moisture content, DOBI, deterioration of bleachability index, IC, impurity content, SV, saponification value, peroxide value, PV, para-anisidine, *p*-AV, total oxidation, Totox, TC, total carotenoids content.

Discussion

This study covering the department of Alépé, one of the main palm oil areas in Côte d'Ivoire, helped highlight the quality of traditional oil palm produce by smallholders who are predominantly women. The data of palm oil sampled from smallholders in the six localities of Alépé department revealed that the moisture content was slightly higher than the recommended value. It may be explained by inadequate processing of CPO to evaporate moisture, which is characteristic of smallholder producers. Moisture content of small-scale processing of palm oil makes oil unstable and prone to microbial attack [19]. Similar trends were observed by [20] who reported moisture value between 0.26% and 0.86% from different local oil palm processing factories in Imo state, Nigeria. The relatively high impurity value observed in this study may be influenced by the methods of oil palm extraction and the poor hygienic processing condition of the smallholder [21]. High impurity levels have been determined in crude palm oil produced by smallholder processors in rivers state, Nigeria with values between 5.40 and 12.52 [8]. [21] reported Impurity levels of locally processed palm oil in the order of 0.11%, 0.05 – 0.31% and 0.01% for traditionally processed, semi-mechanically and industrially processed respectively. The free fatty acid is the most important criterion for determining the quality of edible oil, for consumption as well as for export and the oil price is dictated by FFA content [22]. The FFA content must not exceed 5% as oleic acid or palmitic acid according to [17] and [23], respectively. Anyway the free fatty acid of palm oil sampled is high and this could be attributed to how palm oil is generally extracted by smallholder producers [24]. The length of time between harvesting of fruits and production coupled with the use of inappropriate equipment and inadequate processing time compromise the quality of CPO [25]. During this process, the fruits are more likely to get contaminated with microorganisms which may promote deterioration of oil and therefore enhance activities of endogenous lipase [26]. Results of this study agree with those of [2]. These authors determined values between 6.77 and 13.49% on crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. Regarding the fluidity of palm oil sampled, iodine value in the present study was much higher than results obtained in a study on palm oil samples from seven regions in Ghana which recorded values between 43.50 and 46.92 g I_2/100 g [22]. The saponification value is an indication of molecular weights of triglycerides of the oils. SV of this study was quite close to artisanal crude palm oil collected in the districts of Lagunes, Sassandra-Marahoué, Bas-Sassandra and Montagnes of Côte d'Ivoire [10]. The SV is also similar the maximum values recorded for palm oil samples in the China,

Nigeria and Ghana studies [22], [27], [28] with value ranging between 195.76 - 207.22 mg KOH/g. These values indicate that the palm oils sampled are suitable for soap making.

The peroxide value, *p*-anisidine value and totox value are the most commonly used tests for oxidative status of oil. Apart from Montézo locality, none of the samples exceeded the upper limit of PV rate (15.0 mEq/kg oil) established by the Codex Alimentarius. [21] reported also a lower PV (2.07 mEq/kg oil) for traditionally oil palm processing methods in Cameroon when compare to that obtained in the present study. Secondary oxidation products, determined through *p*-AV recorded during the study (2.61 ± 0.30 - 15.86 ± 1.18) was quite higher than those reported in palm oil obtained after direct extraction of palm fruits (0.52 to 48.44 ± 0.20) [29]. Totox value provides a measure of both primary and secondary oxidation products. Values recorded in this study were lower than those of vegetable oils reported in the literature and indicates high primary and secondary oxidative stability [30]. Oxidation of fatty acids generates a sequence of breakdown products, starting with primary oxidation products (peroxide value, dienes, free fatty acids) then secondary products (carbonyls, aldehydes, trienes and alcohols) and then tertiary products that impart off-flavours and limit shelf-life and storage stability of oil and fats [31]. PV, p-AV and Totox were positively correlated to FFA content, as indicated by significant Pearson correlation coefficients of 0.51, 0.53 and 0.61, respectively. This result showed the pro-oxidative effect of FFA produced during palm fruit postharvest treatments on oxidation levels in crude palm oils produced in artisanal, small-scale workshops *[29]*.

Deterioration of bleachability index is basically the ratio of the carotene content to the content of secondary oxidation products. DOBI value higher than 3.3, indicates an excellent CPO grade, whereas values from 3-3.2 indicate good CPO [18]. It also indicates how easy it is to refine crude palm oil. DOBI values found in this study translate into the lower carotenoid rate. Indeed, compared to the standard, carotenoids values were significantly lower. These results were within results of [32] and [33], who demonstrated that traditional extraction oils retained more β-carotene than mechanically processed oils. During processing techniques employed by the smallholders in Alépé department, palm fruits are exposed to sunlight and long sterilized after harvest, resulting in prolonged heating of the crude oil and greater fluctuations in impurity levels. Under these conditions, carotenoid oxidation may be more pronounced [2].

4. Conclusion

Finally it emerges from the analysis that the levels of moisture content, impurity level, FFA, DOBI and carotenoids content in the samples produced were not within international quality standards. However, process improvements must be made by these smallholders to increase quality of palm oil to makes it fit for consumption, export and other downstream applications such as fractionation and bleaching production.

5. Bibliographies

[1] USDA, United States Department of Agriculture, Oilseeds: World markets and trade (2020). Available at: http://apps.fas.usda.gov.oil, visited on july 16, 2021.

[2] D. T. De Almeida, et al., A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. Grasasy Aceites, 64(4) (2013) 387-394.

[3] C-H.Tan, et al., Changes in oxidation indices and minor components of low free fatty acid and freshly extracted crude palm oils under two different storage conditions. J Food Sci Technol 54(7) (2017) 1757-1764. DOI 10.1007/s13197-017-2569-9

[4] K. Nwosu-Obieogu, F. Aguele, L. Chiemenem, Analysis on the physicochemical properties of palm oil within Isialangwa local government area of Abia State, Nigeria. Inter. J. Bioorg. Chem., 2(4) (2017) 159-162. Doi: 10.11648/j.ijbc.20170204.11

[5] D. Dongho, I. Gouado, L. M. Sameza, Some factors affecting quality of crude palm oil sold in Douala, Cameroon. Journal of Food Research 6(1) (2016) 50-58.

[6] G. L. Niamketchi, et al., Physicochemical analysis of palm kernel oil extracts from traditional varieties in the West Region of Côte d'Ivoire. Inter. J. Biochem. Res. Rev., 30(2) (2021) *24-31*

[7] E. Cheyns, F. Akindes, A. F. Aka, Palm oil sector in Côte d'Ivoire 3 years after privatization: state of an institutional recomposition process. Oléagineux, 7(2) (2000) 166-171. Http://dx.doi.org/10.1051/ocl.2000.0166

[8] E. Ohimain, S. Izah, A. Fawari, Quality Assessment of Crude Palm Oil Produced by Semi-Mechanized Processor in Bayelsa State, Nigeria. Disc. J. Agri. Food Sci., 1(11) (2013) 171-181.

[9] A. S. Ngangjoh, et al., Spoilage and microbial quality of crude palm oil from the North-west region of Cameroon. African J. Food Sci., 14(9) (2020) 304-312. DOI: 10.5897/AJFS2020.1993
[10] D. V. N'Goran, et al., Indication géographique de l'huile de palme de "Man'' (District Des Montagnes-Côte d'Ivoire) : une analyse comparative des propriétés physico-chimiques et profils en acides gras de quelques huiles de palme rouge artisanales ivoiriennes. Eur. Sci. J. 13 (2017) 373-385. Doi: 10.19044/esj.2017.v13n18p373
[11] O. S. Jolayemi; M. A. Ajatta and A. A. Adegeye, Geographical discrimination of palm oils (*Elaeis guineensis*) using quality characteristics and UV-visible spectroscopy. Food Sci Nutr., 6 (2018) 773-778
[12] AOAC Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., The Association :Arlington, VA, 1990 Vol. IISec.985.29.
[13] Afnor, Determination of peroxide index. In: afnor, ed. Collection of French standards of Fats, Oilseeds, Oilseeds Derivatives, 2nd ed. Paris (France). (1981) 126-128.
[14] ISO, Animal and vegetable fats and oils. Determination of anisidine value. International Standard ISO 6885 (2006) 7 p.
[15] C. J. O'Connor, S. N. Lal, L. Eyres, Handbook of Australasian edible oils. Oils and Fats Specialist Group of NZIC, Auckland (2007).
[16] MPOB, In: PORIM Test Methods. 1 (2005), PORIM (ed). Palm Oil Research Institute of Malaysia
[17] Codex Alimentarius Commission FAO/WHO food standards, Standard for named vegetable oils CODEX-STAN 210, Ed. FAO/WHO (2019).
[18] M. Basyuni, et al., Characteristics of fresh fruit bunch yield and the physicochemical qualities of palm oil during storage in North Sumatra, Indonesia. Indones. J. Chem., 17 (2) (2017) 182 - 190. DOI: 10.22146/ijc.24910
[19] S. M. Tagoe, M. J. Dickinson, M. M. Apetorgbor, Factors influencing quality of palm oil produced at the cottage industry level in Ghana. *Inter. Food Res. J.,* 19(1) (2012) 271-278.
[20] E. C. Enyoh, C. E. Enyoh and C. E. Amaobi, Quality assessment of palm oil from different palm oil local factories in Imo State, Nigeria. World Scientific News 88(2) (2017) 152-167
[21] E.G. Ngando, et al., Assessment of the quality of crude palm oil from small holders in Cameroon. J. Stored Prod Postharv Res., 2(3) (2011) 52-58.
[22] R. MacArthur, E. Teye, S. Darkwa, Quality and safety evaluation of important parameters in palm oil from major cities in Ghana. Scientific African, 13 (2021) 1-12. Doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00860
[23] PORAM - Palm Oil Refiners Association of Malaysia. Standard Specifications for Crude Palm Oil (2021). Available at: http:// www.poram.org.my/database/contract/specifications.htm. visited on july 16, 2021.
[24] K. Poku. Small-scale palm oil processing in Africa. (2002) Roma, I: FAO Agricultural Services Bulletin.
[25] B. C. Likeng-Li-Ngue, et al., A review of main factors affecting palm oil acidity within the smallholder oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) sector in Cameroon. *Afr. J. Food Sci*. 11 (9) (2017) 296-301. Doi:10.5897/AJFS2017.1611.
[26] H. Domonhedo, et al., Reduction of acidity in mature oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) fruits: Stakes and oil quality improvement. A review. Biotechnol Agron Soc Environ, 22 (2018) 54-66.
[27] R. Li, et al., Chemical composition of Chinese palm fruit and chemical properties of the oil extracts. Afr. J. Biotechnol. 11(39) (2012) 9377-9382.
[28] P. O. Agbaire, Quality assessment of palm oil sold in some major markets in Delta State, Southern Nigeria. Afr. J. Food Sc. Techno 3(9) (2012) 223-226.
[29] D. Nanda, et al., Impact of post-harvest storage and freezing of palm fruits on the extraction yield and quality of African crude palm oil extracted in the laboratory. OCL, 27(52) (2020) 1-12. Doi.org/10.1051/ocl/2020046
[30] V. Y. Ixtaina, S. M. Nolasco and M. C. Tomas, Oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) seed oil: effect of antioxidants and storage conditions. J. Amer. Oil Chem. Soc., 89(6) (2012) 1077–1090.
[31] H. J. Clarke, et al., Correlating volatile lipid oxidation compounds with consumer sensory data in dairy based powders during storage. Antioxidants 9 (338) (2020) 1-21. Doi: 10.3390/antiox9040338.
[32] F. Akinola, et al., Physico-chemical properties of palm oil from different palm oil local factories in Nigeria, J. Food Agric. Environ. 8 (3&4) (2010) 264–269.
[33] C. E. Enyoh, et al., A review on the quality of palm oil (*Elaeis guineensis*) produced locally in Imo State, Nigeria. Sust. Food Product. 4 (2018) 40-50.

Contamination microbienne des poudres de gombo vendues sur les marchés de la ville de Yamoussoukro

KOUAME Kan Benjamin[1], KOFFI Kouakou Levi Moïse[1*]

[1]*Laboratoire d'Agro-valorisation, UFR Agroforesterie, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire.*
[*]*Courriel de l'auteur correspondant: levidicklane@gmail.com*

Résumé

Contexte : Le gombo est l'un des légume-fruits les plus consommés par les ivoiriens soit à l'état frais ou en poudre. Cependant, par manque d'encadrement, les poudres de gombo sont vendues dans des conditions qui laissent souvent à désirer.
Objectifs : Cette étude vise à évaluer le niveau de contamination des poudres de gombo vendues sur les marchés publics.
Méthodologie : La méthode expérimentale repose sur une enquête au sein des marchés de la ville de Yamoussoukro afin de décrire les conditions de ventes. Des échantillons de poudres de gombo vendues sur ces marchés ont été analysées.
Résultats acquis : L'enquête a montré que, la plupart des commerçantes vendent leur produit au-delà de 10 jours. De plus, les poudres de gombo sont vendues dans des récipients en plastique, non couvertes. En outre, les analyses révèlent l'absence de *Salmonella spp.* mais la présence de levures, moisissures, *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* dont les charges varient d'un marché à un autre. Toutefois, l'ensemble des poudres de gombo analysées présentent une qualité microbiologique insatisfaisante.
Conclusion et perspectives : Pour éviter tout risque sanitaire, les commerçantes doivent être encadrées, organisées et sensibilisées sur les bonnes pratiques d'hygiène.
Mots clés : qualité sanitaire ; hygiène ; poudre de gombo.

Microbial contamination of okra powders sold in markets in the city of Yamoussoukro

Summary

Background: Okra is one of the most consumed fruit vegetables by Ivorians either fresh or powdered. However, due to a lack of supervision, okra powders are sold under conditions that often leave something to be desired.
Objectives: This study aims to assess the level of contamination of okra powders sold in public markets.
Methodology: The experimental method is based on a survey within the markets of the city of Yamoussoukro in order to describe the conditions of sale. Samples of okra powders sold in these markets were analyzed.
Acquired Results: The survey showed that, most marketers sell their product beyond 10 days. Additionally, okra powders are sold in plastic containers, uncovered. In addition, the analyzes reveal the absence of *Salmonella spp*. but the presence of yeasts, molds, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* whose loads varying from one market to another. However, all the okra powders analyzed present an unsatisfactory microbiological quality.
Conclusion and outlook: To avoid any health risk, traders must be supervised, organized and made aware of good hygiene practices.
Keywords: sanitary quality; hygiene ; okra powder.

1. Introduction

Le gombo est une plante tropicale à fleurs, de la famille des malvacées, caractérisé par une diversité de la forme et de la couleur des fruits et des tiges [1]. Cette plante légumière est cultivée dans la plupart des pays des régions tropicales, subtropicales et méditerranéennes d'Afrique, d'Amérique et d'Asie.
Sur le plan nutritionnel, le gombo contient de nombreux éléments nutritifs (calcium, fer, protéines, vitamines A et C, phosphore, potassium et magnésium) qui sont des compléments alimentaires [2]. Riche en fibres, le gombo est un allié de la digestion et a également un effet laxatif atténué par les propriétés antispasmodiques. Il est prescrit après avis médical et peut être contre-indiqué dans certains cas [3].
Le gombo se cultive partout en Côte d'Ivoire avec une production annuelle d'environ 193 000 tonnes [4]. Cependant, en période de disponibilité, la production de gombo excède la capacité d'absorption des populations. C'est pourquoi, l'excédent de la production est séché au soleil afin d'éviter le gaspillage et le manque à gagner pour les paysans. En effet, dans les pays en développement dont le degré d'ensoleillement est élevé tout au long de l'année, le séchage au soleil est l'une des méthodes largement utilisées pour conserver les denrées alimentaires. Toutefois, celui-ci présente un problème important lié à un manque de contrôle des conditions hygiéniques [5]. De plus, lorsque le gombo séché est stocké dans des conditions d'humidité, de nombreux microbes, notamment des champignons, peuvent s'y

développer et sécréter des substances toxiques qui peuvent induire des risques pour la santé du consommateur [6].

En Côte d'Ivoire, des études sur la contamination microbienne des légumes secs, ont été menés. En effet, les mycotoxines et la contamination fongique des légumes secs ont été étudiées par certains auteurs. Ainsi, Youssef a mis en évidence la présence de moisissures et de leurs toxines dans des gombos séchés au soleil sur les marchés après 22 semaines de conservation [6]. De même, Hell *et al.* ont déterminé les moisissures et les aflatoxines dans les gombos séchés. Ils ont également montré que la charge en moisissures était très élevée [7].

Ingrédient de base de la sauce « djoumblé », la poudre de gombo fait partie des habitudes alimentaires des habitants de Yamoussoukro. L'évaluation de la qualité microbiologique des poudres de gombo vendues sur les marchés publics de Yamoussoukro s'avère donc nécessaire. D'ailleurs, peu de travaux ont porté sur la qualité hygiénique de ces poudres vendues sur les marchés [8]. Pourtant, ces poudres sont commercialisées dans des conditions qui laissent souvent à désirer. Le risque de prolifération des microorganismes pathogène, causes des intoxications alimentaires, peut être élevé. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude. Elle vise à évaluer la qualité microbiologique des poudres de gombo vendues sur les marchés locaux en vue de garantir leur innocuité. Les informations obtenues pourront être utilisées pour sensibiliser les producteurs en vue d'améliorer la qualité et la sécurité sanitaire des poudres de gombo produites dans la ville de Yamoussoukro, et voire dans tout le pays.

2. Matériel et méthodes

Matériel : Dans la ville de Yamoussoukro, deux variétés de gombo sont fréquemment consommées. Il s'agit de la variété Koto dite « gombo Dioula » dont la poudre est communément appelée « gbanmougou » et la variété Tomi dite « gombo Baoulé » dont la poudre est communément appelée « djoumgblé ». Cette étude a porté essentiellement sur la poudre de « djoumgblé », très prisée dans la ville (Figure 1).



Figure 1 : Poudre de gombo (djoumgblé)

Le matériel biologique est constitué de poudre (ou broyat) de gombo commercialisé sur les différents marchés publics (marché Héléis, marché Fondation, Grand Marché, marché Moh faithai).

Enquête sociologique : Une enquête a été réalisée durant la période d'Avril à Mai 2022, dans le but d'évaluer les conditions de vente des poudres de gombo dans la ville de Yamoussoukro. Elle s'est déroulée dans différents marchés de la ville à savoir les marchés de Héléis, Fondation, Habitat (grand marché) et Moh faithai. Après un inventaire des commerçantes de poudre de gombo, des questions de type semi-ouvert avec des propositions de réponses leur ont été posées. Ces questions ont porté sur l'identification de l'enquêté et les conditions de vente. Ensuite, une note sur une échelle de 1 à 5 était attribuée au commerçant après une appréciation visuelle des conditions hygiéniques de l'environnement commercial. 1 était considéré comme « environnement pas hygiénique », 2 était considéré comme « environnement peu acceptable », 3 était considéré comme « environnement acceptable », 4 était considéré comme « environnement sain » et 5 était considéré comme « environnement très sain ».

Echantillonnage : Cette opération a eu lieu après la phase d'enquête. Cinq (5) commerçantes par marché ont été sélectionnées en raison de l'importance de l'affluence de la clientèle pour l'échantillonnage. Soit au total vingt (20) commerçantes. Trois (3) échantillons ont été prélevés chez chaque commerçantes. Au total soixante (60) échantillons ont été prélevés durant cette période. Les échantillons ont été conditionnés dans des sachets Stomacher et transportés au laboratoire dans des glacières pour analyses.

Analyses microbiologique : Le dénombrement des levures et moisissures été réalisé sur gélose Sabouraud avec Chloramphemicol, selon la norme français NF/ISO 7953. Les *staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* ont été isolés et dénombrés respectivement sur la gélose Baird-Parker additionné de

jaune d'œuf au tellurite de potassium selon la norme française NF/ISO 6888 : 2004 et sur la gélose TBX, milieu sélectif destiné au dénombrement des *E. coli* dans les produits alimentaires (Biokar Diagnostics, France) selon la norme V 08-053. La recherche de *Salmonella spp*. a été faite par un pré-enrichissement en Eau Peptonée Tamponnée, (Merck, France), puis l'enrichissement dans le bouillon MOSSEL (Merck, France) et l'isolement sur la gélose Xylose-Lysine-Désoxycholate (XLD) (Biokar Diagnostics, France) selon la norme V 08-013.

Tous les tests ont été faits en duplicata. Les résultats ont été exprimés sous forme d'unité formant colonie par gramme (UFC/g).

Critère d'appréciation microbiologique : Les critères de la qualité microbiologique adoptés ont été tirés de la publication concernant la microbiologie alimentaire publiée par un journal français en 1998 comme indiqué dans le tableau I [9]. Les normes suivantes (m, M) ont été utilisées : « m » a été défini comme le niveau admissible de numération bactérienne et « M » comme le nombre maximal admissible par gramme de produit. Le nombre « n » d'unités d'échantillonnage est 5 et la tolérance « c » est 2. La qualité hygiénique du gombo séché est satisfaisante si la charge est inférieure ou égale à m. elle est acceptable si la charge est comprise entre m et M pour 2 unités d'échantillonnage. Elle est insatisfaisante si la charge est supérieure à M ou s'il y a présence dans 25 g de *Salmonella spp*. (Tableau I).

Tableau I : Critères microbilogiques des légumes secs [9].

Microorganismes	**M**	**M**
Salmonella spp	Absence dans 25 g	
Staphylococcus aureus	10^1 UFC/g	10^2 UFC/g
E.Coli	10^1 UFC/g	10^2 UFC/g
Levures et moisissures	10^3UFC/g	10^4 UFC/g

m = critère ; M = Seuil maximum

Analyses Statistiques : Les données recueillies ont été analysées en utilisant une analyse de variance (ANOVA) à un facteur au seuil de signification fixé à p = 0,05. Cette analyse a été réalisée à l'aide du logiciel STATISTICA 7.1.

3. Résultats et discussion

3.1. Enquête sociologique

Cent vingt (120) commerçants ont été recensés au cours de cette enquête. Le tableau II indique que tous les commerçants (100 %) étaient de sexe féminin. Cette activité était pratiquée à 56 % par les autochtones représentés par le peuple Baoulé. Parmi les répondants, 52 % étaient non scolarisés ; 40 % de niveau primaire et 8 % ont attesté avoir un niveau secondaire (Tableau II).

Les commerçantes investiguées avaient pour la majorité peu de notions en matière de bonnes pratiques d'hygiène. Les poudres de gombo étaient conditionnées dans des sachets ou cuvettes plastiques et non couverts pour la plupart (Figure 2).

L'enquête a révélé que le stock de poudre de gombo était, pour la plupart des commerçantes, écoulé en moins de 10 jours. Par contre, pour certaines d'entre elles celui-ci pouvait aller au-delà, voire 30 jours avant d'être écoulé (Figure 3).

Tableau II: Caractéristiques sociodémographiques des commerçantes de poudre de gombo

Caractéristiques	**Fréquence**	**Pourcentage (%)**
Sexe		
Masculin	0	0
Féminin	120	100
Ages (années)		
18 – 30	15	12,5
31 – 40	66	55
> 40	39	32,5
Niveau d'instruction		
Non scolarisé	62	52
Primaire	48	40
Secondaire	10	8
Groupes ethniques		
Autochtones	67	56
Allochtones	43	36
Allogènes	10	8

Sur l'ensemble des marchés prospectés, les poudres de gombo étaient vendues dans un environnement dont les conditions d'hygiènes étaient en majorité acceptable particulièrement au marché Moh Faitai (87 % des commerçantes). Cependant, des conditions d'hygiène peu acceptable ont été tout de même observées sur tous les marchés principalement au grand-marché (60 %), au marché d'héléis (50 %) et au marché de la fondation (45 %) (Figure 4).

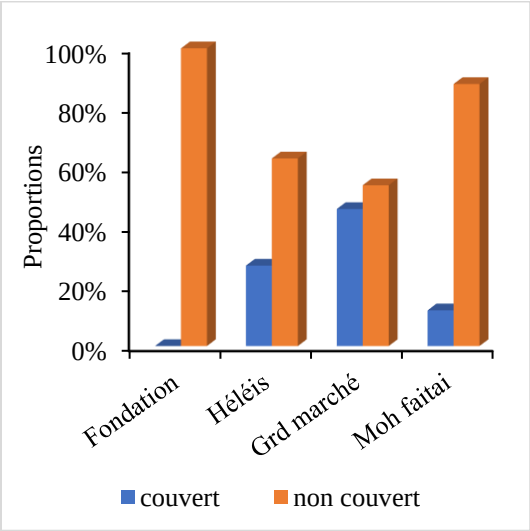


Figure 2: Présentation des poudres de gombo gombo

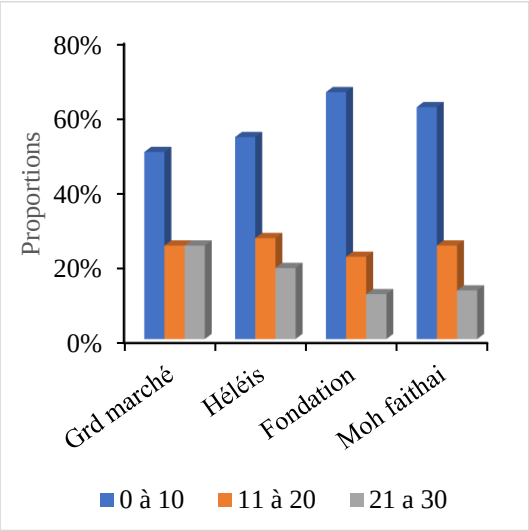


Figure 3: Durée d'écoulement des poudres de

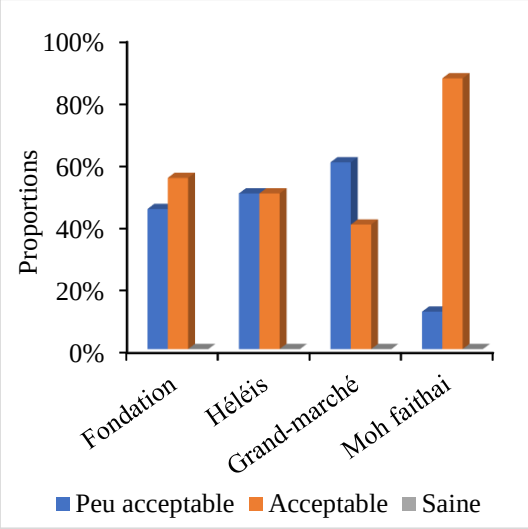


Figure 4: Hygiène de l'environnement commercial

3.2. Analyses microbiologiques

Les charges moyennes des différents germes déterminés sont résumées dans le tableau III. La flore aérobie mésophile (levures et moisissures) de tous les échantillons analysés présentait des niveaux élevés variant entre $3{,}5.10^3 \pm 1{,}6.10^2$ UFC/g et $4{,}8.10^3 \pm 4{,}9.10^2$ UFC/g. Les charges moyennes en *S. aureus* et *E. coli* varient respectivement de $2{,}5.10^3 \pm 1{,}6.10^2$ UFC/g à $2{,}02.10^4 \pm 4{,}9.10^3$ UFC/g et de $3{,}3.10^3 \pm 1{,}7.10^2$ UFC/g à $6.10^5 \pm 9{,}9.10^4$ UFC/g avec des écarts-types considérables (Tableau III).

Les analyses statistiques ont montré une différence non significative ($p > 0{,}05$) entre les échantillons de poudre de gombo provenant des différents marchés en ce qui concerne les levures et moisissures. Toutefois, on notait une différence significative ($p < 0{,}05$) entre les échantillons du marché fondation et ceux des autres marchés en ce qui concerne les *E. coli* et entre les échantillons des marchés Fondation et Grand-marché et ceux des marchés Héléis et Moh faithai en ce qui concerne les *S. aureus*. *Salmonella spp*. n'avait pas été détectée dans l'ensemble des échantillons analysés (Tableau III).

Tableau III : Charge moyenne des microorganismes déterminée dans les échantillons de poudre de gombo selon les différents marchés

Paramètres microbiologiques	Marchés			
	Fondation	**Héléis**	**Grand marché**	**Moh faithai**
Levures et Moisissures (UFC/g)	$3{,}6.10^{3a} \pm 6{,}3.10^{2}$	$4{,}2.\ 10^{3a} \pm 4{,}1.10^{2}$	$4.8.10^{3a} \pm 4{,}9.10^{2}$	$3{,}5.10^{3a} \pm 1{,}6.10^{2}$
S. aureus (UFC/g)	$1{,}5.10^{4b} \pm 2{,}8.10^{3}$	$3{,}2.10^{3a} \pm 3{,}2.10^{2}$	$2{,}02.10^{4b} \pm 4{,}9.10^{3}$	$2{,}5.10^{3a} \pm 1{,}6.10^{2}$
E. coli (UFC/g)	$6.10^{5b} \pm 9{,}9.10^{4}$	$8.10^{3a} \pm 9.10^{2}$	$7.10^{3a} \pm 5{,}8.10^{2}$	$3{,}3.10^{3a} \pm 1{,}7.10^{2}$

Avec : UFC = unité formant colonie

Les valeurs sont la moyenne ± l'écart type (n=3). Les teneurs avec les lettres alphabétiques différentes sur la même ligne sont significativement différentes (P < 0,05), selon le test de Tukey.

3.3. Critère d'appréciation microbiologique

La figure 5 présente l'appréciation de la qualité microbiologique des échantillons de poudre de gombo des différents marchés. Selon les critères microbiologiques, sur le marché de Moh faithai, la plupart des échantillons de poudre de gombo (67 %) avait une qualité insatisfaisante. Seulement 13 % des poudres de gombo avaient une qualité satisfaisante et 20 % avaient une qualité acceptable. Quant aux échantillons du marché de Héléis, seulement 7 % avaient une qualité satisfaisante et 13 % avaient une qualité acceptable. Les 80 % des échantillons étaient de qualité insatisfaisante. Au marché de la Fondation, aucun échantillon n'avait une qualité satisfaisante. C'est seulement 7 % qui avaient une qualité acceptable. Tout le reste (93 %) était de qualité insatisfaisante. Cependant, au grand-marché, tous les échantillons de poudre de gombo analysés étaient de qualité microbiologique insatisfaisante (Figure 5).

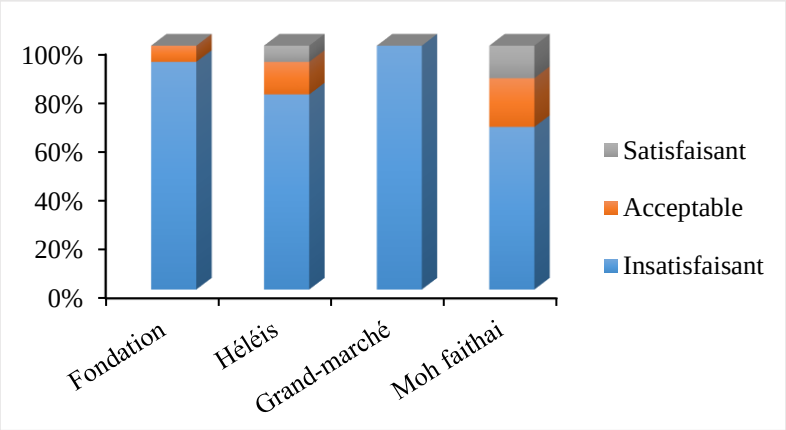


Figure 5 : Qualité microbiologique des échantillons de poudre de gombo selon les différents marchés.

3.4. Discussion

En Afrique, particulièrement en Côte d'Ivoire, la manipulation des cultures légumières, depuis les champs jusqu'à l'assiette, est le plus souvent réservé aux femmes. Cela se perçoit clairement avec le fait que tous les commerçants de poudre de gombo étaient des femmes. Selon le Programme national d'Investissement Agricole (PNIA), les activités de production des légumes en Côte d'Ivoire occupent une frange importante de la population constituée de près de 60 % de femmes et de jeunes. De plus, dans le système traditionnel de production de légumes, les activités sont dévolues aux femmes et aux jeunes dans la famille [10]. Des chercheurs ont également fait ce constat lors d'une étude sur l'importance économique du gombo au Tchad. En effet, ils notent que le gombo représente une source de revenus importante dont les activités sont pratiquées depuis le semis par près de 75 % de femmes [11].

La part importante des autochtones (Baoulé) représentée sur les marchés serait lié à la zone d'étude. En effet, la ville de Yamoussoukro est une localité dont les habitants sont pour la majorité des Baoulé. De plus, la spéculation étudiée (gombo Baoulé) serait un facteur. Selon les travaux de Fondio dans le centre

de la Côte d'Ivoire en 2005, le gombo de type Tomi (gombo Baoulé) est reconnu comme étant celui du peuple Baoulé [12].
Dans l'ensemble les vendeurs avaient peu de notions sur les règles d'hygiène. Cela pourrait avoir un impact sur la qualité sanitaire des poudres de gombo. La présence des levures et moisissures dans les échantillons peut être due à l'humidité relative de l'air et à la teneur en eau du produit, ainsi qu'aux méthodes de stockage inappropriées, souvent associées à une mauvaise hygiène [13]. En effet, sur les marchés, les vendeurs ont l'habitude de stocker les légumes secs dans des entrepôts où la température n'est pas contrôlée et où il y a un manque d'aération qui favorise l'humidification des légumes secs et donc le développement microbien [14]. Ainsi, Youssef a isolé des moisissures dans les produits suivants gombo séché et des feuilles de mauve séchées à la charge respective de $4.8.10^4$ UFC/g et $1.7.10^4$ UFC/g [6].
La plupart des commerçantes ne couvraient pas leurs produits lors de la commercialisation. Cela pourrait engendrer une éventuelle contamination du produit. En effet, pour Hell et *al*., la contamination des denrées alimentaires par des champignons d'altération serait le résultats d'une pollution naturelle étrangère par des particules de poussières contenant des spores pendant le stockage [7].
La présence de *S. aureus* dans les échantillons de poudre de gombo ne corrobore avec Mpuchane et Gashe [5] qui n'avaient pas identifiés *S. aureus* dans des légumes à feuilles séchés achetés chez des vendeurs de rue au Botswana. Cependant, l'absence de *Salmonella spp.* est en accord avec de récents travaux qui n'avaient pas identifiés ces germes dans les poudres de gombo vendues sur des marchés d'Abidjan [8]. L'absence de ce germe réduit le risque sanitaire dû à la consommation des poudres de gombo. Toutefois, la présence de *S. aureus* pourrait présenter un risque. En effet, *S. aureus* et *Salmonella spp.* sont des germes pathogènes qui corrompent les aliments [15].
La plupart des échantillons avaient une qualité microbiologique insatisfaisante principalement ceux provenant du grand-marché. Cela serait en partie lié aux conditions d'hygiène de l'environnement commercial peu acceptable (60 %). Les écarts-types considérables observés révèlent le caractère variable des conditions et des paramètres de productions de la poudre de gombo d'un produit à un autre chez la même commerçante. Ces résultats traduisent un sérieux problème de qualité sanitaire des poudres de gombo car les germes peuvent y sécréter des toxines. Ce constat a également été fait par Agbo et *al.* sur les poudres de gombo vendues sur les marchés publics de la ville d'Abidjan [8].

4. Conclusion et perspectives

Les résultats de cette étude ont montré que la commercialisation de la poudre de gombo était assurée par les femmes, qui pour la plupart n'avaient aucun niveau d'instruction avec peu de notions sur l'hygiène alimentaire. Sur les marchés, les poudres étaient conditionnées dans des récipients en plastiques, non couvert, dans des conditions hygiéniques qui laissent souvent à désirer. La qualité microbiologique des poudres de gombo produites et vendues dans la ville de Yamoussoukro n'était pas conforme aux normes. Les niveaux élevés de *E. coli* et *S. aureus* indiquent que les poudres étaient de mauvaise qualité, par conséquent, la consommation de ces produits pourrait constituer un important risque de santé publique. Le manque de formation des commerçantes ainsi que l'absence de mesures d'hygiène dans les marchés expliqueraient la prolifération bactérienne observée dans ces poudres. L'observation de bonnes pratiques d'hygiène pourrait contribuer à réduire les charges microbiennes. Pour ce faire, il faut sensibiliser les commerçantes aux bonnes pratiques de restauration collective. Les conditions de production de la poudre de gombo (djoumgblé), particulièrement le séchage et le stockage devront être examinées dans une perspective de réduction des risques encourus par le consommateur.

5. Bibliographie

[1]. Akinyele, B.O. et Temikotan, T., Effect of variation in soil texture on the vegetativc and pod characteristics of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). International journal agriculture research, 2007, (2), pp 165-169.
[2]. Hamon, S. et Charrier, A., Large variation of okra collected in Benin and Togo. FAO/IBPGR, Plant Genetic Resources-Newsletter. 1985, 56; pp 52 – 58.
[3]. Souci, S.W. Fachmann, W. et Kraut, H., La composition des aliments : tableaux des valeurs nutritives. Medpharm, 1994, 5(1) : pp 1091.
[4]. FAOSTAT. http://fao.org/faostat/fr/#data/QCL; 2021.

[5]. Mpuchane, S.F. et Gashe, B.A., Présence d'*Escherichia coli*, de *Klebsiella pneumoniae* et d'espèces d'Enterobacter dans des gombos de brousse (*Corchorus olitorius*) et des gombos africains séchés. Food control, 1996, 12(1) ; pp 169 – 172.
[6]. Youssef M.S., Études sur le statut mycologique des feuilles de mauve séchées au soleil et des fruits de gombo en Égypte. Research Journal of Microbiology, 2008, 3 (5) ; pp 375 – 385.
[7]. Hell, K. Gnonlonfin, B.G.J. Kodjogbe, G. Lamboni, Y. et Abdourhamane, I.K., Mycoflore et occurrence de l'aflatoxine dans les légumes secs au Bénin, Mali et Togo, Afrique de l'Ouest. Journal international de microbiologie alimentaire, 2009, 135 (2) ; pp 99 – 104.
[8]. Agbo, A.E. Coulibaly, K.J. Djeni, N.T. Karamoko, D. Kra, A. N'guessan, F. Dadier, A.T. et Gnakri, D. Qualité microbiologique et nutritionnelle du gombo séché vendu sur les marches d'Abidjan. The Experiment, 1996, 23 (2) : 1585 – 1600.
[9]. Guiraud J., Microbiologie alimentaire. Edition DUNO, Paris, 1998, France, pp 4 – 152.
10]. MINADER., Plan National d'Investissement Agricole (PNIA) 2014-2020. Ministère de l'agriculture et du développement rural ; 2013, Côte d'Ivoire.
[11]. Alkhali, S. Sena, Y.G. et Simon, A., Importance économique et travaux de recherche sur le gombo. Réseau Africain pour le Développement de l'Horticulture (RADHORT), rapport d'expertise FAO, 2012, pp 10.
[12]. Fondio L., Contribution à la connaissance du développement du gombo Tomi : *Abelmoschus caillei* (A. Chev.) Stevels (Malvaceae) dans le Centre de la Côte d'Ivoire : Influence de l'apport d'eau et d'engrais en fonction des périodes de semis. Thèse de Doctorat, Université Felix Houphouët Boigny, Côte d'Ivoire, 2005.
[13]. Abou-Arad, A.A.K., Kawther, M.S. El Tantawy, M.E. Badeaa, R.I. et Khayria, N. Estimation de la qualité de certains contaminants dans les plantes médicinales couramment utilisées sur le marché égyptien. Food Chemistry, 1999, 67 ; pp 357 – 363.
[14]. Adom, K.K. Dzogbefia, V.P. Ellis, W.O. et Simpson, B.K. Solar drying of okra: effects of selected package materials on storage stability. Food Research International, 1996, 29 (7) : 589 – 593.
[15]. Barrebi W., 2006. Hépatologie gastro-entérologie. Edition Esterm, 2006, pp 470.

Étude de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle extraite des graines de Pimpinella *anisum L. 1753* récolté à Diré au Mali en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire

Issa COULIBALY[1], Sékou BOUARE[1], Drissa SAMAKE[2], Amadou H. DICKO[3], Oumar Diandjo TRAORE[4], Jean Noël KEITA[4]

1. *Laboratoire de Chimie Organique et de Substances Naturelles – Département de Chimie Organique – Université des Sciences Techniques et de Technologie de Bamako, Mali*
2. *Centre National de Recherche Scientifique et Technologiques du Mali*
3. *Laboratoire de Microbiologie – Département de Production et Santé Animale – Faculté d'Agronomie et de Médecine Animale – Université de Ségou, Mali*
4. *Centre d'Expertise et de Recherche Appliquée pour le Développement, Mali*

Résumé

Cette étude consiste à évaluer les propriétés antimicrobiennes de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum L. 1753* en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire. L'extraction de l'huile essentielle a été réalisée par entrainement à la vapeur d'eau des graines de la plante. L'effet antimicrobien a été étudié sur une bactérie Gram(+) (*Escherichia coli*), une bactérie Gram(-) (*Staphyloccocus aureus*) et un champignon (*Aspergillus flavus*). La sensibilité de ces microorganismes a été évaluée par aromatogramme et les concentrations minimales inhibitrice (CMI), bactéricide (CMB) et fongicide (CMF) ont été déterminées. Avec un rendement de 2,14%, l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* a provoqué un diamètre d'inhibition moyen de 55 mm contre *A. flavus*, de 13,67 mm contre *S. aureus* et 12,33 mm contre *E. coli*. L'huile essentielle de *Pimpinella anisum* n'a pas d'effet bactéricide. Elle est par contre fongicide sur la levure testée. Les résultats obtenus ont montré que l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* de Diré a un large spectre d'action vis à vis des microorganismes testés ainsi qu'un effet fongicide puissant. Au regard des résultats obtenus, cette plante est efficace dans la conservation alimentaire et par conséquent, elle constitue une alternative efficace aux antimicrobiens chimiques nuisibles à la santé humaine.
Mots clés : *Pimpinella anisum* ; Huile essentielle ; activité antimicrobienne.

Abstract

This study consists in evaluating the antimicrobial properties of the essential oil of *Pimpinella anisum L. 1753* for its use as a food preservative. The essential oil extraction was carried out by steam distillation of the plant's seeds. The antimicrobial effect was studied on a Gram+ bacterium (*Escherichia coli*), a Gram- bacterium (*Staphyloccocus aureus*) and a fungus (*Aspergillus flavus*). The sensitivity of these microorganisms was evaluated by aromatogram and the minimum inhibitory (MIC), bactericidal (CMB) and fungicidal (CMF) concentrations were determined. With a yield of 2.14%, *Pimpinella anisum* essential oil caused an inhibition diameter of 55 mm against *A. flavus*, 13.67 mm against *S. aureus*, and 12.33 mm against *E. coli*. *Pimpinella anisum* essential oil has no bactericidal effect. On the other hand, it is fungicidal on the yeast tested. The results showed that the essential oil of *Pimpinella anisum* from Diré has a broad spectrum of action against the microorganisms tested and a powerful fungicidal effect. According to the results obtained, this plant is effective in food preservation and therefore it constitutes an effective alternative to chemical antimicrobials harmful to human health.
Keywords: *Pimpinella anisum;* Essential oil; antimicrobial activity.

Introduction

Espèce de la plante herbacée cultivée comme condiment, *Pimpinella anisum* (ou anis vert) appartient à la famille des Apiacées ou Ombellifères qui comprend plus de 3000 espèces. Introduite dans l'alimentation humaine au XIII^{ème} siècle, l'anis vert figurerait même dans les textes de Pythagore (Boztaş & Bayram, 2020). Originaire du moyen-orient (Arslan et *al.*, 2004), l'anis vert pousse dans de nombreuses régions chaudes du monde (Gülçin et *al.*, 2003). C'est une plante annuelle qui pousse à l'état sauvage et possède des racines fusiformes, peu ramifiées et blanchâtres (Pierre & Lis, 2008). Les tiges sont grêles, creuses et très ramifiées pouvant atteindre 50 à 70 cm de hauteur. Les feuilles sont de couleur verte vive. Elle possède des fleurs blanchâtres disposées en ombelles, donnant des fruits qui sont représentés par des graines d'environ 0,5 cm de longueur. La graine qui en sort possède des poils rudes à sa surface et porte 05 côtés filiformes à peine saillants que l'on peut constater sur la Figure 6. Plusieurs travaux de recherche ont donné la composition de l'huile essentielle des graines de l'anis. Ainsi avec un rendement de 2,6%, l'huile essentielle des graines est composée en grande partie de phénylpropanoïde, associé à γ-himachalène (7%), à cis-anéthole (0,14%), à élémène delta (0,45%), à α-himachalène (0,71%) et au β-himachalène (0,44%) (H. Ullah et *al.*, 2015). L'huile essentielle obtenue à partir des graines de *Pimpinella anisum* d'origine algérienne, avec également un rendement de 2,6%, a

révélé 9 composants représentant plus de 98,8 % de cette huile essentielle dont les majeurs étaient le trans-anéthole (92,4 %), l'estragol (1,9 %), l'o-isoeugénol (1,9 %) et le γ-himachalène (1,1 %) (Saibi et *al.*, 2012). Dans le cadre de l'étude de la variation de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* en Turquie qui avait un rendement variant de 1,3% à 3,7%, Arslan et *al.*, (2004) ont trouvé que le constituant majeur de cette huile essentielle était le trans-anethole. Enfin, selon Khanjari et *al.* (2019), l'analyse chimique de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum L.* a montré que parmi les 24 composés identifiés, une partie considérable de l'huile essentielle (80,84 %) était liée à l'anéthole, suivi de l'oxyde de pipériténone (5,76 %), du p-allylanisole (2,9 %), de l'acétisoeugénol (2,05 %), et trans-caryophyllène (2,05 %).
Pimpinella anisum est connue à travers le Mali et possède plusieurs appellations selon les ethnies, à savoir « Mafè djè » en langue Sonrhaï, « Malo farani » en langue Bamanankan, « Tabê » en Poulare, « Kamiden » en langue Bozo, ou encore « Koualon » en langue Samôgô. Elle est connue pour ses propriétés carminatives, expectorantes et anti-coliques, et l'huile essentielle extraite de ses graines possède plusieurs propriétés biologiques dont des propriétés antibactérienne (Khanjari et *al.*, 2019), antifongique (Ahmed Alrasheid et *al.*, 2018), antioxydante (Barakat et *al.*, 2016) et antiparasitaire (Ntalli et *al.*, 2011).
Le but de ce travail consiste donc à étudier les propriétés antimicrobiennes de l'huile essentielle extraite des graines de cette plante provenant de Diré dans la région de Tombouctou au Mali contre des microorganismes incriminés dans la contamination des aliments en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire.



Figure 6: Graines de *Pimpinella anisum L.*de Diré

1. Matériel et Méthodes

1.1. Extraction de l'huile essentielle de graines de *Pimpinella anisum*

1.1.1. Matériel végétal

Nos travaux ont porté sur le fruit de l'anis vert représenté par des graines avec écorces dont les principales caractéristiques ainsi que le lieu d'achat sont mentionnés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des graines de *Pimpinella anisum L.* étudié.

Quantité	400g
Lieu d'achat	Sareyamou dans le Cercle de Diré, Région de Tombouctou au Mali
Période d'achat	Décembre 2021
État	Graines sèches
Forme	Ovale
Couleur	Grise-verdâtre
Odeur	Agréable

1.1.2. Matériel et méthodes d'extraction

L'extraction de l'huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum L.* a été réalisée au Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de Bamako. Nous avons utilisé une extraction classique par entrainement à la vapeur d'eau à l'aide d'un appareil à circulation de vapeur qui est celui de Kaiser-Lang modifié. L'extraction qui a duré 4 heures a été réalisée à partir des échantillons de 100 g de graines d'anis et le rendement a été calculé selon la formule suivante.

$$Rendement\ (\%) = \frac{\text{Poids (g)}de\ l'huile\ essentielle}{\text{Poids du matériel végétal sec}}$$

1.2. L'étude de l'activité antimicrobienne

1.2.1. Les souches microbiennes

1.2.1.1. Les souches bactériennes

Nous avons choisi parmi les pathogènes fréquemment impliqués dans la contamination et l'altération des denrées alimentaires, une souche de bactéries à Gram positif, *Staphylococcus aureus* et une souche de bactéries à Gram négatif, *Escherichia coli.* Ces souches nous ont été fournies par le Laboratoire de Recherche en Microbiologie et Biotechnologie Microbienne (LaboREM-Biotech) de la FST de Bamako. Avant leur utilisation, les bactéries sont activées dans un bouillon nutritif, la gélose Nutrient Agar et incubées pendant 48 heures à 37 °C. Afin d'obtenir un nombre initial de cellules d'environ 10^6 UFC/mL, la suspension bactérienne est diluée dans l'eau physiologique.

1.2.1.2. Le souche fongique

Sur la base de son implication dans la contamination, l'altération et la fermentation des denrées alimentaires, *Aspergillus flavus* a été choisi pour le test de l'activité antifongique de notre huile essentielle. Cette souche nous a également été fournie par le Laboratoire de Recherche en Microbiologie et Biotechnologie Microbienne (LaboREM-Biotech). Les souches ont été activées sur le milieu SABOURAUD à 37 °C pendant 5 jours, temps nécessaire pour obtenir une quantité importante de colonies chez les champignons.

1.2.2. Choix des milieux de culture

Pour étudier les activités antibactériennes de l'huile essentielle de l'anis vert, nous avons utilisé comme milieu de culture Muller Hinton Agar (MHA).

Quant au test d'activité antifongique, le milieu utilisé reste le SABOURAUD.

1.2.3. Étude de la sensibilité microbienne à l'huile essentielle extraite des graines de *Pimpinella anisum*

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode sur disques pour déterminer le pouvoir antimicrobien de notre huile essentielle. Pour ce faire, un (1) mL de la suspension microbienne représentant 10^6 UFC/mL a été ensemencé en profondeur dans les boîtes de Pétri. Vingt (20) mL de gélose Muller Hinton Agar pour les bactéries et de SABOURAUD pour *Aspergillus flavus* ont été ajoutés et l'ensemble remué afin d'obtenir un mélange homogène dans la boîte de Pétri. Après solidification, des disques de papier filtre (Wattman n°40) de 6 mm de diamètre ont été imprégnés individuellement dans 15 µL d'huile essentielle, puis posés (en raison de 3 disques par boîte) sur la gélose. Les boîtes de Pétri sont déposées à 37 °C pendant 48 heures pour incubation à la fin de laquelle nous avons mesuré le diamètre de halo clair (constituant la zone d'inhibition) obtenu autour des disques. Ce diamètre incluant celui de disque est mesuré en mm. Selon Ponce et *al.* (2003), cette sensibilité est classée en fonction du diamètre des halos d'inhibition : non sensible (-) pour les diamètres inférieurs à 8 mm ; sensible (+) pour les diamètres compris entre 8 et 14 mm ; très sensible (++) pour les diamètres compris entre 15 et 19 mm et extrêmement sensible (+++) pour les diamètres supérieurs à 20 mm.

Le test a été effectué trois fois pour chaque microorganisme.

1.2.4. Recherche de la concentration minimale ayant un effet sur les microorganismes étudiés

Cette méthode permet de savoir la nature de l'activité antibactérienne (bactériostatique, bactéricide fongistatique ou fongicide) de l'huile essentielle, par estimation des Concentrations Minimales Inhibitrices, Bactéricides et Fongicides. Il s'agit d'une méthode de dilution d'agar rapportée par Mayachiew and Devahastin (2008). Nous avons utilisé les mêmes milieux de culture qu'au test de sensibilité. La technique d'ensemencement utilisée consiste à couler les suspensions microbiennes en profondeur. Ainsi une série de tubes à essai a été répartie à partir desquels un (1) mL de l'*inoculum* microbien de chaque isolat a été versé en profondeur dans les boîtes de Pétri sur lequel nous avons coulé vingt (20) mL de milieu de culture et remué afin d'obtenir un mélange homogène.

Ensuite, une dilution en cascade de l'huile essentielle est effectuée aux rapports de 1/1, 1/5, 1/10, 1/20 et 1/30 avec du diméthylsulfoxyde (DMSO). Le choix sur ce réactif est basé sur le fait que le témoin de DMSO testé n'a exercé aucun pouvoir antimicrobien. Après solidification de la gélose, des disques (2 disques par boîte) de 6 mm imprégnés de 15 µL prélevés de chaque concentration ont été déposés sur la surface de la gélose et les boîtes de Pétri ont été placées à l'étuve à 37 °C pendant 48 heures pour incubation. Les traitements ont été répétés 3 fois. Les diamètres d'inhibition ont été mesurés selon la méthode décrite par Ponce et *al.* (2003).

1.2.5.Expressions des résultats

Comme au test de la sensibilité microbienne, un halo translucide autour du disque traduit l'absence de la croissance microbienne. Ce diamètre (exprimé en mm) est mesuré à l'aide d'une règle (y compris le diamètre de disque de 6 mm) selon la méthode décrite par Rasooli et *al.*, (2008).

Les microbes montrant une sensibilité à l'huile essentielle de l'étude sont sélectionnés pour déterminer les concentrations minimales inhibitrices (CMI), bactéricides (CMB) et fongicides (CMF).

Ainsi les boîtes de Pétri dont les concentrations ayant montré une absence totale de la croissance bactérienne ont été sélectionnées pour déterminer les concentrations minimales inhibitrice (CMI) et bactéricide (CMB).

Le rapport CMB/CMI nous a permis de déterminer les pouvoirs bactéricide et bactériostatique de l'huile essentielle étudiée. Lorsque ce rapport est supérieur à 4, l'huile essentielle possède un pouvoir bactériostatique, et bactéricide quand il est inférieur ou égal à 4.

En ce qui concerne *Aspergillus flavus*, après 2 à 5 jours d'incubation, les premiers tubes dont l'inhibition est totale (en les comparant aux témoins) sont réensemencés dans des boites de Pétri. Le suivi de la croissance est effectué pendant 1 à 4 jours à une température de 30 °C. Lorsqu'il y a une reprise de la croissance mycélienne, la concentration est dite fongistatique (CMFs), en revanche, s'il n'y en a plus, elle est appelée fongicide (CMFc).

L'huile essentielle est dite fongicide lorsque le rapport CMFc/CMFs est inférieur à 4, par contre, lorsque ce rapport est supérieur ou égal à 4, elle est dite fongistatique.

1.2.6.Traitements statistiques

Les données obtenues ont été saisies sous le tableur Excel 2017 et analysées ensuite par le logiciel SPS. En effet, les moyennes et écarts-types des tests sont calculés à travers les méthodes statistiques classiques.

2. Résultats

2.1. Rendement en huile essentielle de la plante étudiée.

L'huile essentielle a été extraite des graines de *Pimpinella anisum L. 1753* avec un rendement de 2,14%.

2.2. Tests de l'activité antimicrobienne

2.2.1.Étude de la sensibilité microbienne à l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* par la méthode de disques

La technique de diffusion sur disques nous a permis de mettre en évidence la sensibilité de trois germes (*Escherichia coli, Staphylococcus aureus* et *Asperillus flavus*) vis-à-vis de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum.* Sur la Figure 7, nous pouvons observer les halos d'inhibition de l'huile essentielle sur les trois microorganismes testés traduisant leur sensibilité vis-à-vis de l'huile essentielle étudiée.



15 µL d'HE de *P. anisum* sur *Escherichia coli*	15 µL d'HE de *P. anisum* sur *Staphylococus aureus*	15 µL d'HE de *P. anisum* sur *Aspergillus flavus*

Figure 7: Inhibition des microorganismes par l'huile essentielle de *Pimpinella anisum.*

Selon le classement fait par Ponce et *al.*, (2003), le résultat de tests de sensibilité des germes vis-à-vis de l'huile essentielle étudiée est consigné dans le Tableau 2.

Tableau 2: Moyenne des diamètres d'inhibition (en mm, incluant le diamètre du disque (6 mm)) des germes obtenus par l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*.

Huiles essentielles	***Escherichia coli***	***Staphylococcus aureus***	***Aspergillus flavus***
Pimpinella anisum	12,33	13,67	55,00

D'après les données du Tableau 2, tous les germes testés ont présenté une sensibilité aux actions antimicrobiennes de l'huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum* récoltées à Diré. Nous constatons que les bactéries testées sont moins sensibles aux actions antimicrobiennes de cette huile essentielle par rapport au champignon testé. En effet, l'huile essentielle extraite des graines de *Pimpinella anisum* a présenté une action extrêmement active contre *Asperggillus flavus* et moyennement active contre les bactéries testées *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*.

2.2.2. Détermination des Concentrations minimales Inhibitrices (CMI), Bactéricides (CMB) et Fongicides (CMF)

Sur la Figure **8** on note les halos d'inhibition des microorganismes testés par l'effet antimicrobien de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*. Nous pouvons observer également qu'à 24 heures d'incubation, les différentes concentrations de l'huile essentielle de cette plante ont provoqué des zones d'inhibition autour des disques dans les boîtes de Pétri. Cependant on note l'absence de zones d'inhibition autour des disques au niveau de la bactérie *E. coli*. Ce résultat montre que *Escherichia coli* est insensible ou très peu sensible aux actions antibactériennes de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* aux concentrations testées. Par contre on note que l'huile essentielle des graines de cette plante a provoqué des zones d'inhibition de *S. aureus* inférieures à 10 mm de diamètre. Mais utilisée au rapport de 1/1 avec le DMSO, elle n'a pas développé d'halos d'inhibition de *S. aureus* autour des disques. Ce résultat montre que plus la concentration de l'huile essentielle est élevée, plus elle est active conte *S. aureus*. Quant à la levure *A. flavus*, on note une absence de zones d'inhibition aux proportions de 1/1 et 1/5 de l'huile essentielle étudiée. Par contre des zones d'inhibition sont observées aux autres concentrations dont la plus grande 19,5 mm est observée à la proportion 1/20 suivie de 1/10 où on a obtenu un halo de 18,5 mm et de 1/30 qui a permis d'obtenir un halo de 13,5 mm. Ce résultat montre que l'huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum* de Diré inhibe la croissance de *A. flavus* à concentrations élevées environ à 1/10.

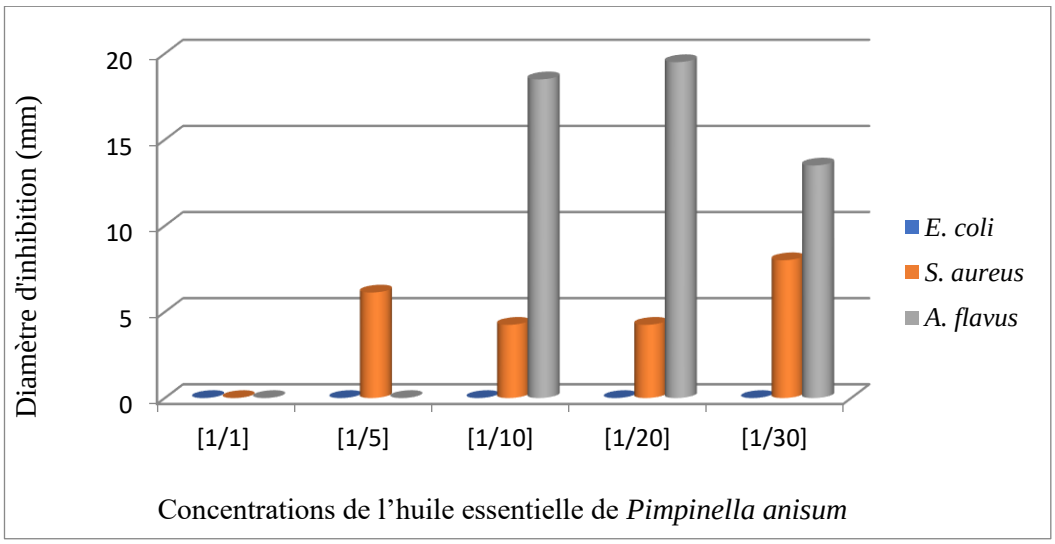


Figure 8: Diamètre d'inhibition (en mm) des microorganismes testés par différentes concentrations de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*.

Les concentrations minimales inhibitrices (CMI), bactéricides (CMB) et fongicides (CMF) obtenues suite à ces dilutions sont présentées dans le

Tableau 3.

Tableau 3 : Concentrations Minimale Inhibitrice (CMI), Bactéricide (CMB) et Fongicide (CMF) de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* vis-à-vis des microbes testés.

Concentrations (V_{HE}/V_{DMSO})	**Microorganismes**								
	E. coli			***S. aureus***			***A. flavus***		
Huile essentielle	CMI (µL/µL)	CMB (µL/µL)	CMB/ CMI	CMI (µL/µL)	CMB (µL/µL)	CMB/ CMI	CMFs (µL/µL)	CMFc (µL/µL)	CMFc/ CMFs
P. anisum	-	-	-	-	-	-	1/30	1/10	3

Dans le

Tableau 3 on note une absence de concentrations minimales inhibitrices aux doses testées avec l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* au niveau des bactéries. Par contre au niveau de la levure testée, on note des CMFs et CMFc avec l'huile essentielle de la plante étudiée qui ont donné un rapport CMFc/CMFs égal à 3. Comme dans la méthode de test de sensibilité, l'huile essentielle de *P. anisum* de Diré semble ne pas agir efficacement contre les bactéries testées dans cette étude aux doses testées. Ce résultat montre que l'effet antimicrobien de l'huile essentielle étudiée est plus efficace contre le champignon fermentaire des aliments.

3. Discussion

3.1. Rendements des huiles essentielles des graines de *Pimpinella anisum* de Diré

Le rendement obtenu suite à l'extraction de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* de Diré a montré des différences par rapport à la bibliographie. En effet, ce rendement d'extraction est inférieur à ceux obtenus par Ullah et *al.*, (2015) au Pakistan, par Saibi et *al.*, (2012) en Algérie et par Arslan et *al.*, (2004) en Turquie.

Toutefois ces écarts observés pourraient être affectés à plusieurs facteurs à savoir la période de récolte, le stade de développement de la plante, la nature du sol, la géographie, les pratiques culturales voire les techniques d'extraction.

Par ailleurs, la séparation de l'huile essentielle de l'eau résiduelle après sa distillation effectuée par cristallisation de l'eau pourrait être un des facteurs de perte de rendement, car l'huile essentielle de l'anis vert a une densité voisine de celle de l'eau. Cette remarque a été soulignée par Luicita LAGUNEZ RIVERA, (2006), qui affirme que les gouttelettes d'huile essentielle qui restent dans l'hydrolysat peuvent avoir plusieurs origines, une fraction de l'huile essentielle distillée est dissoute dans l'eau et une autre y est émulsionnée.

3.2. Étude de l'activité antimicrobienne de huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum*

Les résultats obtenus montrent que l'activité antimicrobienne est fonction du germe ciblé. Ce qui confirme la classification établie par Ponce et *al.*, (2003), à la lumière de laquelle nous pouvons dire que tous les germes choisis dans cette étude sont sensibles aux actions antimicrobiennes de l'huile essentielle étudiée.

Cependant *Escherichia coli* a opposé une certaine résistance vis-à-vis de l'huile essentielle de l'étude, contrairement aux autres germes. *Staphylococcus aureus* a présenté une sensibilité moyenne à cette huile essentielle. *Aspergillus flavus,* a par contre montré une sensibilité extrêmement élevée face aux effets antifongiques de l'huile essentielle de l'étude. Ce résultat montre que l'huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum* de Diré possède des effets inhibiteurs efficaces contre les microorganimes testés.

En plus nous avons remarqué une sensibilité plus élevée chez *S. aureus* qui est une bactérie à Gram positif par rapport à *E. coli,* bactérie à Gram négatif. Cette sensibilité plus marquée de Gram positif par rapport au Gram négatif vis-à-vis de l'huile essentielle testée a été soulignée dans plusieurs études antérieures (Moreira et *al.*, 2005 et Du et *al.*, 2011). Selon Widad & Selwa, (2017), cette grande résistance des bactéries à Gram négatif est liée en partie à la complexité de la paroi cellulaire de ces bactéries qui contient une double membrane, contrairement à la structure membranaire simple des bactéries à Gram positif.

L'activité antimicrobienne de l'essence étudiée vis-à-vis des trois germes testés est due aux constituants terpéniques et aux dérivés du phénylpropane qu'elle contient. Ainsi, l'anéthole constitue le composé

majoritaire de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* (Arslan et *al.*, 2004 ; Saibi et *al.*, 2012 ; Khanjari et *al.* 2019). Les propriétés antimicrobiennes de ce composé sont en partie liées à leurs caractères lipophiles menant à l'accumulation au niveau des parois bactériennes, perturbant ainsi le fonctionnement et la perméabilité des membranes cellulaires, la dégradation de la paroi cellulaire (Helander et *al.*, 1998), l'altération de la membrane cytoplasmique, et l'épuisement de la force motrice des protons.

3.3. Détermination des Concentrations minimales Inhibitrices (CMI), Bactéricides (CMB) et Fongicides (CMF)

La concentration minimale inhibitrice (CMI) est la plus faible concentration d'un agent antimicrobien nécessaire pour inhiber la croissance d'un microorganisme. Par contre la concentration minimale bactéricide (CMB) ou fongicide (CMF) est celle nécessaire pour détruire un *inoculum* initial après incubation en conditions standards (Chebaibi et *al.*, 2015).

Ainsi, la valeur de la CMI est fonction du microorganisme testé. En effet, avec l'huile essentielle extraite des graines de *Pimpinella anisum* de Diré, l'absence de CMI et CMB dans cette étude démontre la résistance des bactéries face aux actions inhibitrices de celle-ci. Ces résultats corroborent ceux de plusieurs travaux notamment Cheurfa et *al.,* (2013) et Fertout-Mouri et *al.*, (2017), qui ont mis en évidence la résistance de plus en plus croissante des bactéries face aux antimicrobiens par rapport aux levures et particulièrement la grande résistance des bactéries Gram négatif par rapport aux bactéries Gram positif. En plus la levure testée a montré une grande sensibilité face à l'action antifongique de l'huile essentielle des graines de *Pimpinella anisum* de Diré. Les résultats de ce travail confirment ceux de plusieurs autres antérieurs dont notamment ceux de Inouye et *al.*, (2007) et Faiza et *al.,* (2018), qui ont spécifiquement noté la forte activité des huiles essentielles sur les champignons filamenteux, les protozoaires et les mites.

Avec la plus petite concentration, l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* inhibe la croissance de *A. flavus* dans cette étude. Après 5 jours d'incubation dans des conditions standards, elle tue tous les germes se trouvant dans les boîtes de Pétri à la concentration de 1/10. Cette huile essentielle est fongicide car le rapport CMFc/CMFs est inférieur à 4. Ces résultats confirment ainsi ceux de plusieurs travaux antérieurs notamment Abdel-Reheem & Oraby, (2015) et Ahmed Alrasheid et *al.*, (2018). Cependant plusieurs autres études ont montré que l'huile essentielle de cette espèce est active contre plusieurs bactéries dont elle inhibe leur croissance notamment *E. coli* et *S. aureus* (Barakat et *al.*, 2016 et Khanjari et *al.*, 2019). Ce qui va en total désaccord avec nos résultats, puisque dans notre étude les diamètres moyens d'inhibition de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* vis-à-vis des bactéries sont tous inférieurs à 8 mm expliquant une non sensibilité des bactéries testées en considérant le classement fait par Ponce et *al.*, (2003).

Conclusion

Les résultats de l'activité antimicrobienne indiquent que l'huile essentielle de *Pimpinella anisum L. 1753* de Diré possède un large spectre d'action contre la levure testée et peu active contre les bactéries testées dans cette étude. On peut donc conclure que cette huile essentielle est fongicide mais pas bactéricide. L'huile essentielle de cette plante est donc efficace dans la conservation alimentaire puisqu'elle empêche le développement des champignons qui sont les principaux responsables de la fermentation des aliments, et par conséquent, elle constitue une alternative efficace aux antimicrobiens chimiques nuisibles à la santé humaine.

Références bibliographiques

Abdel-Reheem, M. A. T. et Oraby, M. M. (2015). Anti-microbial, cytotoxicity, and necrotic ripostes of Pimpinella anisum essential oil. *Annals of Agricultural Sciences*, *60*(2), 335–340.

Ahmed Alrasheid, A., Abdallah, B. S. et Ali, A. O. (2018). In Vitro Antimicrobial Activity and GC-MS Analysis of Seed Extracts from Pimpinella anisum L. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, *4*(2), 16.

Arslan, N., Gürbüz, B., Sarihan, E. O., Bayrak, A. et Gümüşçü, A. (2004). Variation in essential oil content and composition in Turkish anise (Pimpinella anisum L.) populations. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, *28*(3), 173–177.

Barakat, D. M., El-Far, A. H., Sadek, K. M., Mahrous, U. E., Ellakany, H. F. et Abdel-Latif, M. A. (2016). Anise (Pimpinella anisum) enhances the growth performance, immunity and antioxidant activities in broilers. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, *37*(2), 134–140.

Boztaş, G. et Bayram, E. (2020). *Foreign Trade and Production of Anise (Pimpinella anisum L .) in Turkey.* 103–108.

Chebaibi, A., Marouf, Z., Rhazi, F., Fahim, M. et Ed, A. (2015). *Évaluation du pouvoir antimicrobien des huiles essentielles de sept plantes médicinales récoltées au Maroc.* 1–8.

Cheurfa, M., Allem, R., Sebaihia, M. et Belhireche, S. (2013). Effet de l'huile essentielle de Thymus vulgaris sur les bactéries pathogènes responsables de gastroentérites. *Phytothérapie*, *11*(3), 154–160.

Du, W., Avena-bustillos, R. J., Hua, S. S. T. et Mchugh, T. H. (2011). Antimicrobial volatile essential oils in edible films for food safety. *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*, 1124–1134.

Faiza, B., Cherifa, C., Mohamed, H. et Mohamed, N. (2018). COMPOSITION CHIMIQUE ET ACTIVITÉ ANTIMICROBIÊNNE D'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE DE THYMUS GUYONII DE NOE D'AFLOU - ALGÉRIE. *BOULAGHMEN et Al. Revue Agrobiologia*, *8*, 853–862.

Fertout-Mouri, N., Latrèche, A., Mehdadi, Z., Toumi-Bénali, F. et Khalid, M. B. (2017). Composition chimique et activité antibactérienne de l'huile essentielle de Teucrium polium L . du mont de Tessala (Algérie occidentale). *Phytothérapie*, *15*, 346–353.

Gülçin, I., Oktay, M., Kireçci, E. et Küfrevioğlu, Ö. I. (2003). Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (Pimpinella anisum L.) seed extracts. *Food Chemistry*, *83*(3), 371–382.

Helander, I. M., Alakomi, H., Mattila-sandholm, T., Pol, I., Smid, E. J., Gorris, L. G. M. et Wright, A. Von. (1998). Characterization of the Action of Selected Essential Oil Components on Gram-Negative Bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemestry*, *8561*(98), 3590–3595.

Inouye, S., Uchida, K., Nishiyama, Y., Hasumi, Y., Yamaguchi, H. et Abe, S. (2007). Combined Effect of Heat , Essential Oils and Salt on the Fungicidal Activity against Trichophyton mentagrophytes in Foot Bath. *Jpn. J. Med. Mycol*, *48*, 27–36.

Khanjari, A., Bahonar, A., Noori, N., Siahkalmahaleh, M. R., Rezaeigolestani, M., Asgarian, Z. et Khanjari, J. (2019). In vitro antibacterial activity of Pimpinella anisum essential oil and its influence on microbial, chemical, and sensorial properties of minced beef during refrigerated storage. *Journal of Food Safety*, *39*(4), 1–8.

Luicita LAGUNEZ RIVERA. (2006). *Etude De L'Extraction De Metabolites Secondaires De Differentes Matieres Vegetales En Reacteur Chauffé Par Induction Thermomagnétique Directe.*

Mayachiew, P. et Devahastin, S. (2008). Antimicrobial and antioxidant activities of Indian gooseberry and galangal extracts. *Food Science and Technology*, *41*(7), 1153–1159.

Moreira, M. R., Ponce, A. G., Del Valle, C. E. et Roura, S. I. (2005). Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. *LWT - Food Science and Technology*, *38*(5), 565–570.

Ntalli, N. G., Manconi, F., Leonti, M., Maxia, A. et Caboni, P. (2011). Aliphatic Ketones from Ruta chalepensis (Rutaceae) Induce Paralysis on Root Knot Nematodes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*, 7098–7103.

Pierre, M. et Lis, M. (2008). *Secrets des plantes* (P. 92 (ed.)).

Ponce, A. G., Fritz, R., Del Valle, C. et Roura, S. I. (2003). Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *LWT - Food Science and Technology*, *36*(7), 679–684.

Rasooli, I., Fakoor, M. H., Yadegarinia, D., Gachkar, L., Allameh, A. et Rezaei, M. B. (2008). Antimycotoxigenic characteristics of Rosmarinus officinalis and Trachyspermum copticum L. essential oils. *International Journal of Food Microbiology*, *122*(1–2), 135–139.

Saibi, S., Belhadj, M. et Benyoussef, E. (2012). Essential Oil Composition of Pimpinella anisum from Algeria Essential. *Analytical Chemistry Letters*, *2*(6), 401–404.

Ullah, H., Mahmood, A., Awan, M. I. et Honermeier, B. (2015). Effect of row spacing and seed rate on fruit yield, essential oil and composition of anise (Pimpinella anisum L.). *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, *52*(2), 349–357.

Widad, R. et Selwa, R. (2017). *Etude de la sensibilité de quelques souche d'espèce Escherichia coli et quelques bactéries à Gram positif aux 10 molécules d'aurones synthétisés et l'étude de l'activité antibactérienne d'huile essentiel de Thymus vulgaris.*

Elaboration de géopolymères amorphe à base d'argile du Bénin : Application à l'adsorption d'un colorant anionique.

Philémon Mindétonhou ZANOU[1,2*], Ferdinand Sèdjro Didier GOUNDJO[1], Comlan Achille DEDJIHO[1,3], Pascal Gbètondji DAZOGBO[1,2], Arouna YESSOUFFOU [3] , Waris Kéwouyèmi CHOUTI[1],

[1]*Laboratoire de Chimie Inorganique et de l'Environnement (LaCIE), Faculté des Sciences et Techniques (FAST), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP 526 Cotonou, Bénin.*
[2]*Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau et de l'Environnement (LSTEE), Institut National de l'Eau (INE), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP 526 Cotonou, Bénin.*
[3]*Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA), Institut National de l'Eau (INE), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP526 Cotonou, Bénin.*
[*]*E-mail : zphilzanou@gmail.com*

RESUME
Notre travail est focalisé sur l'élaboration, la caractérisation et l'application des géopolymères à l'élimination d'un colorant anionique acide (le rouge congo) en milieu aqueux, pour la dépollution des eaux colorées. Le matériau aluminosilicaté utilisé est l'argile (le kaolin) d'Adjozounmè à Kétou au Bénin. Une solution alcaline activatrice est préparée suivant le rapport molaire n(NaOH)/n($NaAlO_2$)/n(Na_2SiO_3, $5H_2O$) = 0,3/0,3/0,8 respectivement. Ensuite, nous y avons ajouté 0.5g de CTAB et 1,5g de métakaolin obtenu par calcination du kaolin à 800°C. Ainsi, deux géopolymères ont été élaborés en faisant varier le temps de polymérisation (48 heures et 72 heures). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que les deux échantillons de géopolymère pourraient être amorphes. Les absorbances ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible DR 3900. Les mesures des paramètres comme la masse de géopolymère, le pH et la cinétique révèlent que ce colorant peut être éliminé jusqu'à 80% de l'eau avec une capacité d'adsorption maximale de 129,31 mg/g dans les conditions optimales de 60 minutes de contact à pH ≤ 4 ; l'adsorption est décrite par une cinétique du pseudo-second ordre. La mise en œuvre de cette filière s'avère indispensable pour réduire les coûts de traitement des effluents industriels.
Mots clés : Géopolymère ; Kaolin ; Colorant anionique ; Adsorption.

Elaboration of amorphous geopolymers based on Benin clay: Application to the adsorption of an anionic dye.

ABSTRACT
Our work is focused on the development, characterization and application of geopolymers to the elimination of an acid anionic dye (congo red) in an aqueous medium, for colored waters pollution control. The aluminosilicate material used is the clay (kaolin) from Adjozounme in Ketou in Benin. An alkaline activating solution is prepared according to the molar ratio n(NaOH)/n(NaAlO2)/n(Na2SiO3, 5H2O) = 0.3/0.3/0.8 respectively. Then we added 0.5g of CTAB and 1.5g of metakaolin obtained by calcining kaolin at 800°C. Thus, two geopolymer samples were developed by varying the polymerization time (48 hours and 72 hours). X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the two geopolymer sample could be amorphous. Absorbances were measured using a DR 3900 UV-visible spectrophotometer. Measurements of parameters such as geopolymer mass, pH and kinetics reveal that this dye can be removed up to 80% from water with a maximum adsorption capacity of 129.31mg/g under optimal conditions of 60 minutes of contact at pH ≤ 4; adsorption is described by pseudo-second order kinetics. The implementation of this sector is essential to reduce the costs of treating industrial effluents.
Keywords: Geopolymer; Kaolin; Anionic dye; Adsorption;

1. INTRODUCTION

Les progrès scientifiques dans les domaines de la chimie, de l'art vestimentaire ou plastique, du textile, de l'imprimerie, des denrées alimentaires, de la médecine, etc, ont conduit à la découverte et à l'utilisation abondante d'une multiplicité de colorants. La majorité de ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, souvent toxiques ou nocifs pour les êtres vivants [1 ; 2]. Ils constituent alors des micropolluants dont la bioaccumulation pourrait avoir des conséquences nuisibles sur l'organisme. La réduction voir l'élimination totale de ces micropolluants s'avère donc une nécessité du fait du danger environnemental qu'ils constituent à court ou à long terme. Le rouge congo est un colorant anionique (acide) appartenant à la famille des azoïques. Utilisé au départ avec beaucoup de succès dans l'industrie du textile, en histologie (pour la coloration des cellules éosinophiles) en mycologie (étude des champignons), le rouge congo est progressivement abandonné à cause de sa toxicité. Aujourd'hui, il est plus employé comme indicateur de pH [3]**.** A l'instar des colorants de la famille des azoïques, le rouge congo est toxique. Par contact avec la peau, il provoque des brulures, il est mortel à dose élevée d'ingestion et cancérigène par bioaccumulation [4]**.**

L'intérêt de notre travail est de trouver une filière d'élimination optimale de ce colorant des effluents textiles afin de pouvoir profiter de son grand succès de départ. Des filières de traitement opérationnels à l'échelle de laboratoire

ou industrielle existent incluant des procédés physicochimiques, chimiques et biologiques [5]. Mais ces traitements sont pour la plupart très coûteux, défaillants ou peu efficaces dans l'élimination des micropolluants [6].
Compte tenu des difficultés économiques que connaissent les pays en voie de développement comme le Bénin, en matière d'assainissement et de gestion des eaux usées, le recours à d'autres techniques d'épuration moins coûteuses et plus simples à gérer s'avère indispensable. Ainsi, l'utilisation des géopolymères amorphes à base d'argile (kaolin) du Bénin comme adsorbant pourrait alors constituer une alternative simple, durable efficace et plus économique pour l'élimination des colorants de l'eau. Et ceci, du fait des propriétés d'adsorption développées par ce matériau [7] et de la grande disponibilité de l'argile au Bénin [8].
C'est dans cette optique que nous avons réalisé, d'une part, une étude méthodologique d'élaboration de géopolymère amorphe à base d'argile du Bénin ; puis, d'autre part, une étude paramétrique de l'adsorption en examinant l'effet des facteurs comme la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact sur le pouvoir décolorant du matériau. L'application de modèles cinétiques et l'étude des isothermes d'adsorption ont permis de caractériser le phénomène d'adsorption du rouge congo sur le géopolymère.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Matériel de travail

L'argile brute (le kaolin) a été prélevée dans une carrière d'exploitation d'Adjozounmè qui est une localité de la commune de Kétou dont les sols renferment des gisements d'argile [8]. Les coordonnées géographiques du point de prélèvement sont : latitude 07°20'55,8'' Nord et longitude 002°34'04,6'' Est.
Dans notre travail, nous avons utilisé comme matériau aluminosilicaté : l'argile d'Adjozounmè (désignée par Adj1) et comme activateur basique, l'hydroxyde de sodium (NaOH) [9 ; 10]. Pour augmenter la teneur en silice du géopolymère, nous avons ajouté le silicate de sodium (Na_2SiO_3) lors de l'activation [11 ; 12]. Par ailleurs, nous avons utilisé du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme agent gonflant pour augmenter la surface spécifique du géopolymère pendant le durcissement [13 ; 14]. Le rouge congo (RC) dont la structure chimique est représentée sur la figure 1, est le colorant anionique [15] choisi comme adsorbat pour cette application. Un spectrophotomètre UV-visible DR 3900 est utilisé pour les mesures d'absorbance.

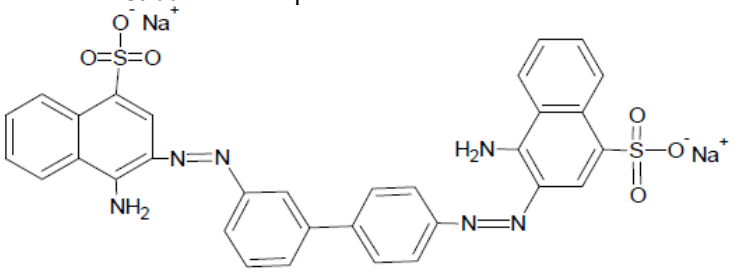


Figure 1 : Structure chimique moléculaire du rouge congo [15]

2.2. Méthodes de travail

Elaboration des géopolymères

Dans le but d'éliminer au maximum les impuretés contenues dans l'argile brute, les échantillons d'argile prélevés ont été soumis à un prétraitement selon la démarche courante de broyage-tamisage, décarbonatation [16] et extraction de la fraction argileuse.
La technique utilisée pour la synthèse des géopolymères est le procédé sol-gel [17]. Le kaolin récupéré à la suite de l'opération précédente est calciné à 800°C pendant 2h dans le four pour obtenir le métakaolin [10]. Dans une deuxième phase, une solution alcaline activatrice de 100 mL est préparée suivant le rapport molaire $n(NaOH)/n(NaAlO_2)/n(Na_2SiO_3, 5H_2O)$ = 0,3/0,3/0,8 respectivement [10 ;18]. Ensuite, il a été ajouté à ce mélange, sous agitation, successivement 0,5 g de CTAB puis 1,5 g de métakaolin. Ainsi, deux mélanges identiques ont été réalisés et mis sous agitation (à 180 tours/min) à l'aide du mini-floculateur, à température ambiante, l'un pour un temps de 48 heures et l'autre pour 72 heures. A la fin de chaque temps d'agitation, la suspension est retirée et centrifugée à 3000 tours/min pendant 10 minutes pour récupérer le précipité. Ce dernier est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH quasiment neutre pour le surnageant. Le précipité obtenu est séché dans le four à 65°C pendant 24 h. Une poudre amorphe légèrement compacte est récupérée et broyée finement à l'aide d'un mortier en céramique.

Caractérisation des matériaux

Un échantillon de la fraction argileuse et de chaque géopolymère élaboré (48 heures et 72 heures) a été prélevé et emballé dans une cuve en plastique bien stérilisée et portant les indications respectives Adj1, ADJ-G48 et ADJ-G72. Ces échantillons ont été envoyés en Italie au Synchrotron ELETTRA où ils ont été soumis au test de diffraction des rayons X (DRX), analysés sur la ligne de faisceau MCX (Matérial Cristallographie bay X Ray), à la longueur d'onde λ = 1,03Å avec une énergie de 12 KeV, détecteur 1D.

Démarche de réalisation des essais d'adsorption

Après étalonnage du colorant (le rouge congo), trois paramètres ont été examinés à savoir : l'effet de la masse de l'adsorbant, l'effet du pH du milieu réactionnel et la cinétique de la réaction d'adsorption. Pour chaque paramètre, trois essais sont réalisés ; les valeurs moyennes et les écart-types sont calculés. Pour les mesures des différents paramètres, le volume et la concentration de solution de rouge congo sont fixés respectivement à 50 mL et à 50 mg/L. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 4000 tours/min pendant 5 min ; l'absorbance du surnageant est mesurée au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde du maximum d'absorbance de la solution de rouge congo (λ = 500 nm) [15] ; la concentration résiduelle du colorant est déterminée grâce à l'équation (éq 1) déduite de la courbe d'étalonnage. Le pourcentage d'adsorption du RC est évalué en utilisant la formule: $R(\%) = (\frac{C_o - C_r}{C_o}).100$ (éq. 1) [19]

Où C_o est la concentration initiale en mg/L du RC

C_r la concentration résiduelle, obtenue après 24 heures.

La capacité d'adsorption du RC par le géopolymère est la quantité de colorant adsorbée au temps d'équilibre par gramme d'adsorbant ; elle est calculée à partir de l'équation (éq 2) suivante :

$Q_e = \frac{(C_o - C_r).V}{m}$ (éq. 2) [20]

Avec C_o : la concentration initiale en mg/L de la solution du rouge congo ;

C_r : la concentration résiduelle dosée en mg/L ;

V : le volume en mL, utilisé ;

m : la masse sèche en mg du géopolymère.

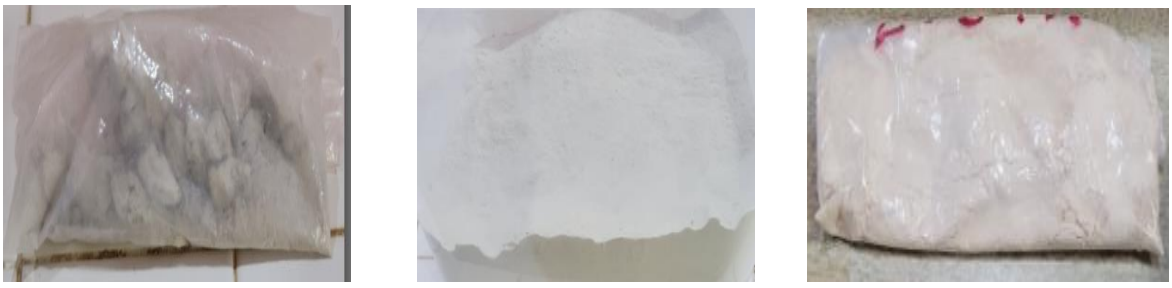
L'effet de la masse d'adsorbant a été étudié dans une gamme de masse de géopolymère allant de 10 à 200 mg ; les solutions ont été mises sous agitation pendant 24 heures. L'influence du pH sur l'adsorption du RC a été étudiée dans un intervalle de pH allant de 2 à 12 ; chaque prise de 50 mL de solution de colorant à 50 mg/L est ajusté à l'une des valeurs définies de pH, additionnée de la masse optimale d'adsorbant et agité pendant 24 heures. Les ajustements ont été faits avec une solution décimolaire d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

L'effet du temps en fonction de la concentration d'adsorbat a été étudié en introduisant dans des solutions de RC de concentrations différentes (0,5 à 150 mg/L) la masse optimale de géopolymère déduite. Ses solutions sont mises en agitation à 175 rpm et des prélèvements sont effectués par intervalles de 15 minutes, pendant une heure de temps, ensuite, par intervalle de 30 minutes, pendant une heure 30 minutes ; ceux-ci sont centrifugés et les concentrations résiduelles sont déterminées après mesure des absorbances au spectrophotomètre-UV visible.

Les données cinétiques ont été analysées par deux modèles cinétiques (les modèles cinétiques de premier ordre et du second ordre) et par deux isothermes (isotherme de Langmuir et Isotherme de Freundlich) ; les paramètres caractéristiques ont été déterminés grâce aux logiciels Excel et ORIGIN-PRO.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Elaboration des géopolymères



La planche 1 montre le kaolin récupéré de l'échantillon d'argile brute et le métakaolin obtenu par calcination du kaolin à 800°C.

Planche 1 : Extraction de la fraction argileuse et formation du métakaolin



Un pH légèrement basique entre 7,3 à 7,5 a été atteint après 10 à 12 tours de lavage à eau distillée abondante. Ici, deux matériaux géopolymère sont obtenus pour les 2 temps de réaction : ADJ-G48 pour le géopolymère de 48 heures et ADJ-G72 pour le géopolymère de 72 heures. Ce sont des poudres blanches visiblement amorphes (planche 2).

Planche 2: Les deux géopolymères élaborés

3.2. La caractérisation du kaolin et des géopolymères

La figure 2 présente le diffractogramme de l'échantillon d'argile (kaolin) d'Adjozounmè (Adj1). Les pics de ce diffractogramme indiquent que le matériau argileux a une structure cristalline. L'analyse chimique par fluorescence de cet échantillon a donné les résultats présentés dans le tableau 1. Ces résultats révèlent que cette argile d'Adjozounmè est riche en silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) avec des pourcentages de 44,54% et 37,19% respectivement.

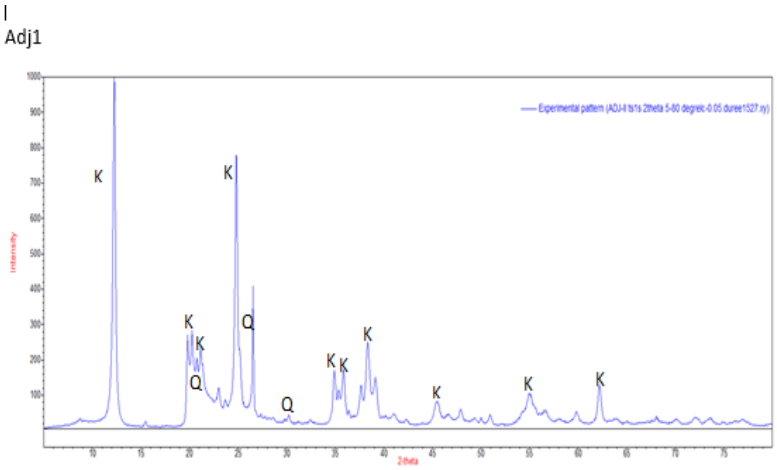


Figure 2: Diffractogrammes des rayons X du kaolin Adj1 (K = kaolinite, Q = quartz)

Tableau 1: Résultats de l'analyse chimique par fluorescence de l'échantillon Adj1

Echantillon d'argile	Proportions des différents constituants (en %)									Total
	Si	Al	Fe	CaO	Mg	K	Na	S	CO_2	
Adj1	44,54	37,19	2,57	0,00	0,30	0,27	0,01	0,00	14,77	99,65

Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par Laibi et al. (39,37% en silice et 30,90% en alumine) sur la caractérisation de l'argile d'Etigbo qui a une teneur très élevée en kaolinite (78,1%) [8]. Nous pourrions alors dire que l'argile d'Adjozounmè a les constituants nécessaires pour servir de matière première à l'élaboration de matériau géopolymère.

La figure 3 montre les résultats de la DRX des échantillons des deux géopolymères ADJ-G48 et ADJ-G72. La présence d'une grande bosse marquée dans la plage angulaire $10° < 2\theta < 25°$ de ces diffractogrammes et la disparition des pics pourraient signifier que les matériaux géopolymères ont une structure semi amorphe [21]. Toutefois, l'intensité des bosses est atténuée par l'existence de légers pics dus à la présence de résidus de silicate et de quartz n'ayant pas réagi. De plus, la bosse de ADJ-G72 a la même largeur ($10° < 2\theta < 25°$) que celle de ADJ-G48 ; cela montre qu'une durée de 48 heures à 72 heures de préparation, permet d'obtenir un matériau géopolymère amorphes ou semi amorphe.

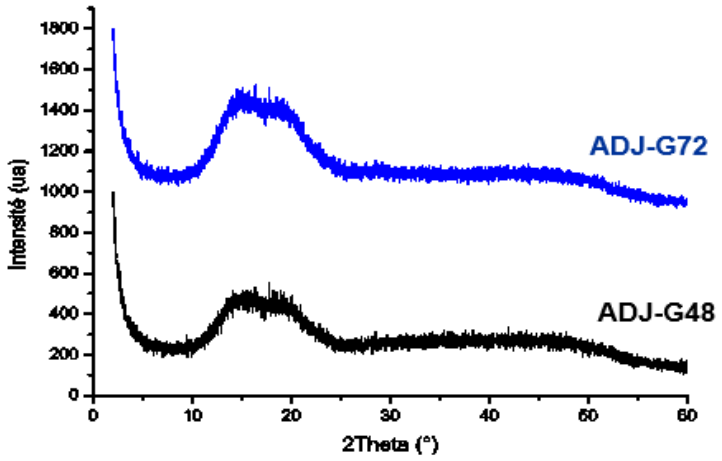


Figure 3 : Diffractogrammes des rayons X de ADJ-G48 et ADJ-G72.

Les résultats de la caractérisation des matériaux géopolymères élaborés montrent que la démarche d'élaboration adoptée permet d'obtenir des géopolymères doués de propriétés adsorbantes. Ce résultat est semblable à celui obtenu par Lahcen et al. dans une recherche sur la synthèse d'un matériau géopolymère mésoporeux à base d'argile marocaine riche en kaolinite. En utilisant le tensioactif CTAB, les auteurs ont obtenu un matériau géopolymère amorphe dont le volume des ports est plus amélioré que celui de la matière première argileuse [22].

3.3. Application à l'adsorption du rouge congo

Le géopolymère de 72 heures (ADJ-G72) a été utilisé pour les essais d'adsorption. Les écart-types calculés à partir des résultats des essais étant faibles, cela suppose que les données sont homogènes et donc exploitables. Les valeurs moyennes sont alors utilisées pour les études. La courbe d'étalonnage Abs = f(C) de la figure 4 présentant une assez-bonne linéarité avec une équation de tendance : $y = 0{,}0098x + 0{,}018$ et un coefficient de corrélation $R^2 = 9992$.

En posant y = Abs et x = C_i on obtient la relation Abs = 0,0098. C_i + 0,018

Soit : $C_i = \frac{(Abs-0{,}018)}{0{,}0098}$ (éq 3), Abs = absorbance. Cette relation est utilisée par la suite pour déterminer la concentration résiduelle de RC à partir de l'absorbance mesurée.

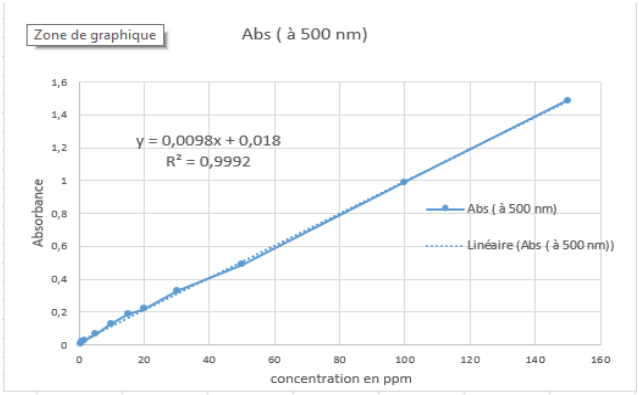


Figure 4: Courbe d'étalonnage du RC

L'effet de la masse de géopolymère

Les variations du rendement en fonction de la masse d'adsorbant sont données par la courbe de la figure 5. Le rendement croit avec la masse entre 0 et 80 mg de géopolymère, au-delà de 80 mg, on observe un équilibre dans lequel la réaction n'évolue plus quelle que soit la masse d'adsorbant. De ce résultat, on peut retenir que pour 50 mL de solution de colorant à 50 mg/L la masse optimale d'adsorbant est $m_{optimale}$ = 80 mg avec un rendement de 66%.

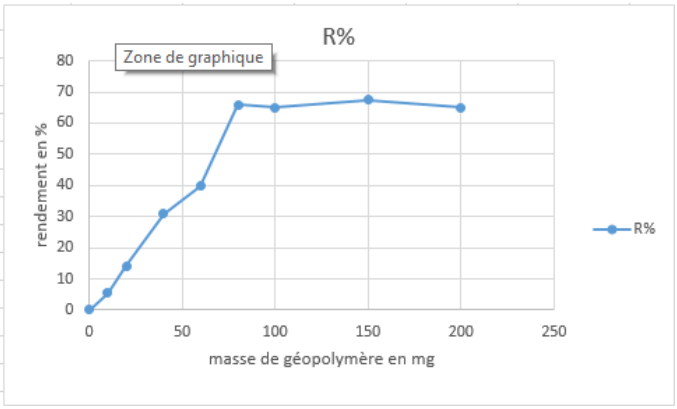


Figure 5: Effet de la masse de géopolymère sur l'adsorption du rouge congo.

Détermination du pH_{pzc}

Le point de charge zéro (pzc) définit les conditions de la solution (en particulier la valeur du pH) pour lesquelles la densité surfacique des charges positives (cations) est égale à celle des charges négatives (anions). Le pH_{PZC} permet d'anticiper sur la nature des forces électrostatiques de surface du dépolluant.

Pour déterminer le pH_{PZC}, nous avons utilisé la méthode décrite par Crini et Badot [23]. Elle consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M dans des béchers et ajuster le pH de chacune à une valeur comprise entre 2 et 12 par addition de solution de NaOH ou HCl à 0,1 M. Dans chaque bécher, on y ajoute la masse optimale de géopolymère. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. On trace alors la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$. Le point d'intersection entre la courbe et la droite d'équation y = 0 indique le pH au point zéro de charge (pH_{pzc}).

La masse optimale étant fixée à 80 mg et les valeurs de pH initiale étant ajustées au centième près pour des volumes de 50 mL de la solution de chlorure de sodium à 0,01 mol/L, la courbe $pH_f – pH_i = f(pH_i)$ est donnée par la figure 6. De cette courbe, on constate que le pH final est très voisin du pH initial dans l'intervalle [6 ; 8]. Alors, on peut dire que le pH au point zéro de charge est autour de 7.

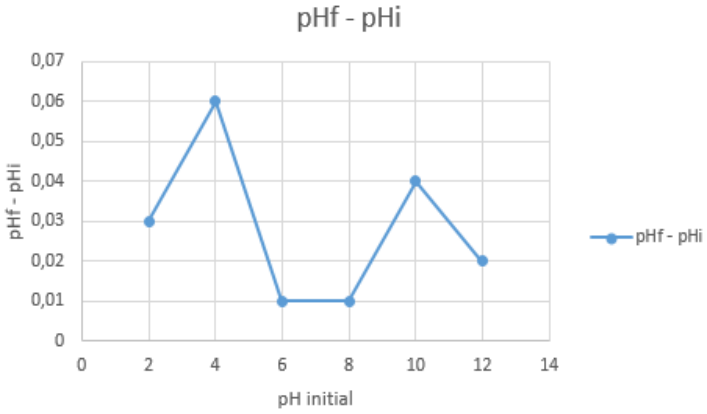


Figure 6: Courbe $pH_f – pH_i = f(pH_i)$ pour le point zéro de charge

L'effet du pH

La détermination des concentrations résiduelles et le calcul des rendements ont conduit à la courbe R% = f(pH) donnée par la figure 7. Cette courbe montre que le rendement est plus élevé lorsque le milieu est plus acide ; il tend vers 78% lorsque le pH est égal à 2. Il diminue au fur et à mesure que le milieu devient plus basique. A partir de ce résultat, nous pouvons dire que le pH optimal de cette réaction d'adsorption est inférieur ou égal à 4. L'adsorption serait donc possible à température ordinaire, mais avec un meilleur rendement en milieux très acide.

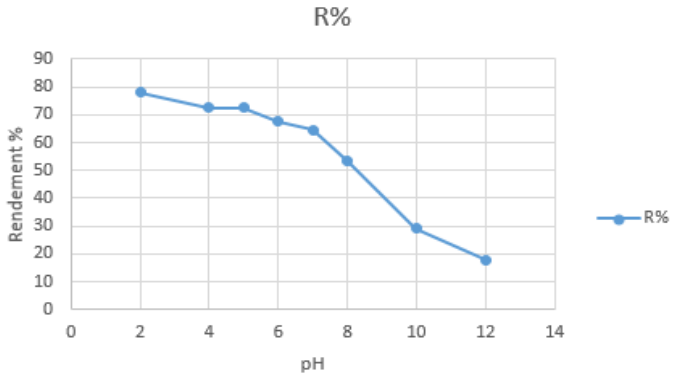


Figure 7: Effet du pH sur l'adsorption du rouge congo par le géopolymère

La cinétique d'adsorption

La cinétique de la réaction a été étudiée à température ambiante (environ 28°C) et dans les conditions optimales précédemment déterminées à savoir : pH = 4 et masse d'adsorbant m = 80 mg pour chaque volume de 50 mL de colorant à une concentration donnée (10 ; 20 ; 50 ou 100 mg/L). La figure 8 donne l'évolution du rendement en fonction du temps pour les quatre différentes concentrations. On peut noter que la réaction, bien que n'étant pas instantanée, est rapide dès les premières minutes de contact (entre 0 et 40 minutes) puis on observe un équilibre au-delà de 60 minutes pour toutes les quatre concentrations. Toutefois, l'état d'équilibre est vite atteint (autour de 45 min) pour les concentrations élevées (50 et 100 mg/L). Pour les concentrations de 10 et 20 mg/L, l'équilibre est atteint respectivement après 90 et 60 minutes. On peut donc dire que la vitesse de la réaction augmente avec la concentration. De plus, les solutions de concentration moyenne (20 et 50 mg/L) donnent un rendement plus élevé (78,57% et 75,10% respectivement). Par ailleurs, on note une régression du rendement au-delà de 120 minutes de contact, cela peut expliquer la baisse du rendement lorsque le temps de contact devient trop poussé.
De ces analyses, nous pouvons retenir que le processus d'adsorption du rouge congo par le géopolymère n'est pas une réaction instantanée ni très lente. Le temps optimal de réaction peut être situé entre 45 et 90 minutes selon que la concentration varie de 10 à 100 mg/L.

L'ordre de la réaction est un paramètre révélateur de l'influence du temps de contact sur la rétention d'un adsorbat ; il apporte plus de précision sur les mécanismes réactionnels [24]. Les ordres de réaction les plus fréquents sont :

❖ **Le pseudo-premier ordre :** dans ce cas, la vitesse de réaction est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ selon l'équation de Lagergren**.**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(éq 4) [24] avec}$$

k_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (en min^{-1})
q_t : la capacité d'adsorption à la date t (en $mg.g^{-1}$)
q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (en $mg.g^{-1}$)
Après intégration de t = 0 à t, et de q_t= 0 à q_e, on obtient la forme linéaire de cette équation qui est :

$$\text{Log}\,(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t \quad \text{(éq 5) [24].}$$

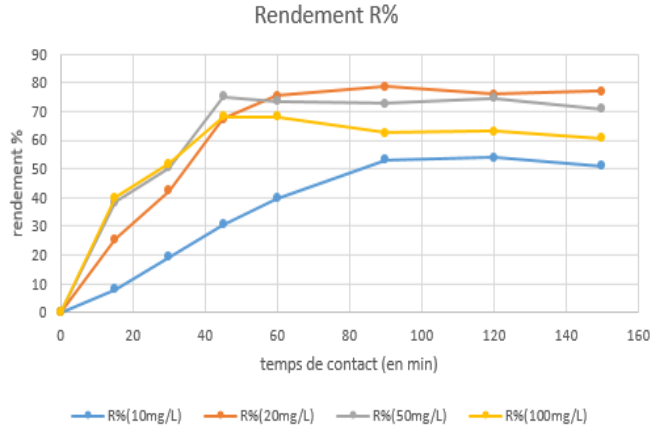


Figure 8: Rendement de l'adsorption en fonction du temps et de la concentration de rouge congo.

L'ordre de la cinétique d'adsorption

❖

❖ **Le pseudo-second ordre :** Ici la vitesse de réaction dépend de la quantité d'adsorbat retenue sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre [25]**.** L'équation du pseudo-second ordre est :

$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ (éq 6) [25] avec

k_2 : la constante de vitesse du pseudo-second ordre (en $g.mg^{-1}.min^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à la date t (en $mg.g^{-1}$)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (en $mg.g^{-1}$)

Par intégration on obtient la forme linéarisée suivante

$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ (éq 7) [25].

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont permis de calculer les capacités d'adsorption en fonction du temps de contact pour chaque concentration. L'application des modèles de cinétique de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre par le Logiciel ORIGIN-PRO nous a permis d'obtenir les figures 9, 10, 11 et 12 donnant les tracés des fonctions de premier ordre et du second ordre pour chaque concentration donnée. Les valeurs des capacités maximales (Q_e), des coefficients de régression (r_1 et r_2) et des constantes de pseudo-premier ordre et second ordre (k_1 et k_2) sont relevées dans le tableau 2.

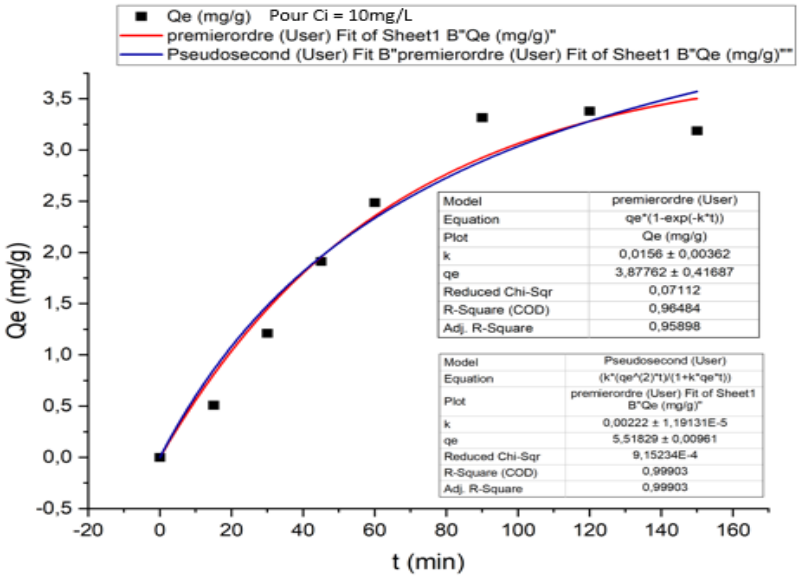


Figure 9: Modélisation des cinétiques d'adsorption du rouge congo à Ci = 10mg/L par le géopolymère

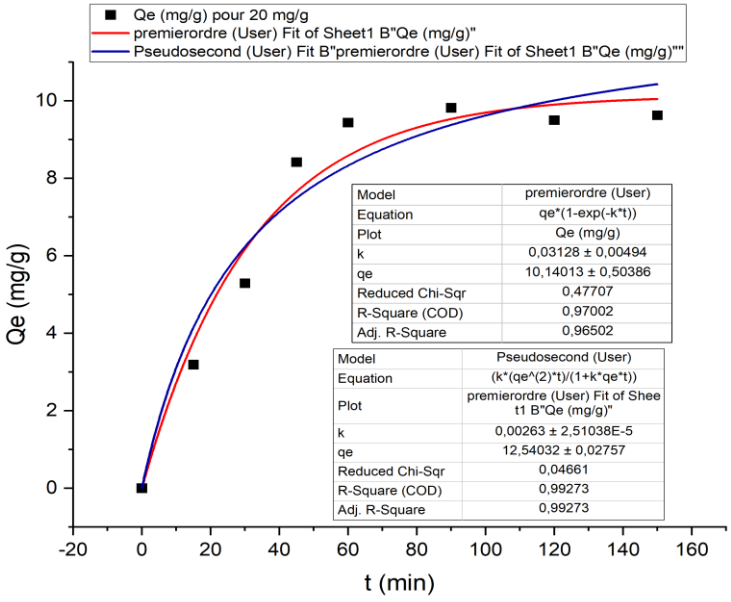


Figure 10: Modélisation des cinétiques d'adsorption du rouge congo à Ci = 20mg/L par le géopolymère

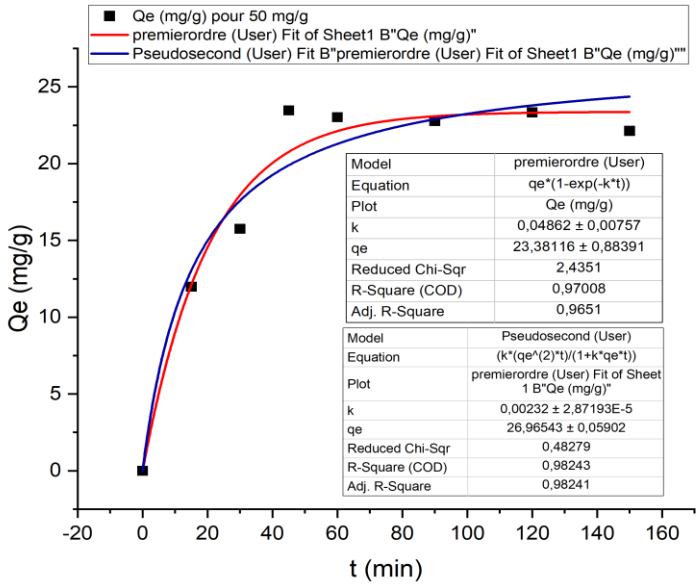


Figure 11: Modélisation des cinétiques d'adsorption du rouge congo à Ci = 50mg/L par le géopolymère.

Tableau 2: Constantes des ordres de la réaction d'adsorption du rouge congo par le géopolymère

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
Concentration ($mg.L^{-1}$)	Qe($mg.g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	r_1^2	Qe ($mg.g^{-1}$)	k_2 ($L.mg^{-1}.min^{-1}$)	r_2^2
10	3,88 ± 0,42	0,01560 ± 0,00362	0,9648	5,52 ± 0,01	0,00222 ± 0,00001	0,9990
20	10,14 ± 0,50	0,03128 ± 0,00100	0,9700	12,54 ± 0,02	0,00263 ± 0,00002	0,9927
50	23,38 ± 0,88	0,04862 ± 0,00757	0,9701	26,96 ± 0,05	0,00232 ± 0,00003	0,9824
100	40,05 ± 1,04	0,06555 ± 0,00851	0,9818	44,60 ± 0,09	0,00213 ± 0,00003	0,9732

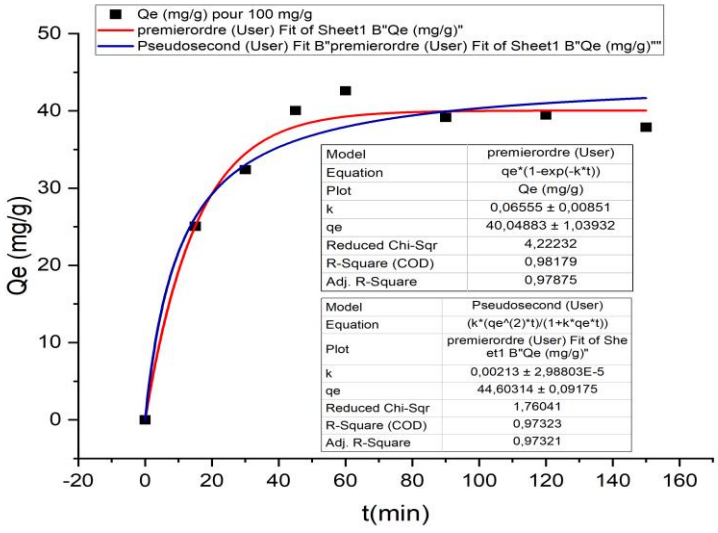


Figure 12: Modélisation des cinétiques d'adsorption du rouge congo à Ci = 100mg/L par le géopolymère

Au vu de ces résultats, il apparait que pour les deux ordres, la capacité de rétention augmente avec la concentration. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de régression sont plus élevées pour le modèle de pseudo-second ordre. A partir de ces constats, nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption serait bien du modèle de pseudo-second ordre. Par conséquent, la vitesse de réaction dépend de la quantité d'adsorbat retenue sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un paramètre très important pour la caractérisation de la structure texturale de l'adsorbant. Dans l'expression des isothermes, les modèles les plus fréquents sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich [26].

❖ **L'isotherme de Langmuir**

La théorie de Langmuir est basée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que les molécules de colorant s'adsorbent sur des sites bien déterminés.
- L'adsorption est monocouche, c'est-à-dire que chaque site ne peut retenir qu'une seule molécule de colorant.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Son équation est : $q_e = \frac{q_m.k_L.C_e}{1+k_L.C_e}$ (éq 8) [26]

Avec C_e : la concentration à l'équilibre du soluté en solution (en mg.L^{-1});
q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (en mg.g^{-1});
q_m : la capacité d'adsorption maximale (en mg.g^{-1});
k_L : la constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

❖ **L'isotherme de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique traduisant la variation des énergies avec la quantité d'adsorbat retenue. Il s'applique dans beaucoup de cas notamment le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

Son équation est : $q_e = k_f.C_e^{1/n}$ (éq 9) [26]

Avec q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (en mg.g^{-1});
n et k_f : les constantes de Freundlich.
C_e : la concentration à l'équilibre du soluté en solution (en mg.L^{-1}) ;
L'adsorption est bonne si 0,1< n <0.5 et faible si n >1.
Les différentes constantes k_L, k_f et les coefficients de régression r^2 ainsi que la capacité d'adsorption maximale q_m sont déterminés par les tracés de ces équations via le logiciel ORIGIN-PRO.
La figure 13 présente les isothermes de l'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich sont inscrites dans le tableau 3. Une comparaison des coefficients de régression du modèle de Langmuir (r_1^2 = 0,9593) avec ceux du modèle de Freundlich (r_2^2 = 0,9983) révèle que le processus d'adsorption du rouge congo sur le géopolymère pourrait être décrit par l'un ou l'autre des deux isothermes. Toutefois, une isotherme de Freundlich est mieux indiquée. Dans ce cas, on peut dire, en s'appuyant sur l'isotherme de Freundlich que les molécules de colorant s'adsorbent sur plusieurs couches (adsorption multicouche) avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées.

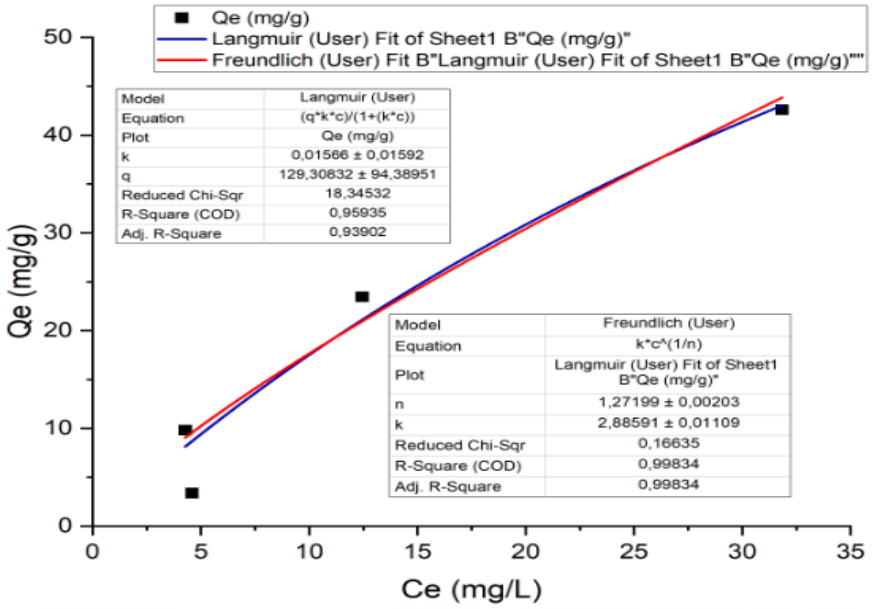


Figure 13: Isothermes de l'adsorption du rouge congo par le géopolymère selon les modèles de Langmuir et de Freundlich

Tableau 3: Constantes de Langmuir et de Freundlich de la réaction d'adsorption du rouge congo par le géopolymère

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
Q_m ($mg.g^{-1}$)	K_L($L.mg^{-1}$)	r^2	K_F ($mg^{(1-n)}.Ln.g^{-1}$)	n	r^2
129,3083 ± 0,94389	0,01566 ± 0,01592	0,9593	2,88591 ± 0,01109	1,27199 ± 0,00203	0,9983

Il est à noter que la constante de Freundlich (n) est supérieure à 1 et le rendement maximal obtenu dans les conditions optimales est d'environ 80% ; ce qui signifie que le matériau n'arrive pas à retirer la quasi-totalité du colorant quel que soit sa concentration. Cet état de chose peut s'expliquer par la nature des liaisons entre les molécules du colorant et le solide (adsorbant). En effet, le colorant (rouge congo) étant anionique, a donc plus d'affinité aux sites cationiques ; alors que les sites cationiques du géopolymère sont des groupes O-H, par conséquent, la rétention du colorant se fait donc par des interactions électrostatiques (de type liaisons hydrogènes) qui sont des liaisons faibles. Il s'en suit donc une désorption facile du colorant anionique. Ce caractère réversible de la réaction et le type de liaison chimique confirme, d'une part, l'isotherme de Freundlich qui suppose une fixation multicouche et réversible de l'adsorbat sur l'adsorbant et justifie, d'autre part, la diminution du rendement observée lorsque le temps de contact est trop poussé. Ce résultat est comparable à celui de Fardjaoui dans sa recherche sur l'application de la zéolite LTA à l'adsorption des colorants textiles anioniques (jaune bezanyl, vert nylomine). Il constate que le modèle de Freundlich explique mieux ce processus d'adsorption [27]. Cependant, le modèle cinétique de pseudo-second ordre qui caractérise ce processus d'adsorption suppose généralement un mécanisme de chimisorption [19]. Vue la proximité des valeurs des coefficients de régression des isothermes de Langmuir et de Freundlich, il serait imprudent de faire un choix avec certitude. Alors, la détermination des paramètres thermodynamiques et du processus de diffusion pourrait permettre d'élucider cet état de chose.

CONCLUSION

Notre travail a été mené dans l'intérêt de la recherche d'une méthode de traitement des eaux colorées par un matériau économiquement abordable et quantitativement disponible dans notre environnement. Le matériau géopolymère élaboré à base d'argile du Bénin est doué de pouvoir adsorbant d'un colorant anionique (le rouge congo). Les essais d'adsorption et les paramètres mis en jeu ont montré qu'une optimisation du phénomène d'adsorption est possible en milieu franchement acide ($pH \leq 4$) et avec un temps de contact d'environ une heure à température ambiante. Cependant, la capacité d'élimination de Freundlich ($n = 1,27199 \pm 0,00203$) étant élevée ($n > 1$), des recherches doivent se poursuivre sur l'amélioration et l'adaptation des propriétés adsorbantes du matériau à l'adsorption des colorants anioniques en générale d'une part et l'optimisation des paramètres thermodynamiques d'autre part. En perspective, une mise en œuvre de cette filière de traitement doit être étudiée et appliquée aux effluents issus des industries textiles et aux effluents hospitaliers de la ville de Cotonou et ses environs. Cette étude doit inclure la gestion des boues générées.

REFFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Benaissa A., 2011. Etude de la dégradation photo-catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de Doctorat en Sciences en Génie des procèdes, Université Mentouri Constantine. pp 10, 15, 36.

[2] Dabrowski A., Podkoscienlny P., Hubicki Z., Barczak-Chemosphere M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Elsevier, pp, 1049.

[3] Ouelaa S., 2018. Etude de biosorption de Rouge Congo en milieu aqueux sur un déchet organique naturel : coquilles de cacahuètes. Mémoire master académique, Université KASDI MARBAH OUARGLA, pp 11-12.

[4] Ouari W., 2017. Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée. Mémoire master, Université de TLEMCEN, pp, 16, 17.

[5] Koprivanac N., Bosanac G., Grabaric Z., Papic S., 1993. Treatment of wastewaters from dye industry. Environmental Technology, Vol. **14**(4) (1993) 385-390.

[6] Yessoufou A., 2017. Etude diagnostique de la pollution métallique, produits pharmaceutiques et de soins personnels (ppsp) en milieux aquatiques : cas des sédiments du lac Nokoué, du déversoir d'eaux usées d'hôpital et des boues de la station d'épuration sibeau au Bénin. Thèse de doctorat unique. Université d'Abomey-Calavi (UAC) Faculté des Sciences et Techniques (FAST) Formation Doctorale ''Chimie et Applications''. p 35.

[7] Dupont L., Foissy A., Mercier R., Mottet B., 1993. "Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina", J. Colloid and Interface Science, Vol. 161, (1993) pp. 455-464,.

[8] Laibi A., Gomina M., Sorgho B., Sagbo E., Blanchart P., Boutouil M., Sohounhloule D. K. C., 2017. Caractérisation physico-chimique et géotechnique de deux sites argileux du Bénin en vue de leur valorisation dans l'écoconstruction. Int. J. Biol. Chem. Sci. vol. 11(1) (February 2017) 499-514, DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v11i1.40

[9] Davidovits J., 1988. geopolymer: chemistry and applications. Institut Geopolymer, 3rd printing, Saint-Quentin, France 2008.

[10] Yu Z., Song W., Li J., Li Q., 2020. Improved simultaneous adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of organic modified metakaolin-based Geopolymer, Arabian Journal of Chemistry, 13, 4811–4823.

[11] Samantasinghar S., Singh S. P., 2018. Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag Blended geopolymer, Construction and Building Materials**,** 170, 225-234. DOI : https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat. 2018.03.026.

[12] Sefiu A. R., Zhang B., Rohiverth G., Tiju T., Yang M., 2018. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review, Journal of Cleaner Production 213, 42-58, 2019.

[13] Singhal A., Gangwar B. P., Gayathry J. M., 2017. CTAB modified large surface area nanoporous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal. Appl. Clay Sci. 150, 106–114.

[14] Barbosa T. R., Foletto E. L., Dotto G. L., Jahn S. L., 2018. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. Ceram. Int. 44, 416–423.

[15] Bahia M., 2015. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropisprocera* et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, p81.

[16] 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. HAL Mines Paris. https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes. hal-00872214, version 1, 2013.

[17] Phalipon J., 2006. Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : Applications aux verres. L'industrie Céramique 81, 11-18.

[18] Zarina Y. K. N. I., Rafiza A. R., Andrei V. S., Mohd M. A. B. A., Kamarudin H., 2015. Effect of Solids-To-Liquids, Na2SiO3-To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Geopolymerisation System, Materials, 8, 2227-2242; doi:10.3390/ma8052227.

[19] Agbahoungbata M. Y., 2017. Élaboration de matériaux adsorbants et composites à base d'argile, du *moringaoleifera* et du TiO_2 pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO_2 utilisé dans le traitement des eaux usées. Thèse de Doctorat de l'Université d'Abomey-Calavi, Ecole Doctorale Sciences Exactes et Appliquées. Spécialité Chimie Inorganique. pp 71, 111.

[20] Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., 2007. Sorption Isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Appl. Geochem. 22 275–294.

[21] Davidovits J., 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, **37**, 1633-1656.

[22] Lahcen B., Abdellah A. E. F., Abdeljalil B., Khalid D., Mohamed E., Bahcine B., Sylvie V., Frederic G., Noureddine E., 2020. Synthesis and characterization of mesoporous geopolymer based on Moroccan kaolinite rich clay. Elsevier B.V. 0169-1317/. 2020.
https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105764.

[23] Crini G. et Badot P. M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires. Franche Comté, Besançon, France, 352.

[24] Srivastava V. C., Swamy M. M., Malli D., Prasad B., Mishra I. M., 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272, 89-104.

[25] HO Y. S., Mckay G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.*, 34, 451-465.

[26] Mittal A., Malviya A., Kaur D., Mittal J., Kurup L., 2007. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *J. Hazard. Mater*., 148, 229-240.

[27] Fardjaoui N. H., 2018. Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine). Thèse de Doctorat**.** Université 8 Mai 1945 – Guelma. p 91.

Modélisation de la conversion thermochimique des coques du palmier à huile en syngaz

Ahlonsou E. Daniel[1*] ; Yete Pélagie[1] ; Togbé F. C. Alexis[1] ; Mahounnon Reine[2] ;Wekpon M.Honorat[1] ; Ehinnou Casimir[2] ;Wotto Valentin D[1] ; Aina Martin P. [2]

1 Laboratoire de Chimie Physique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Bénin

2 Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau et Environnement, Département de l'Ingénierie de l'Eau et Assainissement, Institut National de l'Eau, Université d'Abomey-Calavi, Bénin

Résumé

Face aux défis du développement durable, la gazéification apparait une meilleure alternative pour la production d'énergie renouvelable. C'est un procédé thermochimique de conversion de matière carbonée en syngaz servant à la production d'électricité, d'hydrogène pur ou de méthane... Dans le but de l'atteinte de l'ODD 7, ce travail s'est fixé d'évaluer le potentiel énergétique des coques et tourteaux du palmier à huile. Il s'est agi de caractériser les échantillons, concevoir un modèle de gazéification implémenté en Python.

Le modèle s'est basé sur la loi d'Arrhenius, des données stœchiométriques, empiriques et d'équilibre thermodynamique. L'étude des conditions opératoires de la gazéification d'une tonne de coques révèle que les températures 430K, 1073 K, 1539,0 K et 1472,5 K sont optimales respectivement pour les étapes de séchage, de la pyrolyse, de l'oxydation et de la réduction. Ces températures minimisent la formation de H_2S, du CO, du NH_3, du CO_2 et du CH_4. Mais, il s'est formé un maximum de H_2. La gazéification de 1000kg de coques produit $1{,}00.10^{26}$ kg de H_2 et $4{,}80.10^{26}$ kg de CO. L'énergie de combustion du syngaz représente $7{,}00245.10^{23}$ fois l'énergie de la combustion de la biomasse brute.

Il s'agira d'installer une petite unité de production d'électricité par cogénération

Mots clés : simulation, gazéification, coques de palmier à huile, électricité

Modelling the thermochemical conversion of oil palm hulls to syngaz

Abstract

Faced with the challenges of sustainable development, gasification appears to be a better alternative for r Faced with the challenges of sustainable development, gasification appears to be a better alternative for renewable energy production. It is a thermochemical process for converting carbonaceous matter into syngas used to produce electricity, pure hydrogen or methane... In order to achieve SDG 7, this work set out to assess the energy potential of oil palm hulls and oilcake. It was a question of characterizing the samples, designing a gasification model implemented in Python.

The model was based on Arrhenius' law, stoichiometric, empirical and thermodynamic equilibrium data. The study of the operating conditions of gasification of one tonne of shells reveals that the temperatures 430K, 1073 K, 1539.0 K and 1472.5 K are optimal respectively for the steps of drying, pyrolysis, oxidation and reduction. These temperatures minimize the formation of H_2S, CO, NH_3, CO_2 and CH_4. But, a maximum of H_2 was formed. The gasification of 1000kg of shells produces 1.00.1026 kg of H_2 and 4.80.1026 kg of CO. The combustion energy of syngas is 7.00245.1023 times the combustion energy of raw biomass.

This will involve installing a small cogeneration power generation unit

Keywords : simulation, gasification, oil palm hulls, electricity

1- Introduction

En guise d'inverser la tendance meurtrière de la destruction de l'environnement, les énergies renouvelables sont en pleine expansion en remplacement au fossile à partir notamment de la biomasse agricole du fait du potentiel transformable que représentent les déchets agricoles [1] ;[2] ; [3]. La production d'huiles végétales ainsi que celle d'esters méthyliques d'huile végétale (biocarburant) génèrent un nombre important de coproduits ayant des caractéristiques et des filières de valorisation différentes. La vente de certains coproduits permet d'obtenir un gain financier non négligeable (tourteaux, huiles acides, etc.), alors que la prise en charge d'autres coproduits peut entraîner des frais conséquents.[4] Au Bénin, la filière palmier discute sa place parmi les meilleures cultures. En plus d'être source de revenus pour les agriculteurs, la filière palmier profite tant aux transformateurs qu'aux consommateurs. Ces coproduits peuvent être également valorisés en énergie renouvelable [5], ce qui sous-tend la simulation de leur conversion en gaz de synthèse dans la présente étude.

2- Matériel et méthodes

2-1- Matériel végétal

Les noix de la variété 'tef1' des palmiers à huile (achetées à Ifangni au Bénin) sont concassées avec des meules et les graines séparées. Les coques ont été concassées en de petits morceaux ; les tourteaux sont découpés en petits morceaux, puis séchés. Par la suite, les morceaux de coques et des tourteaux sont broyés en poudre pour les analyses physicochimiques.

2-2- Méthode : Model de la gazéification

Un modèle phénoménologique hybride combinant différentes approches est conçu. Ainsi, une combinaison de différents sous-modèles est utilisée pour représenter les étapes de séchage, de pyrolyse, d'oxydation et de réduction.

Par ailleurs, les simulations ainsi que les résolutions des systèmes d'équations ont été faites au moyen du langage Python. Pour la résolution des systèmes d'équations, le programme « optimize.fsolve » de la librairie scipy de Python est utilisé. Cette méthode utilise l'algorithme HYBRD qui est une modification de la méthode dite « Powell hybrid method ». Le but de l'algorithme HYBRD est de trouver les racines d'un système de N équations non linéaires à N inconnues. L'utilisateur fournit les équations, les inconnues ainsi que des valeurs d'initialisation puis le jacobien est calculé par une approximation en différence directe. Le programme retourne comme valeurs, les racines du système d'équations.

2-2-1- ETAPE DE SECHAGE

Hypothèses

- les biomasses entrent à 298 K ;
- les teneurs en cendres, matières volatiles et carbone fixe constantes ;
- l'étape de séchage complète et dépendante de la température ;
- 100% de l'eau libre est évaporé.

Cette étape caractérisant l'évaporation totale de l'eau libre dans la biomasse, est simulée par un modèle empirique cinétique. Ce dernier permet d'évaluer le taux $\mathbf{r_s}$ d'évaporation exprimé en kmol/s

$$\mathbf{r_s = As.exp\left(\frac{-Es}{R.Ts}\right).\ n_{eau}}$$

$$\mathbf{n_{eau}} = \frac{\%Hu.mb}{1800}$$

Bilan de matière

C : $x = \alpha+\beta+\gamma+\varepsilon+6\mu+\nu$

H : $y = 2\delta +4\varepsilon +3\eta +2\lambda + 6{,}2\mu +2\chi$

O : $z = \beta+2\gamma+\nu +0{,}2\mu + \chi$

N : $t = \eta$

S : $k = \nu + \lambda$

Bilan de masse

Biomasse humide + chaleur → biomasse sèche + H_2O (vapeur)

Soient m_b, m_e et m_s respectivement les masses de la biomasse humide à l'entrée, de l'eau évaporée et de la biomasse sèche à la fin du séchage. $\mathbf{m_b = m_e + m_s}$ **, avec** $\mathbf{m_s = m_b\left(1-\frac{\%Hu}{100}\right)}$

2-2-2- ETAPE DE PYROLYSE

Hypothèses :

- étape instantanée et complète ;
- matières volatiles composées de : CO, CO_2, H_2O(v), CH_4, H_2, NH_3, H_2S, COS et tar ($C_6H_{6,2}O_{0,2}$), matières solides (cendres et char) ;
- 100% du carbone fixe se transforme en char C(s) ;
- quantité de cendres constante ;
- quantité de matière nA de la biomasse sèche posée égale à 1kmol.

L'étape de pyrolyse est simulée par un modèle stœchiométrique.

Ainsi la biomasse **A** de formule brute générale $C_xH_yO_zN_tS_k$ est dévolatilisée suivant l'équation de la réaction suivante :

$$\mathbf{C_xH_yO_zN_tS_k \rightarrow \alpha C + \beta CO + \gamma CO_2 + \delta H_2 + \varepsilon CH_4 + \eta NH_3 + \nu COS + \lambda H_2S + \mu Tar + \chi H_2}$$

Les relations empiriques (fractions massiques) et classiques suivantes favorisent la résolution du système d'équations du bilan de matière,[6] ; [7]

$$\mathbf{\frac{\beta.M_{CO}}{\gamma.M_{CO2}} = \exp\left(-1{,}845+\frac{7730{,}3}{T_p^2} - \frac{5019898}{T_p^2}\right)}$$

$$\mathbf{\frac{\chi.M_{H2O}}{\gamma.M_{CO2}} = 1}$$

$\frac{\varepsilon.M_{CH4}}{\gamma.M_{CO2}} = 5.10^{-16}.T_p^{5,06}$

$M = 12x + y + 16z + 14t + 32k = \frac{ms}{nA}$ telle que

- $x = \frac{\%C.ms}{1200.n_A}$
- $t = \frac{\%N.ms}{1400.n_A}$
- $y = \frac{\%H.ms}{100.n_A}$
- $k = \frac{\%S.ms}{3200.n_A}$
- $z = \frac{\%O.ms}{1600.n_A}$

La résolution de ces équations permettent de déterminer β, γ, ν,δ,ε,η,λ,μ,χ servant, à exprimer les quantités de matière des produits de la pyrolyse.

2-2-3- ETAPE D'OXYDATION

Hypothèses :

- étape instantanée et complète
- oxydation en ordre : H_2 CO, CH_4, char et tar simultanément
- étape à l'équilibre
- flux de matières négatifs posés égaux à zéro.

Cette étape est simulée par un modèle stœchiométrique.

La quantité d'oxygène dans l'air ayant participé à l'oxydation et la quantité d'azote restante sont déterminées comme suit :

$n(O_2) = AB\left(\frac{n_{p\,H_2}}{2} + \frac{n_pCO}{2} + \frac{3.n_{p\,CH_4}}{2} + \frac{n_pC}{2} + 2{,}9.n_p\,(C_6H_{6,\,2}O_{0,\,2})\right)$

$n(N_2) = \frac{(100-\%O_2).n\,(O2)}{\%O_2}$

➢ **Oxydation du H_2**

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

- Si $n_p(H_2) \geq 2.n(O_2)$, on a
- $0 \leq n_1(H_2) \leq n_p(H_2) - 2n(O_2)$
- $n(H_2O) = 2n(O_2)$

L'étape d'oxydation prend donc fin et le milieu réactionnel renferme $n'_p(H_2O) = n_t(H_2O) + n(H_2O)$ ($n_t(H_2O)$:vapeur d'eau de pyrolyse) et les autres éléments existants dans les mêmes quantités à l'issue de la pyrolyse.

Ils s'y déroulent les réactions de réduction suivantes assurant l'équilibre du milieu réactionnel *:

$C + CO_2 \leftrightarrows 2CO$

$C + H_2O \leftrightarrows CO + H_2$

$C + 2H_2 \leftrightarrows CH_4$

$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2$

Ainsi les quantités de matière qui sortent de cette boite d'oxydation sont exprimées par les relations suivantes :

- $n_{ox}(CO_2) = n_p(CO_2) - x'$
- $n_{ox}(CO) = n_p(CO) + 2x' + y' + t'$
- $n_{ox}(H_2) = n_1(H_2) + y' - 2z' + 3t'$
- $n_{ox}(H_2O) = n'p(H2O) - y' - t'$
- $n_{ox}(C) = n_p(C) - x' - y' - z'$
- $n_{ox}(CH_4) = n_p(CH_4) - t' + z'$

Le modèle d'équilibre [48] et les constantes d'équilibre des réactions impliquées favorisent la résolution du système ci-dessus :

$\frac{n_{ox}CO_2.n_{ox}H_2}{n_{ox}CO.n_{ox}H_2O} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{4x'^2}{(n_p(CO_2)-x').n_{tox1}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f1,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{y'^2}{(n'_p(H_2O)-y').n_{tox1}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f2,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{z'.n_{tox1}}{((n_1(H_2)-2z')^2)} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f3,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{27t'^4}{(n'_p(H_2O)-y'-t').(n_p(CH_4)-t').{n_{tox1}}^2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f4,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

- $n_p(H_2) < 2.n(O_2)$, on a
- $n_1(O2) = n(O2) - \frac{1}{2}np(H2)$

- $n_1(H_2O) = np(H_2)$
- $n'_1(H_2O) = n_t(H_2O) + n_1(H_2O)$

Il s'en suit l'oxydation du CO

➢ **Oxydation du CO**

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$

- Si $n_p(CO) \geq 2.n_1(O_2)$, on a
- $0 \leq n_1(CO) \leq n_p(CO) - 2n_1(O_2)$
- $n1(CO_2) = 2n_1(O_2)$
- $n'_1(CO_2) = np(CO_2) + n_1(CO_2)$

L'équilibre réactionnel s'installe à la suite des réactions de réduction*.

Ainsi les quantités de matière qui sortent de cette boite d'oxydation sont exprimées par les relations suivantes :

- $n_{ox1}(CO_2) = n'_1(CO_2) - x'_1$
- $n_{ox1}(CO) = n_1(CO) + 2x'_1 + y'_1 + t'_1$
- $n_{ox1}(H_2) = y'_1 - z'_1 + 3t'_1$
- $n_{ox1}(H_2O) = n'1(H_2O) - y'_1 - t'_1$
- $n_{ox1}(C) = n_p(C) - x'_1 - y'_1$
- $n_{ox1}(CH_4) = n_p(CH_4) - t'_1$

$\frac{n_{ox1}CO_2.n_{ox1}H_2}{n_{ox1}CO.n_{ox1}H_2O} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{4x'_1{}^2}{(n'_1(CO_2)-x'_1).n_{tox2}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f1,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{y'_1{}^2}{(n'_1(H_2O)-y'_1).n_{tox2}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f2,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{z'_1.n_{tox2}}{((y'_1-2z'_1)^2)} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f3,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{27t'_1{}^4}{(n'_1(H_2O)-y'_1-t'_1).(n_p(CH_4)-t'_1).n_{tox2}{}^2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f4,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

- Si $n_p(CO) < 2.n_1(O_2)$, on a
- $n_2(O_2) = n_1(O_2) - \frac{1}{2} np(CO)$
- $n_2(CO_2) = np(CO)$
- $n'_2(CO_2) = np(CO_2) + n_2(CO_2)$

Il va s'en suivre l'oxydation du CH_4

➢ **Oxydation du CH_4**

$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$

- Si $n_p(CH_4) \geq \frac{2}{3}.n_2(O_2)$, on a
- $0 \leq n_1(CH_4) \leq n_p(CH_4) - \frac{2}{3} n_2(O_2)$
- $n_2(CO) = \frac{2}{3} n_2(O_2)$
- $n_2(H_2O) = \frac{4}{3} n_2(O2)$
- $n'_2(H_2O) = n_p(H_2O) + n_1(H_2O) + n_2(H_2O)$

Il y a équilibre réactionnel * et les quantités de matière qui sortent de cette boite sont exprimées par les relations suivantes :

- $n'_{ox}(CO_2) = n'_2(CO_2) - x'_2$
- $n'_{ox}(CO) = n_2(CO) + 2x'_2 + y'_2 + t'_2$
- $n'_{ox}(H_2) = y'_2 + 3t'_2 - 2z'_2$
- $n'_{ox}(H_2O) = n'_2(H_2O) - y'_2 - t'_2$
- $n'_{ox}(C) = n_p(C) - x'_2 - y'_2$
- $n'_{ox}(CH_4) = n_1(CH_4) - t'_2 + z'_2$

$\frac{n'_{ox}CO_2.n'_{ox}H_2}{n'_{ox}CO.n'_{ox}H_2O} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{4x'_2{}^2}{(n'_2(CO_2)-x'_2).n_{tox3}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f1,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}\right)$

$\frac{y'_2{}^2}{(n'_2(H_2O)-y'_2).n_{tox3}}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f2,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{z'_2.n_{tox3}}{((y'_2-2z'_2)^2)}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f3,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{27t'_1{}^4}{(n'_2(H_2O)-y'_2-t'_2).(n_1(CH_4)-t'_2).n_{tox3}{}^2}$=exp($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f4,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

- Si n_p (CH_4) $<$ $\frac{2}{3}$.$n_2(O_2)$, on a
- $n_3(O_2)$ = $n_2(O2) - \frac{3}{2}np(CH4)$
- $n'_1(CO)$ = $np(CH4)$
- $n_3(H_2O)$ = $2.n_p(CH_4)$
- $n'_3(H_2O)$ = $np(H_2O)$ +$n1(H_2O)$ +$n_3(H_2O)$

➢ **Oxydation simultanée du char et du tar**

$C_6H_{6,2}O_{0,2}$ + $4.45O_2$ → $6CO$ +$3,1H_2O$

C + $\frac{1}{2}$ O_2 → CO

- Si (n_p(C) +$n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$) ≥ (2 + $\frac{1}{4,45}$).$n_3(O_2)$, on a
- $0 \leq n_1(C_6H_{6,2}O_{0,2}) \leq n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$ - $\frac{n_3O_2}{4,45(1+r)}$
- $0 \leq n_1(C) \leq n_p(C)$ - $\frac{2rn_3O_2}{(1+r)}$
- $n'_2(CO)$ = $\frac{(6+8,9r)n_3O_2}{4,45(1+r)}$
- $n_4(H_2O)$ = $\frac{3,1.n_3O_2}{4,45(1+r)}$
- $n_3(CO) = n'_1(CO) + n'_2(CO)$
- $n'_4(H_2O) = n'_3(H_2O) + n_4(H_2O)$

L'équilibre réactionnel se met en jeu à la suite et les quantités de matières sont exprimées par les relations :

- $n_{1ox}(CO_2) = n'_2(CO_2) - x'_3$
- $n_{1ox}(CO) = n_3(CO) + 2x'_3 + y'_3 + t'_3$
- $n_{1ox}(H_2) = y'_3 - 2z'_3 + 3t'_3$
- $n_{1ox}(H_2O) = n'_4(H_2O) - y'_3 - t'_3$
- $n_{1ox}(C) = n_1(C) - x'_3 - y'_3 - z'_3$
- $n_{1ox}(CH_4) = z'_3 - t'_3$

$\frac{n_{1ox}CO_2.n_{1ox}H_2}{n_{1ox}CO.n_{1ox}H_2O}$ = exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{4x'_3{}^2}{(n'_2(CO_2)-x'_3).n_{tox4}}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f1,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{y'_3{}^2}{(n'_4(H_2O)-y'_3).n_{tox4}}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f2,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{z'_3.n_{tox4}}{((y'_3-2z'_3)^2)}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f3,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

$\frac{27t'_1{}^4}{(n'_4(H_2O)-y'_3-t'_3).(z'_3-t'_3).n_{tox4}{}^2}$= exp ($\frac{-\Delta G^{\circ}_{f4,Tox}(Tox)}{RT_{ox}}$)

- Si (n_p(C) +$n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$) < (2 + $\frac{1}{4,45}$).$n_3(O_2)$, on a
- $n_4(CO) = n_p(C) + 6n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$
- $n_5(H_2O) = 3,1n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$
- $n_{2ox}(CO) = n_4(CO) + n'_1(CO)$
- $n_{2ox}(H_2O) = n'_3(H_2O) + n_5(H_2O)$
- $n_{2ox}(CO_2) = n'_2(CO_2)$

2-2-4- MODELE DE REDUCTION

Hypothèses :

Les réactions impliquées dans cette étape sont exclusivement les réactions solide-gaz, et gaz-gaz et la chute drastique de la quantité de tar vers zéro en absence d'oxygène et à haute température (>1073 K) [6],[7]

$C + CO_2 \leftrightarrows 2CO$

$C + H_2O \leftrightarrows CO + H_2$

$C + 2H_2 \leftrightarrows CH_4$

$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2$

$C_6H_{6,2}O_{0,2} + 5{,}8\ H_2O \rightarrow 6CO + 8{,}9\ H_2$

Un reformage à sec en présence des oxydes mixtes de métaux a lieu entre le méthane resté et le dioxyde de carbone resté.

La quantité de matières à l'issue de cette étape dépend du niveau d'arrêt de la réaction d'oxydation. Par exemple :

- ✓ Si $n_p(H_2) \geq 2.n(O_2)$

Les quantités de matière qui sortent de cette boite de réduction sont exprimées par les relations suivantes :

- $n_{red}(CO_2) = n_{ox}(CO_2) - x''$
- $n_{red}(CO) = n_{ox}(CO) + 2x'' + y'' + t'' + 6n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$
- $n_{red}(H_2) = n_{ox}(H_2) + y'' - 2z'' + 3t'' + 8{,}9n_p(C_6H_{6,2}O_{0,2})$
- $n_{red}(H_2O) = n_{ox}(H_2O) - y'' - t'' - 5{,}8\ n_p\ (C_6H_{6,2}O_{0,2})$
- $n_{red}(C) = n_{ox}(C) - x'' - y'' - z'' = 0$
- $n_{red}(CH_4) = n_{ox}(CH_4) - t'' + z''$

$$\frac{n_{red}CO_2.n_{red}H_2}{n_{red}CO.n_{red}H_2O} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,Tred}(Tred)}{RT_{red}}\right)$$

$$\frac{4x''^2}{(n_{ox}(CO_2)-x'').n_{tred1}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,1,Tred}(Tred)}{RT_{red}}\right)$$

$$\frac{y''^2}{(n_{ox}(H_2O)-5{,}8n_p(tar)-y'').n_{tred1}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,2,Tred}(Tred)}{RT_{red}}\right)$$

$$\frac{z''.n_{tred1}}{((n_{ox}(H_2)-2z'')^2)} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,3,Tred}(Tred)}{RT_{red}}\right)$$

$$\frac{27t''^4}{(n_{ox}(H_2O)-5{,}8n_p(tar)-y''-t'').(n_{ox}(CH_4)-t'').{n_{tred1}}^2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{f,4,Tred}(Tred)}{RT_{red}}\right)$$

A la fin de la réduction, un reformage à sec en présence des oxydes mixtes de métaux [8] a lieu entre le méthane resté et le dioxyde de carbone resté selon l'équation :

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$

Ainsi la composition molaire totale du milieu se présente comme :

- Si $n_{red}(CH_4) \geq n_{red}(CO_2)$
- $0 \leq n_g(CH_4) \leq n_{red}(CH_4) - n_{red}(CO_2)$
- $n_g(CO) = n_{red}(CO) + 2\ n_{red}(CO_2)$
- $n_g(H_2) = n_{red}(H_2) + 2\ n_{red}(CO_2)$
- Si $n_{red}(CH_4) < n_{red}(CO_2)$
- $n_g(CO_2) = n_{red}(CO_2) - n_{red}(CH_4)$
- $n_g(CO) = n_{red}(CO) + 2\ n_{red}(CH_4)$
- $n_g(H_2) = n_{red}(H_2) + 2\ n_{red}(CH_4)$

2-2-5- Bilan énergétique

Le bilan énergétique du syngaz est determine à partir des pouvoirs calorifiques du dihydrogène et du monoxide de carbone.

3- Résultats et discussion

3-1- Analyse élémentaire

TableaauI:Résultats de l'analyse élémentaire

Biomasse	%C	%H	%O	%N	%S
Coques	60,57	6,25	29,37	0,35	0,07

Ces paramètres élémentaires constituent les données entrée du modèle.

3-2- Etape de séchage

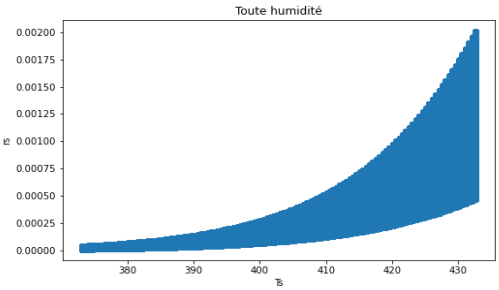
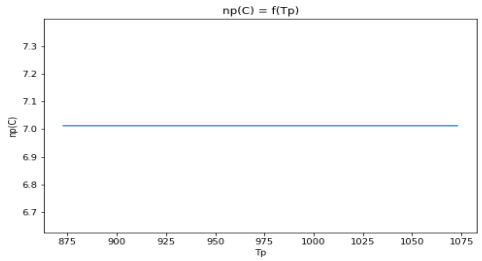
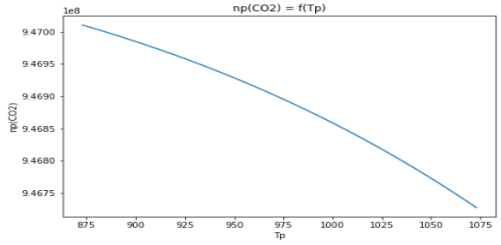


Figure 1: Taux d'évaporation en function de la température

L'analyse de ces graphes révèle que, plus la température augmente entre 300 et 430 K, le rapport d'évaporation de l'eau en kmol.l^{-1} augmente, quelle que soit la teneur en humidité ; réduisant donc le temps de séchage de la biomasse avant pyrolyse. Ainsi donc nous avons fixé la température optimale de séchage à 430K.

haute température de pyrolyse à laquelle la quantité du méthane serait plus élevée.





3-3- Pyrolyse

L'analyse des quantités de composés libérés à la pyrolyse en fonction de la température révèle que la pyrolyse à haute température est défavorable à l'émission du dioxyde de carbone, de l'anhydride sulfureux, de l'ammoniac et du tar. Les hautes températures seraient donc mieux indiquées pour débarrasser ou pour minimiser la production de ces polluants atmosphériques lors de l'étape de pyrolyse au cours de la gazéification. Cependant ces hautes températures favorisent la formation du méthane, du monoxyde de carbone, composés oxydables à la suite de la réaction de gazéification. Rappelons que la teneur en hydrogène et en soufre dans la biomasse seraient à l'origine de la non production du dihydrogène et du sulfure de carbonyle à cette étape. Par ailleurs, étant donné les vitesses de réaction d'oxydation de monoxyde de carbone et du méthane (le monoxyde de carbone devant s'oxyder avant le méthane) et étant donné que l'oxydation du monoxyde de carbone produit le principal gaz à effet de serre, il serait préférable, en raison de la protection de l'environnement de choisir cette

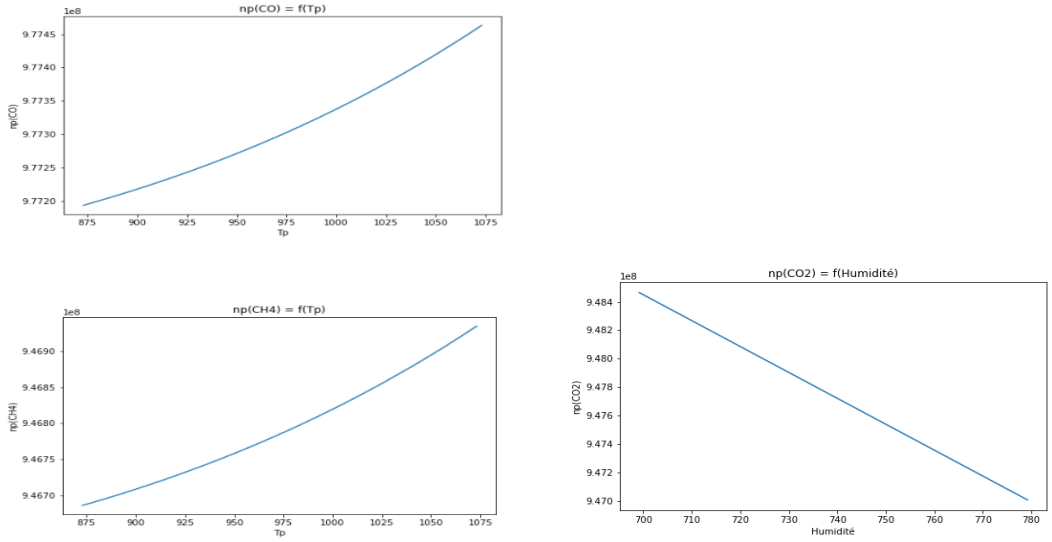


Figure 2 : quantités de matières de pyrolyse en fonction de la température et correlation humidité quantité de matières

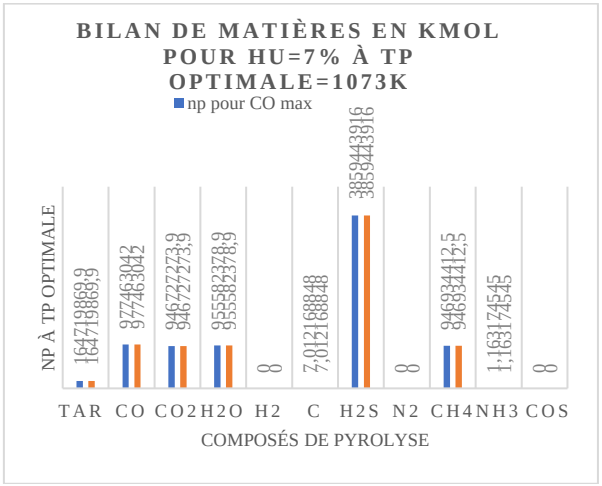


Figure 3 : Bilan de matières à la température optimale de pyrolyse

Les quantités de méthane et du monoxyde de carbone formées sont identiques à la température de **1073K** selon que la quantité de méthane est maximale ou celle du monoxyde de carbone est maximale quelle que soit l'humidité. La température de 1073K est donc la température optimale de pyrolyse lors de la gazéification des coques de palmiers à huile.

Par ailleurs, l'étude de corrélation indique une parfaite corrélation entre les quantités des composés disponibles à la pyrolyse et la teneur en humidité de la biomasse. Aussi est-elle plus efficace lorsque la teneur en humidité de la matière à gazéifier est faible.

Pour ce présent travail l'humidité de 7% et la température de pyrolyse de 1073 K sont les conditions optimales de la gazéification.[9] des coques du palmier à huile.

3-4- Oxydation

A l'issue de la pyrolyse, les composés libérés sont oxydés en de nouveaux composés par les certains agents oxydants tels l'eau, l'air ou l'oxygène pur ou encore l'air enrichi à l'oxygène. L'agent oxydant considéré pour ces travaux est l'oxygène de l'air dont la disponibilité est évaluée par le rapport air-biomasse AB =0,5. Rappelons que les rapports AB supérieurs ou égaux à 1 ne favorisent pas la gazéification car la totalité des produits de pyrolyse est oxydée empêchant les réactions gaz-solide de la réduction.

La vérification des conditions sur la quantité d'oxygène disponible développées dans le modèle, indique que, seuls le dihydrogène, le monoxyde de carbone sont entièrement oxydés puis une partie du méthane oxydée ; le char et le tar n'ayant pas subit l'oxydation.

L'influence de la température et celle de l'humidité sur les quantités des produits d'oxydation ont été étudiées.

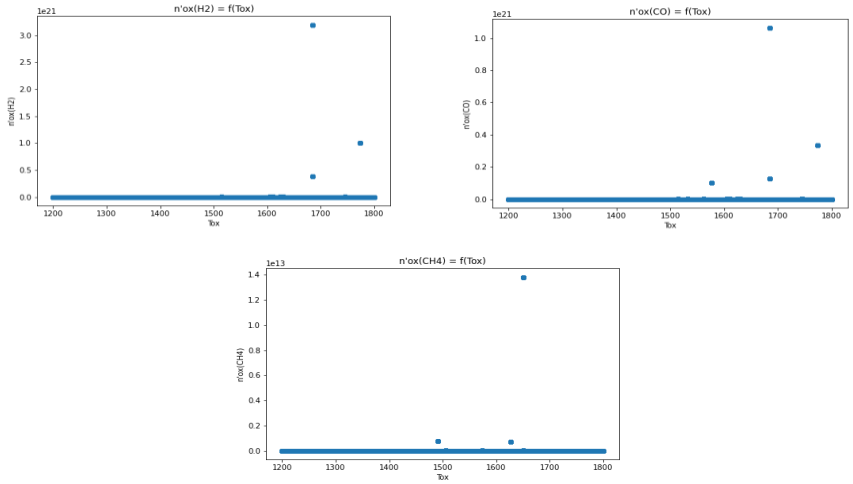


Figure 4 : quantité de matières d'oxydation en fonction de la température

L'analyse de ces figures indique que les composés d'intérêt ciblés sont en quantités maximales autour de 1600K. Plus spécifiquement, le bilan de matières de tous les composés est réalisé aux différentes températures auxquelles le dihydrogène est maximal et le monoxyde de carbone est maximal. Ces bilans sont indiqués par la figure qui suit.

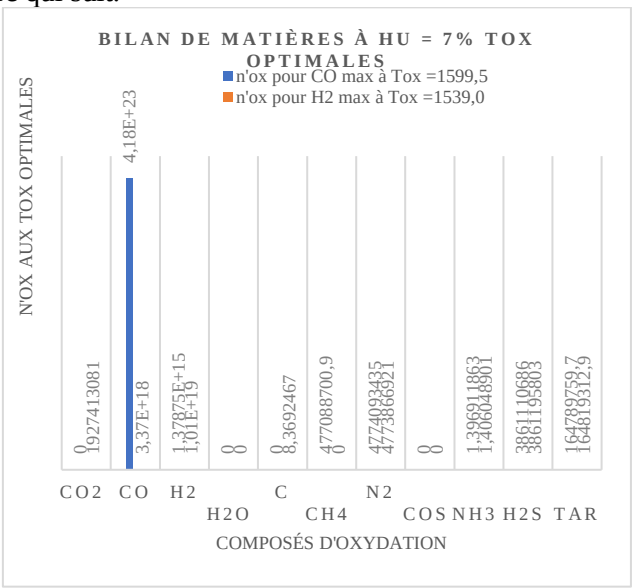


Figure 5 : Bilan de matières à la température optimale d'oxydation

La figure 5 indique que les quantités de monoxyde de carbone et de l'hydrogène sont respectivement maximales (4,18.1023 kmol pour le CO et 1,01.1019 kmol pour le H_2) aux températures de 1599,5 K et 1539,0 K pour l'humidité de 7%. Aussi indique-t-elle qu'à la température de 1599,5 K, la quantité de dihydrogène formé est de 1,37.1015 kmol et qu'à la température de 1539,0 K, la quantité de monoxyde de carbone est de 3,37.1018 kmol. Les meilleures performances énergétiques et environnementales inoffensives de l'hydrogène comparé au monoxyde de carbone imposent donc que pour cette humidité de 7%, l'oxydation se déroule à la température de 1539,0 K (d'ailleurs inférieure à la température où le monoxyde est maximal).

3-5- Réduction

En absence d'oxygène dans le réacteur et à l'équilibre thermodynamique, les composés de l'oxydation acheminent dans la zone terminale où se déroule la réduction. A cette étape, le char solide (C) est réduit dans les réactions gaz-solide (le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau s'ils sont disponibles établissent un équilibre avec le carbone). De même, la totalité de la molécule de tar disponible est décomposée à cette étape à haute température. Dans le présent travail, pour le ratio équivalent AB =0,5, le char et le tar n'ont pas connu l'oxydation. Ainsi donc, il est recherché la température à laquelle la totalité du char est réduite et la totalité du tar est décomposée ; puis la quantité de l'hydrogène est maximale [10]. Les figures qui suivent présentent la relation quantité de matière-température étudiée sur la plage de température 1100 K -1500 K.

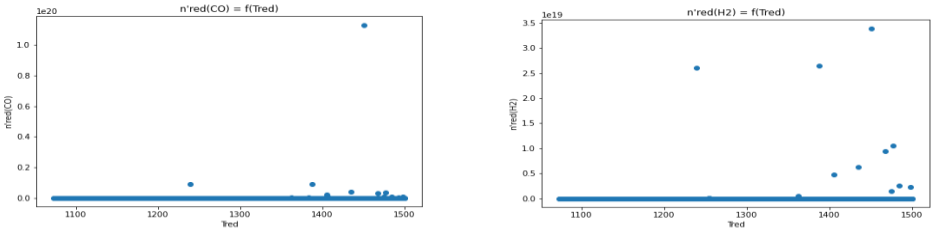


Figure 6 : quantités de matières en fonction de la température de réduction

Les éléments de la figure 6 indiquent que les composés d'intérêt ciblés sont en quantités maximales autour de 1438,25 K.

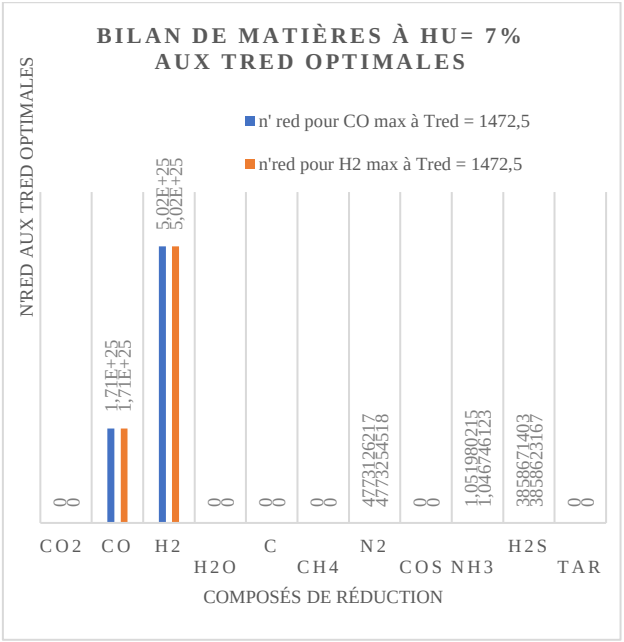


Figure 7 : Bilan de matière à la température optimale de réduction

La figure 7 montre que les quantités du dihydrogène et du monoxyde de carbone sont maximales à la même température égale à **1472,5 K**. Ces quantités sont respectivement de **$1{,}71.10^{25}$ kmol et $5{,}02.10^{25}$**

kmol pour le monoxyde de carbone et le dihydrogène. La totalité du méthane restant de l'oxydation a participé à la réaction eau-gaz dans laquelle la totalité de la vapeur d'eau est consommée.

3-6- Bilan calorifique

L'énergie que générait la combustion de 1000 kg de la biomasse brute est de **24134426 kJ** alors que celle que produiraient les produits de la conversion de cette même masse de biomasse est de **$1{,}69.10^{31}$ kJ**. L'énergie de combustion du syngaz représente ainsi **$7{,}00245.10^{23}$ fois** l'énergie de la combustion de la biomasse brute.

4- Conclusion

A la fin de la réaction de gazéification, le syngaz obtenu est majoritairement composé du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Il s'y trouve également du dioxyde de carbone et du méthane qui peuvent, dans un reformage catalytique être convertis en dihydrogène et du monoxyde de carbone. Certains autres composés tels l'ammoniac, l'anhydride sulfureux s'y trouvent en très faibles proportions. Par ailleurs, les conditions opératoires (température et humidité) dans lesquelles la présente simulation est réalisée font dépourvoir le syngaz du dioxyde de carbone et du méthane, deux principaux gaz à effet de serre. Le syngaz produit pourrait être utile pour la production d'électricité par cogénération, pour la synthèse des hydrocarbures, de méthanol ou d'alcools mixtes, d'hydrogène pur ou de méthane… Par ailleurs, en considérant les valeurs élevées de la teneur en soufre généralement détectées dans les biomasses dans cette étude, il est possible que la teneur du sulfure d'hydrogène (3,86 kmol.ppb) soit légèrement surestimée. Cependant, il convient de constater que cette teneur est très faible comparée à celle obtenue avec les matières résiduelles et pourrait être assez facilement débarrassé. De plus l'ammoniac ne se retrouve qu'en trace dans le syngaz ($1{,}05.10^{-9}$ kmol.ppb).

La validation du présent modèle par d'autres travaux de simulation et expérimentaux puis l'installation d'une petite unité de gazéification feront l'objet des prochains travaux.

5- Références bibliographiques

[1] S. B. Goura, B. Rafiou, O. B. M. Abdoulaye, et G. Moussa, « ARTISANAT ALIMENTAIRE, SECURITE ALIMENTAIRE ET LUTTE CONTRE LA PAUVRETE EN AFRIQUE : LE CAS DU BENIN », p. 83.

[2] J. Lavoie, « Modélisation numérique de la gazéification de la biomasse dans un réacteur à lit fluidisé », masters, École Polytechnique de Montréal, 2009.

[3] S. Fournier, I. Adje, et A. Okounlola-Biaou, « Filière huile de palme au Bénin : Une dynamique essentiellement artisanale », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 7, p. 175-181, mars 2000, doi: 10.1051/ocl.2000.0175.

[4] L. Badey, M. Torrijos, P. Sousbie, P. Pouech, et F. Bosque, « La valorisation des coproduits de l'huilerie par méthanisation », *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 19, n° 6, p. 358-369, 2012, doi: 10.1684/ocl.2012.0483.

[5] A. Diedhiou, « Étude hydrodynamique et valorisation énergétique pour transformation thermochimique de déchets de biomasse pour l'alimentation d'une briqueterie », These de doctorat, Compiègne, 2017.

[6] G. Groleau, « Modélisation d'un procédé de gazéification pour le traitement des matières résiduelles », masters, Polytechnique Montréal, 2019.

[7] A. Sharma, H. Sharma, et D. Lightfoot, « Sharma etal 2011 ». 27 avril 2015.

[8] C. Tanios, « Caractérisation, évaluation de la toxicité du biogaz issu de déchets ménagers et valorisation par reformage catalytique », p. 234.

[9] « Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas - Rauch - 2014 - WIREs Energy and Environment - Wiley Online Library ». https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wene.97.

[10] L. Emami Taba, M. F. Irfan, W. A. M. Wan Daud, et M. H. Chakrabarti, « The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 8, p. 5584-5596, oct. 2012

Etude de la contamination des eaux et sédiments de la rivière Mékrou

Togbé F. C. Alexis[1,2]*, Yété Pélagie[1], Ahlonsou E. Daniel[1,2], Adanhondji S. Marcos[3], Chouti K. Waris[3]

1 Laboratoire de Chimie Physique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Bénin
2 Laboratoire de Géosciences, de l'Environnement et Applications, Université Nationale des Sciences, Technologies, Ingénierie et Mathématiques, BP 2282, Abomey, Bénin
3 Unité de Chimie Inorganique, Ingénierie des Matériaux et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, Bénin
Courriel de l'auteur correspondant : abobosfr@yahoo.fr

Résumé :
La vie sur terre est possible grâce à certaines ressources vitales dont l'eau, indispensable pour le développement socioéconomique durable d'un pays. Face aux pressions anthropiques sur cet or bleu, il est nécessaire d'avoir un meilleur suivi des ressources en eau. C'est dans ce cadre que ce travail a étudié le niveau de contamination des eaux et sédiments de la rivière Mékrou liées aux activités agricoles. Il s'est agi de caractériser les échantillons, évaluer le niveau d'eutrophisation des eaux et proposer des mesures d'atténuation.
Des prélèvements d'échantillons au niveau de 8 sites le long de la rivière ont été faits. Les résultats de l'analyse de ces échantillons ont montré une forte contamination en conductivité, DCO, DBO5, SO_4^{2-} et MES principalement dans le village de Gorgoba et dans le village de Sakabo. La conductivité varie entre et 1662 µS/cm avec une valeur maximale enregistrée au niveau du village Tokoro. Le pH est relativement neutre en revanche, les teneurs en nitrites et en ammonium sont négligeables. Cette étude a permis de déduire que la qualité de l'eau et des sédiments de la rivière a été altérée par les activités anthropiques et les phénomènes naturels.
Des actions d'une agriculture saine sont en perspectives.
Mots clés : Mékrou, sédiment, eau, contamination

Contribution to the study of the contamination of water and sediments of the Mékrou River

Abstract :
Life on earth is possible thanks to certain vital resources, including water, which is essential for the sustainable socio-economic development of a country. Faced with anthropogenic pressures on this blue gold, it is necessary to have a better monitoring of water resources. It is in this context that this work studied the level of contamination of water and sediments of the Mékrou River related to agricultural activities. The aim was to characterize the samples, assess the level of eutrophication of the waters and propose mitigation measures. Sampling at 8 sites along the river was taken. The results of the analysis of these samples showed high contamination in conductivity, COD, BOD_5, $SO4^{2-}$ and MES mainly in Gorgoba village and Sakabo village. The conductivity varies between and 1662 µS/cm with a maximum value recorded at the Tokoro village. The pH is relatively neutral, however, nitrite and ammonium levels are negligible. This study deduced that the quality of the river's water and sediments has been altered by human activities and natural phenomena.
Actions for healthy agriculture are in prospect.
Keywords : Mékrou, sediment, water, contamination

1- Introduction

La vie sur terre est possible grâce à l'existence de certaines ressources vitales dont l'eau, denrée de grande importance pour les êtres vivants [1] .Elle est un élément indispensable pour la vie et pour le développement socioéconomique réel et durable d'un pays, il est donc nécessaire d'avoir une meilleure connaissance sur les ressources en eau existantes surtout les informations concernant : la vulnérabilité de ces ressources à un éventuel facteur, les mesures nécessaires pour les développer, les gérer et les protéger [2]. Les problèmes liés à la pollution des eaux et la pression anthropique au niveau des écosystèmes aquatiques très vulnérables exigent une surveillance permanente de leurs propriétés physico-chimiques, hydrodynamiques et biologiques.
Les déchets domestiques et industriels contiennent parfois des éléments traces métalliques et des matières organiques qui peuvent nuire à la santé humaine. Ces différents éléments chimiques répandus un peu partout sur le sol finissent par se retrouver dans les plans d'eau en général et dans les rivières en particulier. Or ces dernières constituent des milieux de haute productivité biologique et de fortes possibilités de production halieutique, ce qui leur confère une grande importance économique. Le dosage et l'élimination des métaux dans les sédiments de la rivière constituent une préoccupation importante pour la protection des écosystèmes [3]. Il est donc important de déterminer le niveau de

pollution des sédiments de la rivière Mékrou du fleuve Niger et évaluer le risque sanitaire qu'encourent les espèces aquatiques, l'environnement, ainsi que les populations de cette zone. La rivière de Mékrou étant sous la menace des activités anthropiques, le présent travail se veut étudier « l'influence des activités agricoles sur les eaux et sédiments de la rivière Mékrou

2- Matériel et méthodes

2-1- Matériel

Pour étudier l'impact des activités agricoles sur la qualité des eaux et sédiments du bassin de la rivière Mékrou, des prélèvements d'eau et de sédiments ont été réalisés en septembre 2021 sur huit (08) sites répartis dans les communes de Péhunco et Kouandé (Yakabissi, Gorgoba, Somboko, Tokoro, Makrou, Kpékpakara, Sakabou et Gnémasson).



Figure 1 : Echantillons de sédiments prélevés

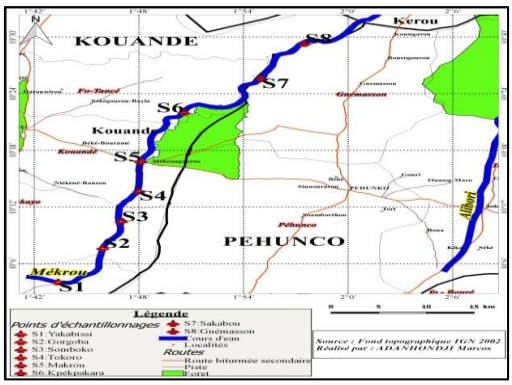


Figure 2 : sites de prélèvements des échantillons

2-2- Méthodes

2-2-1- Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des bouteilles en polyéthylène de 1,5 L préalablement nettoyées. Pour chaque site, une carotte de sédiment de 10 cm de longueur et 2 cm de diamètre a été prélevée à l'aide d'un tube. Les différents prélèvements d'eau ont été réalisés dans le bassin de la rivière Mékrou à 3 distances différentes sur la largeur afin d'avoir un échantillon représentatif du site. Tous les échantillons ont été transportés rapidement au laboratoire afin d'être conservés à 4°C et à l'obscurité avant analyse.

Au laboratoire, les échantillons d'eau ont été numérotés de S1 à S8. En ce qui concerne les sédiments, un découpage des carottes par tranche de 2 cm d'épaisseur a été fait. Les analyses ont concerné les premiers 2 cm. Pour l'analyse de métaux traces, les sédiments étiquetés de Se1 à Se8, ont été séchés sous une hotte à flux laminaire pendant 24 heures puis tamisés. La méthode utilisée pour la minéralisation des sédiments est celle de la norme NF X31-147. Les sédiments séchés à la température ambiante pendant quelques jours sont tamisés et séchés dans une étuve à 40°C durant 1 heure. La partie inférieure à 2 mm est ensuite broyée afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 250 µm. La minéralisation est réalisée sur environ exactement 0,5 g de cette poudre avec 6 mL d'acide chlorhydrique et 2 mL d'acide nitrique (eau régale). Cette étape se fait à 95°C pendant 75 minutes sur un bloc chauffant. Le minéralisât est ensuite ajusté à 50 mL dans une fiole avec de l'eau déminéralisée. La solution centrifugée ou filtrée avant les différents dosages est appelée le distillat50.

2-2-2- Paramètres d'analyses

La température, la conductivité et le pH ont été mesurés in situ grâce à un pH-mètre multiparamètres numérique de type WTW 340i.

Principe du dosage des sulfates

Les sulfates sont dosés par néphélométrie selon la méthode AFNOR (T90-040)[4]. Les ions sulfates réagissent en présence de chlorure de baryum en milieu acide chlorhydrique pour former un précipité de sulfate de baryum, qui est stabilisé à l'aide d'un agent stabilisant qui absorbe à la longueur d'onde de 650 nm.

Principe du dosage des nitrites

Les nitrites ont été dosés selon la méthode AFNOR (T90-013)[5]. L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites et qui absorbe à la longueur d'onde de 435 nm

Principe du dosage des nitrates

La méthode AFNOR (T90-012)[6] a permis de doser les nitrates. En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium de couleur jaunâtre. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée par colorimétrie à la longueur d'onde de 415 nm

Principe du dosage des chlorures

Les chlorures ont été analysés selon la méthode AFNOR (T90-014)[7]. La méthode de Mohr est un dosage par précipitation en milieu neutre. Elle est basée sur le titrage des chlorures en milieux neutre par une solution de nitrate d'argent (0,1 N) en présence d'un indicateur coloré qui est le chromate de potassium.

Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre a été analysé selon la méthode normalisée AFNOR[8] T90-101. Cette méthode est basée sur une ébullition à reflux d'une prise d'essai d'un échantillon en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions.

Mesure de la demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO5)

La méthode avec OxiTop® repose sur une mesure de la pression dans un système clos. Les micro-organismes qui se trouvent dans l'échantillon consomment l'oxygène en formant du CO_2. Celui-ci est absorbé par NaOH et il s'en suit une dépression dont la mesure peut être traduite directement en mg d'O_2/L[9].

Détermination du carbone organique dissous (COD)

Les mesures du carbone organique dissous contenu dans les eaux prélevées et les extraits de sédiments ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type TOC-V CSN de Shimadzu, en utilisant la méthode NPOC qui élimine le carbone inorganique par ajout d'acide (HCl 2M) avant l'analyse. Le principe repose sur une combustion oxydative à 720°C en présence d'un catalyseur en billes d'alumine platinisées, afin d'estimer la quantité de carbone par absorption du CO_2 en infrarouge. La limite de détection pour le COD est de 0,1 mg/L.

Détermination du Carbone Organique Total

Le carbone organique total dans les sédiments a été déterminé par titrage. Pour ce faire, une solution de bichromate de potassium est ajoutée à un échantillon en présence d'acide sulfurique. Après la réaction, le dosage de la quantité de bichromate qui n'a pas réagi avec l'échantillon permet d'établir la concentration de carbone organique total.

Détermination de l'azote total

Par la méthode Kjeldahl, l'azote ammoniacal et l'azote organique sont dosés simultanément. La détermination de l'azote total Kjeldahl s'effectue en deux étapes. La première étape est une digestion en milieu acide qui transforme tous les composés organiques azotés en azote ammoniacal. Dans la seconde étape, les ions ammonium sont dosés par un système automatisé. Les ions ammonium réagissent avec du salicylate, du nitroferricyanure et de l'hypochlorite de sodium pour former en milieu alcalin un complexe salicylate ammoniacal, dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal[10].

Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Cette détermination suit un procédé à trois (03) phases :

- Déplacement des cations échangeables et leur substitution avec un cation monovalent (NH_4^+)

A cette phase les cations échangeables et l'hydrogène du complexe adsorbant (complexe argilo-humique du sol) sont déplacés par un cation monovalent (l'ammonium d'une solution tamponnée d'acétate d'ammonium pH = 7) ; à l'issue de cette phase, le complexe est saturé à l'aide de la solution d'acétate d'ammonium et le filtrat recueilli est utilisé pour déterminer les cations échangeables (Ca, Mg, K et Na).

- Lavage du matériau à l'alcool éthylique 95°

En dehors du complexe, un excès du cation monovalent de saturation humecte le matériau : il y a donc lieu d'éliminer ces excès en procédant à un lavage à l'alcool.

- Déplacement du cation saturant par un autre cation monovalent (K+)

Le cation NH_4^+ est récupéré à l'aide d'une solution de KCl, 10%. Il est alors dosé par distillation et permet de connaître le nombre de site disponible sur le complexe adsorbant et par conséquent la capacité d'échange cationique de ce dernier[11].

Détermination des phosphates et ammonium

La détermination du phosphate et de l'ammonium s'effectue en deux étapes. La première étape est une digestion en milieu acide qui transforme tout le phosphore présent en orthophosphate et tous les composés organiques azotés en azote ammoniacal. Dans la seconde étape, les ions orthophosphates et les ions ammonium sont dosés par un système automatisé. L'ion orthophosphate réagit avec l'ion molybdate et l'ion antimoine pour former un complexe phosphomolybdate. Ce dernier est réduit avec l'acide ascorbique en milieu acide pour provoquer l'apparition du bleu de molybdène, dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration de l'ion orthophosphate. Les ions ammonium réagissent avec du salicylate, du nitroferricyanure et de l'hypochlorite de sodium pour former en milieu alcalin un complexe salicylate ammoniacal, dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal[12].

3- Résultats et discussion

3-1- Résultats

3-1-1- Paramètres physico-chimiques des eaux

Les résultats des analyses physico-chimiques (pH, conductivité et température) des échantillons d'eau prélevés sur les sites sont consignés dans le tableau I ci-dessous.

Paramètres	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8
pH	7,50	7,18	7,50	6,81	7,10	7,26	7,02	7,18
Conductivité (µS/cm)	251	336	257	1662	544	363	464	351
Température (°C)	28	30,2	26,3	28	28,6	29,2	30,5	29,2

Tableau I : Variation du pH, de la conductivité et de la température par site de prélèvements

D'après les résultats du tableau , les valeurs de pH mesurées au niveau des sites varient de 6,81 à 7,50. Le pH élevé est enregistré dans les villages de Yakabissi et Soboko respectivement sur les sites 1 et 3. La plus faible valeur est observée dans le village de Tokoro qui est le site 4 et avec une valeur de 6,81. Ces valeurs ne dépassent pas les normes Béninoises en ce qui concerne les eaux de surface (6,5-8,5) et on peut conclure que ces pH sont favorables au développement des espèces aquatiques[13].

La conductivité est un paramètre qui permet l'évaluation du degré d'ionisation d'une eau. Ce paramètre dépend essentiellement de la présence des différents ions (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-) et aussi de leurs concentrations[14]. D'après les résultats obtenus (Tableau I) on remarque que les valeurs de conductivité dépassent largement la norme. L'augmentation de la conductivité dans les sites localisés est probablement liée aux précipitations mesurées pendant la campagne de prélèvement. Ce qui a conduit au lessivage des sols et à la re-solubilisation du magnésium et du calcium.

La température est élevée dans les villages de Gorgoba et Sakabo respectivement sur les sites 2 et site 7 avec une valeur moyenne de 30°C et faible dans les villages de Soboko avec une valeur de 26,3 ceci au niveau du site 3.

La figure 3 montre les variations des teneurs en ammonium des échantillons d'eau analysés avec une concentration élevée dans le village de Gorgoba (site 2) (0,55mg/L) et faible dans le village de sakabo (site 7) (0,23mg/L).

D'après la figure, les concentrations en nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) sont plus élevées dans le village Gorgoba (site 2) avec des teneurs respectives de 1,4 mg/L et 0,025 mg/L ; leurs faibles valeurs sont obtenues dans les villages Makrou (site 5) et village Sakabo (site 7) avec des teneurs respectives de 0,6 mg/L et 0,001 mg/L

Les concentrations de nitrites (NO_2^-) sont inférieures à la norme Béninoise qui recommande une concentration de 3,2 mg. L^{-1} pour les eaux potables. Les concentrations de nitrates (NO_3^-) sont comprises entre 0,60 mg. L^{-1} (Site 5) et 1,4 mg. L^{-1} (Site 2). Toutes les concentrations des nitrates sont largement inférieures à la norme de 45 mg. L^{-1} en vigueur au Bénin par rapport aux eaux potables. Les concentrations en nitrites et en nitrates sont faibles malgré les activités agricoles assez intensives dans la région. Cela suppose que l'azote dissous pourrait se trouver sous forme organique ou/et ammoniacale

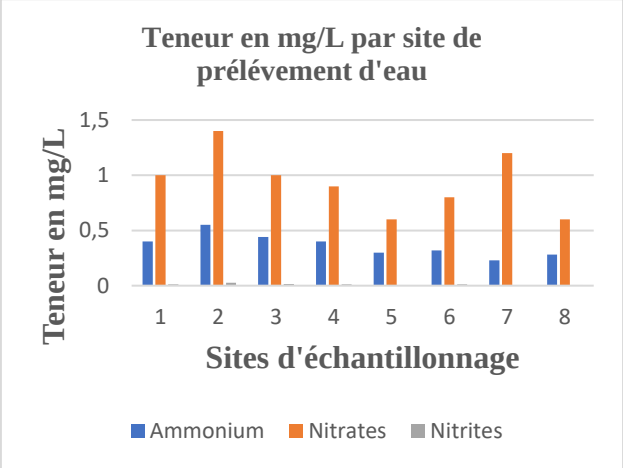


Figure 3 : Teneur en ammonium, en nitrates et en nitrites par site de prélèvement d'eau

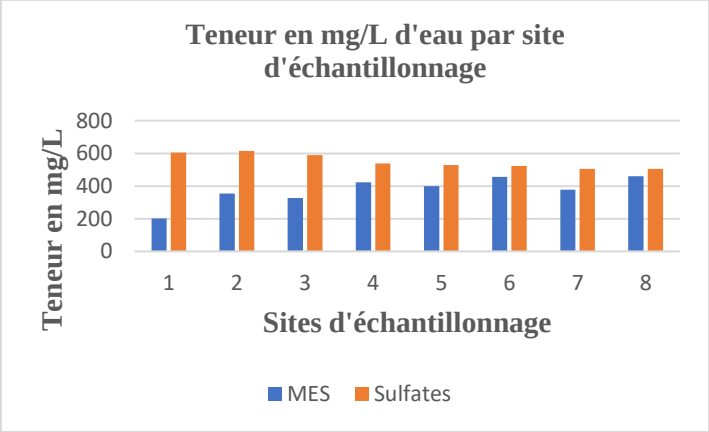


Figure 4 : Teneur en MES, sulfates dans les eaux

Il n'existe pas de norme pour limiter la présence de MES dans les eaux de surface destinées à la potabilisation au Bénin et évaluer la qualité de ces eaux. Les MES transportent souvent dans la colonne d'eau divers contaminants adsorbés sur les particules. Les valeurs de MES varient entre 201 et 460 mg. L^{-1}. Les principales sources de MES en milieu rural sont les activités anthropiques (agriculture) ou la lixiviation naturelle des sols, en particulier pendant la période humide. Le débit faible de l'eau et l'évaporation de l'eau pendant la période sèche entraînant une concentration de la phase solide, ce qui induit une augmentation en MES.

Les concentrations en sulfates obtenus sont plus élevées dans le village Gorgoba (site 2) avec une valeur de 614,5mg/L par contre dans les villages Sakabo (site 7) et Saramarou (site 8) des valeurs de 505,2mg/L ont été enregistrées.

Les concentrations de sulfates sont largement au-dessus de la norme Béninoise fixée à 500 mg. L^{-1} dans toutes les stations pendant les deux saisons. Les sulfates peuvent être d'origine naturelle (dissolution des roches et de l'oxydation des minéraux sulfurés) et/ou d'origine anthropique (retombées atmosphériques et eaux usées). Dans cette région, les sulfates pourraient des engrais (activités agricoles).

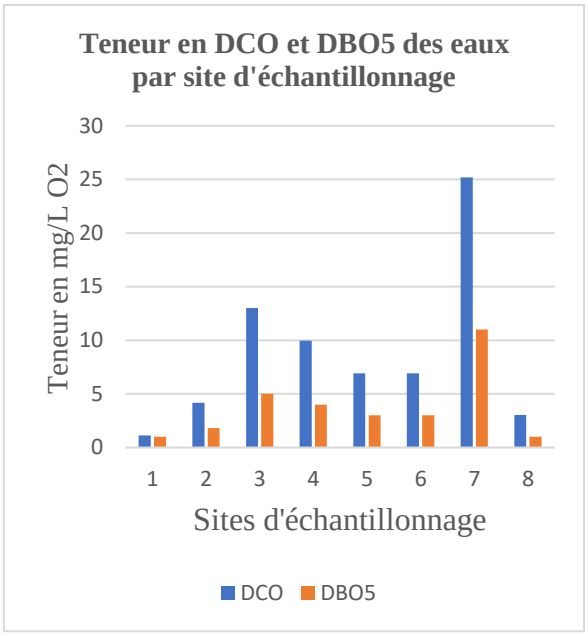


Figure 5 : Teneur en DCO et DBO_5 dans les eaux

Les concentrations élevées en DCO et en DBO_5 sont plus élevées dans le village Sakabo (site 7) avec des teneurs respectives de 25,18 mg/LO_2 et 11mg/LO_2 ; leurs faibles valeurs sont obtenues dans le village de Yakabissi (site 1) avec des teneurs respectives de 2,7 mg/LO_2 et inférieur à 1 mg/LO_2.
En ce qui concerne la DCO, les valeurs mesurées varient de 1,13 à 25,18 mg O_2. L^{-1}. Les charges organiques difficilement dégradables sont importantes au niveau du site 7. Ceci pourrait être expliqué par le lessivage des composés organiques accumulés dans les sols après précipitations.
La DBO_5 est élevée au niveau du site 7 et faible au niveau du site 1. La valeur élevée de la DBO5 enregistrée au niveau du site 7 (11 mg O_2. L^{-1}) pourrait s'expliquer pas le rejet des activités agricoles et d'élevage fortement développées dans cette partie de la rivière.
Dans le but d'estimer la biodégradation de la matière organique présente dans les différents échantillons d'eau, nous avons calculé le ratio DCO/DBO_5 qui est utilisé souvent dans la littérature pour caractériser les eaux[15]. D'où :
DCO/DBO_5<2 : effluent facilement biodégradable ;
2< DCO/DBO_5<3 : effluent biodégradable ;
DCO/DBO_5>3 : effluent non biodégradable.
Les résultats de calculs de ratio DCO/DBO_5 sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II : Valeurs de ratio DCO/DBO_5 des eaux

Echantillons	Rapport DCO/DBO5	Biodégradabilité
S1	1,14	Facilement biodégradable
S2	2,31	Biodégradable
S3	2,60	Biodégradable
S4	2,49	Biodégradable
S5	2,30	Biodégradable
S6	2,30	Biodégradable
S7	2,28	Biodégradable
S8	3,04	Non biodégradable

Les résultats de calculs montrent sur la majorité des échantillons un ratio 2< DCO/DBO_5<3, ce qui indique que la charge polluante contenue dans ces eaux est biodégradable.

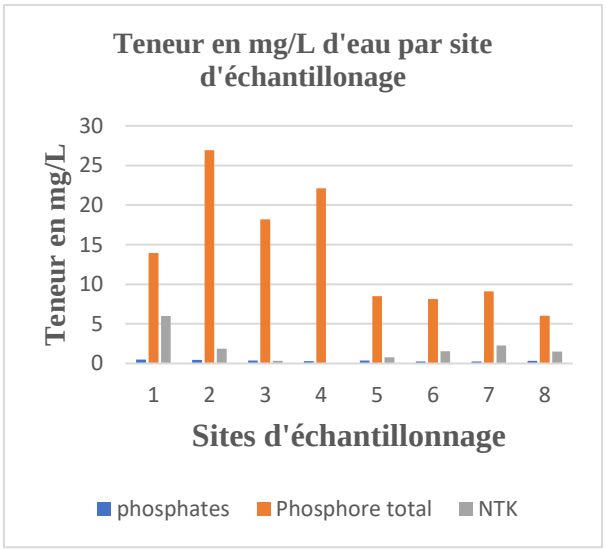


Figure 6 : Teneur en phosphates, en phosphore total et en NTK dans les eaux

En ce qui concerne les phosphates, les concentrations varient entre 0,27 et 0,49 mg/L. Les teneurs élevées de phosphate sont obtenues à Yakabissi avec une valeur moyenne de 0,49 mg/L et la faible valeur obtenue dans les villages de Kpekpakara et Sakabo avec une valeur moyenne de 0,27 mg/L.
Les concentrations élevées de NTK sont obtenues dans le village de Yakabissi (site 1) avec une valeur moyenne de 6 mg/L et faible dans le village de Tokoro avec une valeur moyenne de 0,04 mg/L.
D'après les résultats obtenus, nous constatons que les eaux du bassin de la rivière Mékrou sont caractérisées par des valeurs élevées de $SO4^{2-}$, de DBO_5 et en MES.

3-1-2- Paramètres physico-chimiques des sédiments

Le sédiment est considéré comme un outil d'interprétation et de lecture efficace en termes de management environnemental. En effet, ils constituent un compartiment intégrateur des contaminations qui vient en complément des résultats obtenus dans les eaux qui sont représentatifs d'un instant donné. De façon générale, le sédiment agit à la fois comme un compartiment de stockage et/ou de source de contamination métallique en fonction des conditions du milieu aquatique à travers les deux phénomènes de piégeage et de mise en solution de particules contaminées par les éléments métalliques. L'étude de la qualité des sédiments des milieux aquatiques a fait l'objet de plusieurs travaux à l'échelle internationale[16,17] et locale[18].

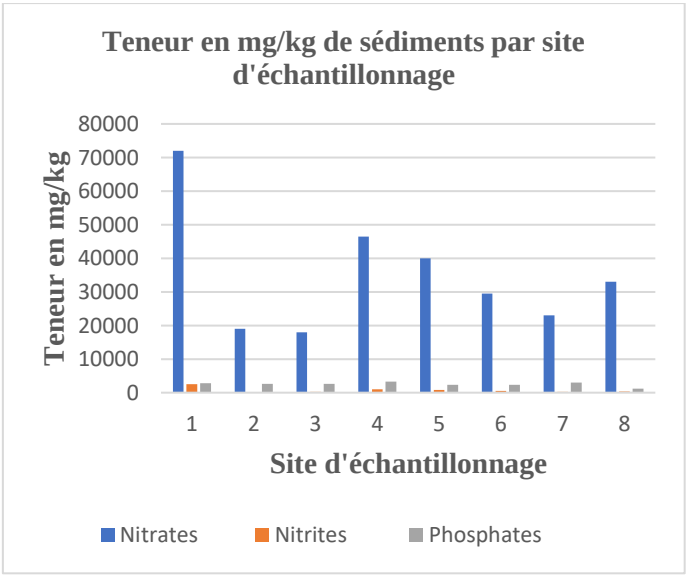


Figure 7 : Teneur en nitrates, nitrites et en phosphates dans les sédiments

La figure 7 illustre les variations des valeurs de la teneur en nitrates, en phosphates et en nitrite entre les différents sites analysés.
L'analyse de la figure 7 révèle que la teneur maximale en nitrates est enregistrée au niveau du site 1 et la valeur minimale est notée au niveau du site 3. Leur teneur en nitrites varie de 165mg/Kg à 2570mg/Kg.
D'après la même figure, la valeur maximale de la teneur en phosphores totaux est enregistrée sur le site 4 et la valeur minimale est notée sur le site 8.

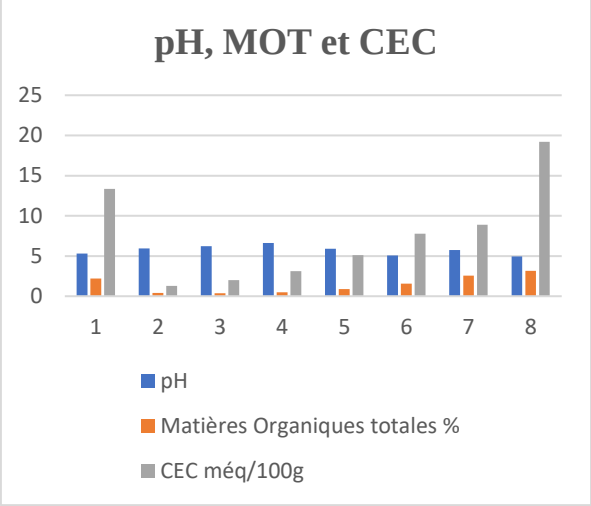


Figure 8 : pH, MOT, CEC dans les sédiments

En analysant les résultats de la figure 8, on constate que les pH sont inférieurs à 7. La valeur maximale est notée au niveau du village Tokoto avec une valeur de 6,63 et la valeur minimale est enregistrée dans le village de Saramarou avec une valeur de 4,93.
Des résultats de cette même figure, on peut déduire que le pourcentage de matières organiques dans l'ensemble de nos échantillons est faible avec des valeurs comprises entre 0, 38% (site 3) et 3,14% (site 8).
En ce qui concerne la CEC, la valeur maximale est notée dans le village de Saramarou (site 8) avec une valeur de 19,200 méq/100g et la valeur minimale est notée dans le village de Gorgoba (site 2) pour une valeur de 1,280 méq/100g.

3-2-discussion

La température est un paramètre qui influence les diverses activités biologiques et chimiques dans l'eau et joue un rôle principal dans la distribution et le développement de la faune et la flore. En effet, une température d'eau élevée est nocive pour la vie aquatique puisqu'elle contribue à la réduction de la teneur en oxygène dans l'eau. Par conséquence, elle aide à augmenter la croissance rapide des algues et des microorganismes. Nos mesures démontrent que la température des échantillons d'eau analysés est comprise entre 28°C et 30.5°C. Ces différences dépendent simplement du jour et de l'heure à laquelle la température a été mesurée. De plus, la température au sud du Bénin est généralement plus élevée pour cette période d'année. Donc pour une meilleure comparaison, une mesure de la température des différents sites doit être réalisée dans la même journée. Néanmoins, les températures semblent être dans la limite pour cette période de l'année.
Le pH indique le degré d'acidité ou d'alcalinité de l'eau. Les valeurs du pH de divers sites varient entre 6,81 et 7,50. Il varie donc entre pH neutre et légèrement alcalin, signe de la présence des carbonates. Cependant, le pH de tous les sites est dans la limite acceptable par l'organisation mondiale de la santé (pH entre : 6.5-8.5). Donc la vie aquatique dans ces différents sites n'est pas menacée.
La conductivité est la mesure de la capacité de l'eau à conduire le courant électrique et elle dépend de la concentration en ions. C'est pour cela, elle peut être aussi une mesure indirecte des matières totales dissoutes. Les valeurs de la conductivité de sites choisis sont comprises entre 251 et 1662µS/cm. Cependant, la seule valeur dépassant celle de la limite précisée par le WHO (1500µS/cm) est celle du site 4. Ces valeurs indiquent probablement la présence des quantités élevées des ions ou des

contaminants dans l'eau, en comparaison avec les autres sites. Ceci pourrait être dû aux activités humaines importantes effectuées dans cette zone, surtout les déversements des eaux usées.
Nous avons observé que la concentration des nitrites dans les échantillons d'eau ne dépassent pas la limite déterminée par le WHO (0.1mg/L) dans les 8 sites. Cependant, nous avons constaté tout le contraire au niveau des sédiments avec des teneurs qui sont largement supérieures à celle de la limite, ceci est un signe de pollution majeure. Notons qu'une concentration élevée de nitrite dans l'eau est souvent dues à la décomposition biologique de matières organiques azotées présentes dans les eaux usées et les déchets animaux et végétaux. Donc on peut conclure, que les sédiments dans le site 1 peut constituer un risque danger pour les habitants de ce village (le nitrite peut causer le développement de cancer et la maladie méthémoglobine.
Les concentrations de nitrate dans les divers sites sont comprises entre 0,6 et 1,4mg/L. La concentration la plus élevée est observée à Gorgoba (1,4mg/L), mais elle est toujours inférieure à la limite du WHO (qui est égale à 50 mg/L). Dans les échantillons de sédiments, les concentrations varient de 18000mg/Kg à 72000mg/Kg. Cesss valeur élevée peuvent être dues à l'utilisation excessive d'engrais dans l'agriculture, aux déchets végétaux et animaux ainsi qu'aux effluents domestiques.
Tous les échantillons d'eau ont des concentrations de sulfate très loin de la limite maximale acceptable de WHO pour le sulfate (250mg/L).
Des quantités de phosphate négligeables ont été observées dans la plupart de échantillons d'eau. Mais nous constatons une concentration élevée au niveau des sédiments notamment ceux du site 4. Cette concentration élevée en phosphate pourrait être due à l'utilisation des fertiliseurs phosphatés et les fumiers de fermes à doses très élevées proche de ce village.
Les concertations des eaux en sulfates sont supérieures à la valeur limite exigée selon la norme Béninoise en ce qui concerne les eaux potables (1200mg/kg). Ce qui nous permet de dire que la présence des sulfates dans ces eaux expliquerait donc leur légère acidité et cela pourrait avoir un risque sur l'environnement.
La CEC est une indication importante de la fertilité des sédiments. Plus la CEC est élevée, plus elle peut retenir des cations dans le sédiment, moins ces cations peuvent servir à améliorer la structure du sédiment ($Ca^{2+,}$ par exemple) ou à alimenter les végétaux ($NH4^{+}$, par exemple). La CEC dépend des quantités et sortes d'argiles et de la matière organique présente, plus il y en a, plus la CEC est élevée. Il est à signaler que les valeurs de la CEC de nos échantillons ne sont pas élevées, elles varient entre 1,280méq/100g et 19,200méq/100g et cela est directement attribuable aux faibles teneurs de la matière organique dans l'ensemble des échantillons d'eau.

4- Conclusion

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'évaluation de la qualité environnementale des eaux et sédiments de la rivière Mékrou dont les eaux sont notamment utilisées pour la potabilisation et pour l'irrigation. Le choix de notre zone d'étude a été porté sur les communes de Kouandé et Pehunco, traversées par la rivière Mékrou.
Ces dernières décennies, la rivière Mékrou subit une forte pression anthropique dû à la croissance démographique importante ainsi qu'aux activités agricoles intenses. Ces activités produisent des volumes importants de déchets de tout genre rejetés directement dans le milieu naturel, ce qui peut menacer l'homme et son environnement.
Cette étude est une première étude complète des milieux aquatiques en intégrant les paramètres physico-chimiques dans les compartiments eau et sédiment.
Ce travail nous a permis d'évaluer l'impact de ces activités agricoles sur la qualité des eaux et des sédiments des huit villages choisis. Les eaux de la rivière Mékrou, ont révélé une pollutiondes eaux et sédiments principalement sur le site 2 dans le village de Gorgoba. Nous avons enregistré des concentrations élevées en DCO, MES et $SO4^{2-}$. Les échantillons d'eau du village de Sakabo (site 7) se caractérisent par des concentrations élevées en DCO et DBO5.
La contamination des eaux de ces cours d'eau est fortement liée aux rejets des activités, agricoles, mais aussi aux activités artisanales comme les tanneries situées à proximité des sites d'échantillonnage. Elle est également liée à la pollution diffuse tout au long de la rivière Mékrou, ce qui complique souvent l'identification des sources de pollution. Les ratios DCO/DBO5 calculés pour tous les échantillons d'eau ont montré que la pollution présente dans les cours d'eau est néanmoins biodégradable.

La présente étude a montré que les rejets agricoles provoquent la dégradation de la qualité de l'eau et des sédiments de la rivière Mékrou. Ce qui rend les eaux des cours d'eau impropres à l'irrigation et à la production de l'eau potable.

Dans le contexte de l'évolution démographique récente et rapide de cette zone géographique, l'amélioration de la qualité de l'eau représente un véritable défi pour la rivière Mékrou, principale ressource en eau d'irrigation et eau potable du nord-ouest du Bénin

5- references bibliographiques

[1] Koudamiloro, O., Vissin, E. W., Sintondji, L. O., & Houssou, C. S. (2015). Effets socioéconomiques et environnementaux des risques hydroclimatiques dans le bassin versant du fleuve Ouémé à l'exutoire de Bétérou au Benin (Afrique de l'Ouest). *Liège, Belgium*, 543-548.

[2] Belghiti, M. L., CHAHLAOUI, A., Bengoumi, D., & El Moustaine, R. (2013). Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe plio-quaternaire dans la région de Meknès (Maroc). *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (14).

[3] Lalèyè, P., Chikou, A., Gnohossou, P., Vandewalle, P., Philippart, J. C., & Teugels, G. (2006). Studies on the biology of two species of catfish Synodontis schall and Synodontis nigrita (Ostariophysi: Mochokidae) from the Ouémé River, Bénin. *Belgium Journal of Zoology*, *136*(2), 193-201.

[4] Bacha, N., & Achour, S. (2013). INFLUENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA STOECHIOMETRIE SULFATE D'ALUMINIUM/ACIDE PYROMELLITIQUE EN EAU DISTILLEE. *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (13).

[5] El Ouedghiri, K., El Oualti, A., El Ouchy, M., Zerrouq, F., Chahdi, F., & Lalami, A. (2014). Risques sanitaires liés aux composés chimiques contenus dans l'eau de boisson dans la ville de Fès : Cas des ions nitrates et nitrites (Health risks of the chemicals in drinking water in the city of Fez : nitrate and nitrite ions). *J. Mater. Environ. Sci*, *5*, 2284-2292.

[6] Kammerer, M., Pinault, L., & Pouliquen, H. (1992). Teneur en nitrate du lait. Relation avec sa concentration dans l'eau d'abreuvement. In *Annales de recherches vétérinaires* (Vol. 23, No. 2, pp. 131-138).

[7] Aminot, A., & Kerouel, R. (1982). Dosage automatique de l'urée dans l'eau de mer: une méthode très sensible à la diacétylmonoxime. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *39*(1), 174-183.

[8] Fatombi, J. K., Jossé, R. G., Wotto, V., Aminou, T., & Coulomb, B. (2007). Paramètres physico-chimiques de l'eau d'Opkara traitée par les graines de Moringa oleifera. *JOURNAL-SOCIETE OUEST AFRICAINE DE CHIMIE*, *23*, 75.

[9] Larif, M., Soulaymani, A., & Elmidaoui, A. (2013). Evaluation spatio-temporelle du degré de la pollution industrielle oléicole sur les cours d'eaux de l'oued Boufekrane dans la région de Meknès. *J. Mater. Environ. Sci*, *4*(3), 432-441.

[10] ASSESS, N. I. G. J. T. (2000). L'intéret du dosage de l'azote total et de l'azote assimilable dans le moût comme indicateur de la nutrition azotée de la vigne. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, *34*(2), 75-82.

[11] Bigorre, F., Tessier, D., & Pédro, G. (2000). Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, *330*(4), 245-250.

[12] Liu, Y., Kumar, S., Kwag, J. H., & Ra, C. (2013). Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *88*(2), 181-189.

[13] Evette, A., Martin, F. M., Janssen, P., Dommanget, F., Borg, D., & Cavaillé, P. (2020). Génie végétal en berges de rivière et invasions biologiques. *Science Eaux & Territoires, article hors-série, 4 p.*

[14] Halitim, A., Robert, M., Tessier, D., & Prost, R. (1984). Influence des cations échangeables (Na+, Ca++, Mg++) et de la concentration saline sur le comportement physique (rétention en eau, conductivité hydraulique) de la montmorillonite. *Agronomie*, *4*(5), 451-459.

[15] Yapo, B. O., Mambo, V., Séka, A., Yapi, A. D., & Houenou, P. (2009). Caractérisation par fractionnement gravimétrique de la matière organique contenue dans les eaux usées : application à l'étude de la biodégradabilité. *Journal de la Société ouest-africaine de chimie*, *27*, 21-37.

[16] Feray, C., Balandras, B., & Montuelle, B. (2003). Dynamique des communautés nitrifiantes en sédiment : un modèle pour l'étude des perturbations en milieux aquatiques. *Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Eléments physico-chimiques et biologiques, MONTUELLE B.*, 71-103.

[17] Lafont, M., Vigneron, S., & Fournier, A. (2001). *Evaluation de l'effet des rejets polluants sur les milieux aquatiques situés dans des environnements imperméabilisés : proposition d'une approche intégrée* (Doctoral dissertation, irstea).

Groupe thématique 1 *(ReMOA):* Chimie des matériaux naturels et de synthèse

Production et caractérisation de cendre de balle de riz en vue de son utilisation pour le remplacement partiel du ciment dans les matériaux de construction

Garba Labo Mahaman Nazirou*[1] ; Yao Kouassi Benjamin[1]

[1] *Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, courriel : labo.garba21@inphb.ci*

[2] *Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire,*
Courriel : benjamin.yao@inphb.ci

Résumé

La gestion des déchets est une question centrale en matière de bien-être et de réduction de la pollution [1]. Environ 160 millions tonnes de balles de riz sont produites chaque année dans le monde entier. Une grande partie de ces déchets est brûlée, ce qui produit de la cendre. Cela constitue une véritable source de pollution de l'environnement [2], [3]. Ce travail porte sur la valorisation de cendre de balle de riz pour le remplacement partiel du ciment. La matière première a été collectée à Yamoussoukro. La cendre est produite à 500°C et à température non contrôlée. Les résultats ont montré un taux d'humidité (2 – 8 %), le taux de matière volatile (1 à 2 %), le taux de cendre 98 %, un COT de 1% et un pH (8 – 9). L'analyse XRF et IRTF ont montré que la cendre contient plus de 90 % de silice. L'analyse DRX révèle la présence d'une phase amorphe hautement réactive. La cendre riche en silice amorphe peut non seulement être utilisée comme matériaux pouzzolanique naturels mais aussi comme substitut potentiel au ciment. Cela contribue à la réduction de l'émission de CO_2, au réchauffement climatique et donnera l'accès aux matériaux à faible impact environnemental.

Mots clés : Production, ciment, cendre, caractérisation.

Production and characterisation of rice husk ash for use as a partial replacement for cement in building materials

Abstract

Waste management is a central issue in welfare and pollution reduction [1]. Approximately 160 million tonnes of rice husks are produced each year worldwide. Much of this waste is burnt, producing ash. This constitutes a real source of environmental pollution [2], [3]. This work deals with the recovery of rice husk ash for the partial replacement of cement. The raw material was collected in Yamoussoukro. The ash was produced at 500°C and at uncontrolled temperature. The results showed a moisture content (2 - 8%), volatile matter content (1 - 2%), ash content 98%, TOC 1% and pH (8 - 9). XRF and FTIR analysis showed that the ash contains over 90% silica. XRD analysis revealed the presence of a highly reactive amorphous phase. The amorphous silica-rich ash can not only be used as a natural pozzolanic material but also as a potential substitute for cement. This contributes to the reduction of CO2 emissions, global warming and will give access to materials with low environmental impact.

Keywords : Production, Cement, Ash, Characterization.

Introduction

Les émissions excessives de dioxyde de carbone, l'un des principaux gaz à effet de serre, et l'énorme consommation d'énergie lors de la production de matériaux de construction sont des problèmes qui menacent le monde entier [4]. Le secteur de la construction représente environ 40 % des émissions totales de CO_2 et les matériaux de construction conventionnels sont considérés comme les principaux responsables [5]. Selon l'Agence internationale de l'énergie, environ 10 % de l'émission de CO_2 d'origine humaine provient uniquement de l'industrie de ciment [6]. Cette quantité devrait augmenter en raison de l'augmentation progressive de la population et du développement des infrastructures dans les pays développés et en développement [7].

Outre les impacts environnementaux du PC, d'autres limitations telles que la consommation importante d'énergie et l'utilisation excessive de matières premières naturelles non renouvelables ont soulevé de sérieuses inquiétudes quant à sa durabilité [8]. C'est pourquoi il existe une demande croissante pour un liant alternatif à faibles émissions de carbone qui pourrait au moins remplacer partiellement ou totalement le PC. Selon plusieurs auteurs, l'utilisation des sous-produits industriels et agricoles tels que les cendres volantes, la fumée de silice, les cendres de biomasse agricoles dans les matériaux de construction pourrait être une solution [9], [10] [11], [12] [13]. Ses-produits ont souvent des propriétés pouzzolaniques qui leur permettent de réagir avec les produits chimiques du ciment pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux [14]. C'est dans ce sens que ce travail porte sur la valorisation de cendre de balle de riz dans les matériaux de construction.

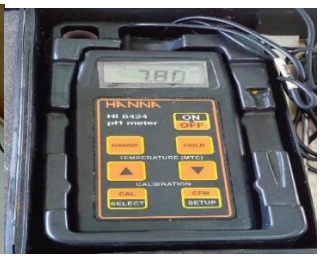
I. Matériel et méthodes

Un four à moufle, un four traditionnel, un mortier pilon, un pH mètres et une balance électronique à balayage ont été utilisé.

Les cendres ont été produites à l'aide d'un four à moufle a des températures bien définie. Avec un four traditionnel, un charbon de bois a été utilisé pour amorcer le feu. Une fois le feu bien allumé, le charbon est enlevé et le four est fermé. Après quelques temps, les cendres sont récupérées et broyées.

Le taux d'humidité, le taux de carbone organique, le taux de matières, la matière volatil ainsi que la perte au feu ont été déterminés.
La composition chimique et les groupement fonctionnels des cendres ont été déterminer respectivement par la fluorescence au rayon x et l'infrarouge à transformer de Fourier.





II. Résultats et discussion

II.1. Analyse immédiate de la cendre

Tableau : résultats des analyses immédiates

TH %	MS %	MSV %	MM %	COT %	pH
		Four traditionnel			
6,28	92,80	3,50	95,30	3,15	8,00
		Four à moufle			
9,84	90,16	12,77	87,23	7,40	8,53

L'analyse de ce tableau montre que le taux d'humidité et le taux de carbone organique sont inférieure à 10. Cela explique que les deux cendres ne contiennent pratiquement pas de matière organique. Elles sont en majorité minérale. L'utilisation de ces cendre dans les matériaux serait d'une grande importance pour l'amélioration de leur propriétés.

II.2. Caractérisation par la méthode fluorescence au rayon X (XRF)

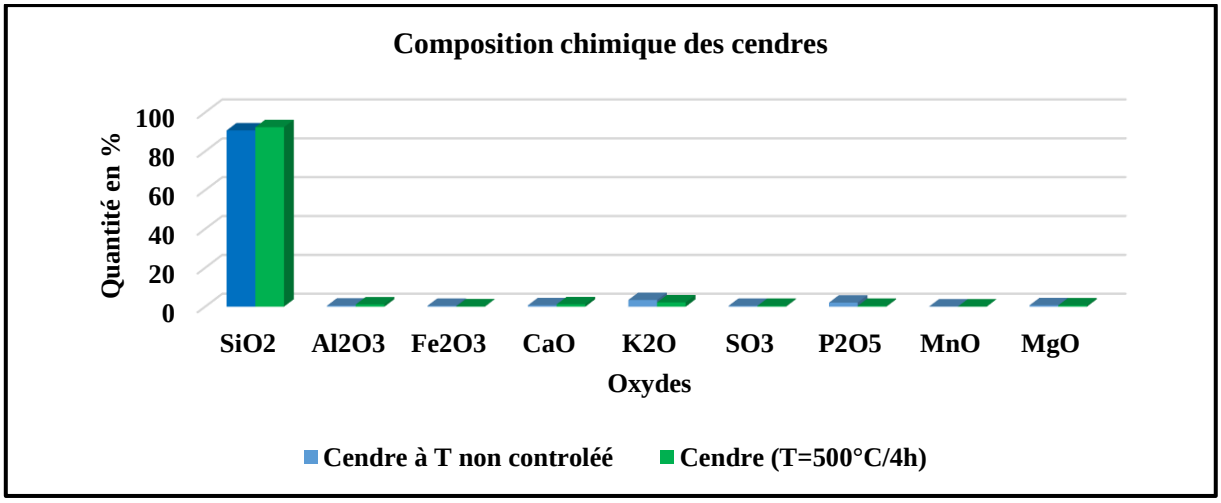


Figure 1 : Composition chimique de la cendre

La figure 1 donne la composition chimique de la cendre de balle de riz. En bleu (cendre produite à température non contrôlée) et vert (cendre produite à 500°C/4h). Les deux cendres ont des compositions chimiques similaires avec des quantités de silice (SiO_2) de plus de 90 %. Les autres éléments sont tous inférieurs à 1 % en dehors de potassium (K_2O) et du phosphore (P_2O_5). Selon la norme Américaine ASTMC618, une cendre est acceptée dans les bétons, mortiers et les géopolymères en tant que source de silice supplémentaire lorsqu'elle remplit les conditions suivantes : la somme des oxydes de silice, d'alumine et du fer soit supérieure ou égale à 70 % et la perte au feu inférieure à 10 %. La cendre produite pourrait être utilisée en tant que pouzzolane naturelle[15], [16].

II.3. Détermination de la perte au feu

La perte au feu ou perte en poids exprimée en pourcentage (%) est le poids d'un échantillon après calcination à 1100°C, rapporté au poids initial de l'échantillon. Elle permet de connaitre la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la calcination [17]. Elle est calculée par la formule suivante :

$$PAF = [(P-P') /P] *100$$

P : masse initiale de l'échantillon ; P' : la masse de l'échantillon après calcination.

Les valeurs 4,2% et 5% ont été obtenue pour la perte au feu. Cela indique que le carbone imbrulé contenu dans les cendres est en très faible quantité car la valeur est inférieure à 10, ce qui confirme la spécification de la norme Américaine pour l'utilisation de la cendre dans les matériaux de construction.

Conclusion

Les cendres produites contiennent en majorité de la silice (plus de 90%), avec des faible valeur de taux d'humidité, de la perte au feu et de taux de carbone. Elles répondent également au critère de la norme ASTMC618. Les cendres de balle de riz peuvent belle et bien être utilisée pour le remplacement partiel du ciment dans les matériaux de construction. La valorisation de la cendre contribue à la diminution de l'émission de gaz à effet de serre et à une gestion saine et efficace des déchets.

Références bibliographiques

[1] T. L. RAHELIARIMANANA, « VALORISATION DES CENDRES DE BALLE DE RIZ POUR LA PRODUCTION DES LIANTS MINERAUX ». 2019.

[2] J. Zhai, I. T. Burke, et D. I. Stewart, « Beneficial management of biomass combustion ashes », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 151, p. 111555, nov. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111555.

[3] M. A. Mosaberpanah et S. A. Umar, « Utilizing Rice Husk Ash as Supplement to Cementitious Materials on Performance of Ultra High Performance Concrete: – A review », *Materials Today Sustainability*, vol. 7-8, p. 100030, mars 2020, doi: 10.1016/j.mtsust.2019.100030.

[4] S. S. Sam, N. Z. Habib, N. C. Aun, C. S. Yong, M. J. K. Bashir, et T. W. Ping, « Blended waste oil as alternative binder for the production of environmental friendly roofing tiles », *Journal de la production plus propre*, vol. 258, nº 120937 urgence-, juin 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.200.120937.

[5] W. P. Teoh, Z. H. Noor, C. A. Ng, et Y. C. Swee, « Catalyzed waste engine oil as alternative binder of roofing tiles – Chemical analysis and optimization of parameters », *Journal of Cleaner Production*, vol. 174, p. 988-999, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.015.

[6] W. Shen *et al.*, « Is magnesia cement low carbon? Life cycle carbon footprint comparing with Portland cement », *Journal of Cleaner Production*, vol. 131, p. 20-27, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.05.082.

[7] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, et J. H. Ideker, « Advances in alternative cementitious binders », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, nº 12, p. 1232-1243, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

[8] J. J. Biernacki *et al.*, « Cements in the 21st century : Challenges, perspectives, and opportunities », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, nº 7, p. 2746-2773, 2017, doi: 10.1111/jace.14948.

[9] O. J. Oyedepo, L. M. Olanitori, et S. P. Akande, « Performance of coconut shell ash and palm kernel shell ash as partial replacement for cement in concrete », *Journal of Building Materials and Structures*, vol. 2, nº 1, Art. nº 1, janv. 2015, doi: 10.34118/jbms.v2i1.16.

[10] G. Pennarasi, S. Soumya, et K. Gunasekaran, « Study for the relevance of coconut shell aggregate concrete paver blocks », *Materials Today: Proceedings*, vol. 14, p. 368-378, janv. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.159.

[11] L. C. de A. Mello, M. A. S. dos Anjos, M. V. V. A. de Sá, N. S. L. de Souza, et E. C. de Farias, « Effect of high temperatures on self-compacting concrete with high levels of sugarcane bagasse ash and metakaolin », *Construction and Building Materials*, vol. 248, p. 118715, juill. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118715.

[12] E. M. R. Fairbairn, B. B. Americano, G. C. Cordeiro, T. P. Paula, R. D. Toledo Filho, et M. M. Silvoso, « Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO2 emissions reduction and potential for carbon credits », *Journal of Environmental Management*, vol. 91, nº 9, p. 1864-1871, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.04.008.

[13] J. Kamau, A. Ahmed, P. Hirst, et J. Kangwa, « Suitability of Corncob Ash as a supplementary Cementitious Material », *International Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 4, nº 4, Art. nº 4, déc. 2016,

[14] G. Mounika, R. Baskar, et J. Sri Kalyana Rama, « Rice husk ash as a potential supplementary cementitious material in concrete solution towards sustainable construction », *Innov. Infrastruct. Solut.*, vol. 7, nº 1, p. 51, oct. 2021,

[15] C. Rodrigue Kaze *et al.*, « Synergetic effect of rice husk ash and quartz sand on microstructural and physical properties of laterite clay based geopolymer », *Journal of Building Engineering*, vol. 43, p. 103229, nov. 2021,

[16] D. G. Nair, A. Fraaij, A. A. K. Klaassen, et A. P. M. Kentgens, « A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, nº 6, p. 861-869, juin 2008,

[17] « 4- Konan K. Léon et al, 29 - 40, Vol 030, 2010.pdf ». Consulté le: 23 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: http://www.soachim.org/files/volume_30/4-%20Konan%20K.%20L%C3%A9on%20et%20al,%2029%20-%2040,%20Vol%20030,%202010.pdf

Description thermodynamique du système ternaire $AgNO_3 – KNO_3 – LiNO_3$ par la méthode CALPHAD

Wedjers Max Robin Manouan[1,2 *], Edouard Koffi Kouassi[2], David Boa[2], Hmida Zamali[3], Dalila Hellali[3]

[1] Université de Man, UFR ST, Département de Chimie, BP 20 Man, Côte d'Ivoire.
[2]Université Nangui Abrogoua, UFR SFA, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.
[3]Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, LR15ES01 Laboratoire de Matériaux, Cristallochimie et Thermodynamique Appliquée, 2092, Tunis, Tunisie

Résumé : Les systèmes de stockage de l'énergie thermique utilisant les Matériaux à Changement de Phases (MCP) présentent de nombreux avantages dont leur caractère non polluant [1]. En effet, l'utilisation des MCP conduit à de grandes densités de stockage avec des coûts de fonctionnement relativement bas [2,3]. Les mélanges de nitrates d'alcalins et d'argent ont été identifiés comme de bons candidats pour la mise en œuvre de MCP solide-liquide en raison de leur grande stabilité thermique, leur caractère non corrosif et leurs températures de fusion relativement basses [4]. Ce travail consacré au système ternaire $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$ est une contribution à l'élaboration de MCP à bas point de fusion (T<573K). L'objectif visé est d'y repérer les points invariants avec un intérêt particulier pour les eutectiques. Par une optimisation à l'aide de la méthodologie Calphad [5], le diagramme d'équilibre entre phases dudit système a été évalué. Une réaction eutectique a été mise en évidence (T=387,306 K ; X_{AgNO3}=0,27 et X_{KNO3}=0,47). Ce résultat fait de ce système ternaire un candidat potentiel pour le stockage de l'énergie à température moyenne. Les paramètres thermodynamiques obtenus seront utiles pour la description des systèmes multiconstitués à base de $AgNO_3$, KNO_3 et $LiNO_3$.
Mots clés : MCP ; Calphad ; Eutectique ; Nitrates.

Thermodynamic assessment of the $AgNO_3 – KNO_3 – LiNO_3$ ternary system using CALPHAD method

Abstract: Thermal energy storage systems using Phase Change Materials (PCM) have many advantages including their non-polluting character [1]. Indeed, the use of PCM leads to high storage densities with relatively low operating costs [2,3]. Mixtures of alkali and silver nitrates have been identified as good candidates for the implementation of solid-liquid PCM due to their high thermal stability, their non-corrosive character and their relatively low melting temperatures [4]. This work devoted to the $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$ ternary system is a contribution to the development of low melting point PCM (T<573K). The objective is to identify invariant points with a particular interest for eutectics. Through an optimization using the Calphad methodology [5], the phase diagram of this ternary system was predicted. One eutectic reaction was found at T=387.306 K, and X_{AgNO3}=0.27 and X_{KNO3}=0.47. This result makes this ternary system a potential candidate for energy storage at medium temperature. The thermodynamic parameters obtained will be useful for the description of multicomponent systems based on $AgNO_3$, KNO_3 and $LiNO_3$.
Keywords: PCM ; Calphad ; Eutectic ; Nitrates.

1. Introduction

Les matériaux à changement de phases (MCP) pouvant stocker de l'énergie thermique à température moyenne sont très attractifs. Ils possèdent de nombreux avantages à savoir, leur caractère non polluant [1], leurs densités de stockage élevées et leur faible coût [2, 3].

En raison de leur grande stabilité thermique, de leur caractère non corrosif et essentiellement de leurs points de fusion relativement bas [4], les mélanges de nitrates d'alcalins et d'argent se positionnent comme de bons candidats pour l'élaboration de MCP solide – liquide.

Depuis plus d'une décennie, notre équipe de recherche a entrepris la description thermodynamique des systèmes polyconstitués de nitrates d'alcalins et d'argent afin de contribuer à la mise en œuvre de MCP à bas point de fusion (T<573K). C'est un travail d'optimisation à l'aide de la méthodologie CALPHAD [5] qui combine études expérimentales et théoriques [6 – 8]. Le présent travail qui s'inscrit dans la continuité des études antérieures est consacré à l'optimisation du système ternaire $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$.

2. Modélisation thermodynamique des phases

La modélisation thermodynamique des phases qui consiste en la représentation des enthalpies libres de toutes les phases, est un des piliers de la méthodologie Calphad. Dans ce travail, les nitrates purs sont

considérés comme les constituants du système ternaire étudié. Ainsi, l'enthalpie libre du constituant i ($AgNO_3$, KNO_3 ou $LiNO_3$) dans la structure Φ est donnée par la relation (1) :

$$^{\circ}G_i^{\phi}(T) = G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER} = a + bT \quad (1)$$

Où, $^{\circ}H_i^{SER}$ est l'enthalpie du constituant i dans son état stable à 298,15 K et 10^5 Pa, désigné par SER (« Stable Element Reference »), T est la température absolue en Kelvin, a et b sont des constantes.

Les expressions des enthalpies libres de toutes les phases stables et metastables des trois nitrates purs sont disponibles dans la littérature [6, 9, 10].

Pour les phases binaires désordonnées, le modèle des solutions de substitution a été utilisé. L'expression de l'enthalpie libre molaire de ce modèle est donnée par la relation (2) :

$$G_m^{\phi} = \sum_i x_i^{\phi} \, {}^{\circ}G_i^{\phi} + RT \sum_i x_i^{\phi} \ln\left(x_i^{\phi}\right) + G^{\phi,xs} \quad (2)$$

x_i^{ϕ} est la fraction molaire du constituant i dans la phase ϕ.

$G^{\phi,xs}$ est l'enthalpie libre d'excès de la solution. Elle peut être exprimée par différents modèles. Dans ce travail, $G^{\phi,xs}$ a été exprimée à l'aide du polynôme de Redlich-Kister [11] (relation (3)) :

$$G^{\phi,xs} = x_i^{\phi} x_j^{\phi} \sum_{\nu=0}^{\nu=n} {}^{\nu}L_{i,j}^{\phi} \, (x_i^{\phi} - x_j^{\phi})^{\nu} \quad (3)$$

Les termes $^{\upsilon}L_{i,j}^{\phi}$ sont les paramètres d'interaction entre les constituants i et j ; ils peuvent dépendre de la température selon l'expression ci-dessous :

$$^{\upsilon}L_{i,j}^{\phi} = {}^{\upsilon}A_{i,j}^{\phi} + {}^{\upsilon}B_{i,j}^{\phi} T \quad (4)$$

i=j=$AgNO_3$, KNO_3 et $LiNO_3$.

Les coefficients $^{\upsilon}A_{i,j}^{\phi}$ et $^{\upsilon}B_{i,j}^{\phi}$ sont des constantes obtenues par optimisation.

Dans ce travail, les composés stœchiométriques binaires ont été décrits par le modèle en sous réseaux : I_aJ_b (I, J =$AgNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$). L'enthalpie libre de formation du composé I_aJ_b s'exprime comme suit :

$$\Delta_f{}^{\circ}G_{I_aJ_b} = C_1 + C_2T + C_3T\ln(T) \quad (5)$$

Où, C_i (i = 1, 2 ou 3) est une constante obtenue par optimisation ; a et b sont les coefficients stœchiométriques.

Enfin pour les phases ternaires désordonnées, le formalisme de Redlich-Kister-Muggianu [12, 13] a été utilisé pour la représentation des enthalpies libres d'excès.-Ce qui conduit à la relation (6):

$$G^{xs} = \sum_i \sum_{j>i} x_i^{\phi} x_j^{\phi} \sum_{\nu=0}^{\nu=n} {}^{\nu}L_{i,j}^{\phi} \, (x_i^{\phi} - x_j^{\phi})^{\nu} + x_i^{\phi} x_j^{\phi} x_k^{\phi} \left(x_i^{\phi} \, {}^{0}L_{i,j,k}^{\phi} + x_j^{\phi} \, {}^{1}L_{i,j,k}^{\phi} + x_k^{\phi} \, {}^{3}L_{i,j,k}^{\phi} \right) \quad (6)$$

I=j=k= $AgNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$.

$^{\upsilon}L_{i,j,k}^{\phi}$ sont les paramètres ternaires qui sont à déterminer.

3. Résultats et discussion

3.1. Systèmes binaires

Sur les trois systèmes binaires que comporte le système ternaire $AgNO_3$-NO_3-$LiNO_3$, seul le système binaire KNO_3-$LiNO_3$ n'a fait l'objet d'aucune optimisation. Les deux autres systèmes ; $AgNO_3$-KNO_3 et $AgNO_3$-$LiNO_3$, ont déjà été optimisés et les paramètres sont disponibles dans la littérature [6, 10]. Ces paramètres ont été considérés dans ce travail. Dans le tableau I sont consignés tous les paramètres thermodynamiques.

Tableau I : Paramètres thermodynamiques du système binaire KNO_3-$LiNO_3$.

PHASE	PARAMETRES THERMODYNAMIQUES
LIQUIDE	$^{0}L_{KNO3,LiNO3}^{L} = -7902{,}581 - 0{,}78217*T$
	$^{1}L_{KNO3,LiNO3}^{L} = 230{,}573 + 1{,}97827*T$
	$^{2}L_{KNO3,LiNO3}^{L} = 536{,}756 - 6{,}35423*T$
ΓKLI$(NO_3)_2$	$\Delta_f{}^{\circ}G_{I_aJ_b} = 5267{,}0 - 1.5*T - 2*T*LN(T)$

L'enthalpie de mélange calculée à 623 K et comparée aux points expérimentaux [14, 15] est présentée à la figure 1. Nous notons un accord général satisfaisant entre le calcul et l'expérience.

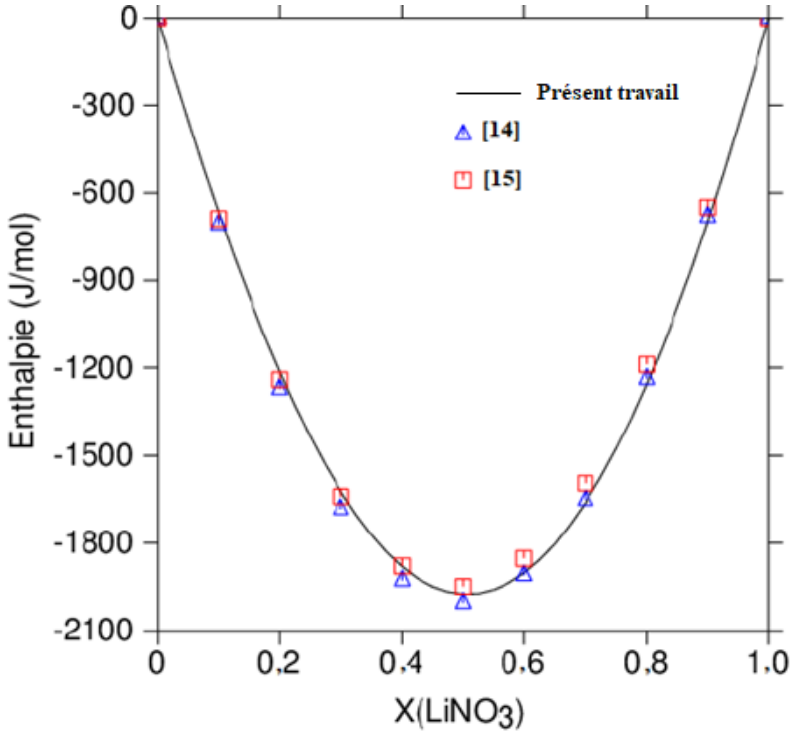


Figure 1 : Enthalpie molaire de mélange du liquide $KNO_3 - LiNO_3$ calculée à 623 K et comparée aux points expérimentaux

Le diagramme d'équilibre entre phases du système KNO_3-$LiNO_3$ calculé dans ce travail est présenté à la figure 2.

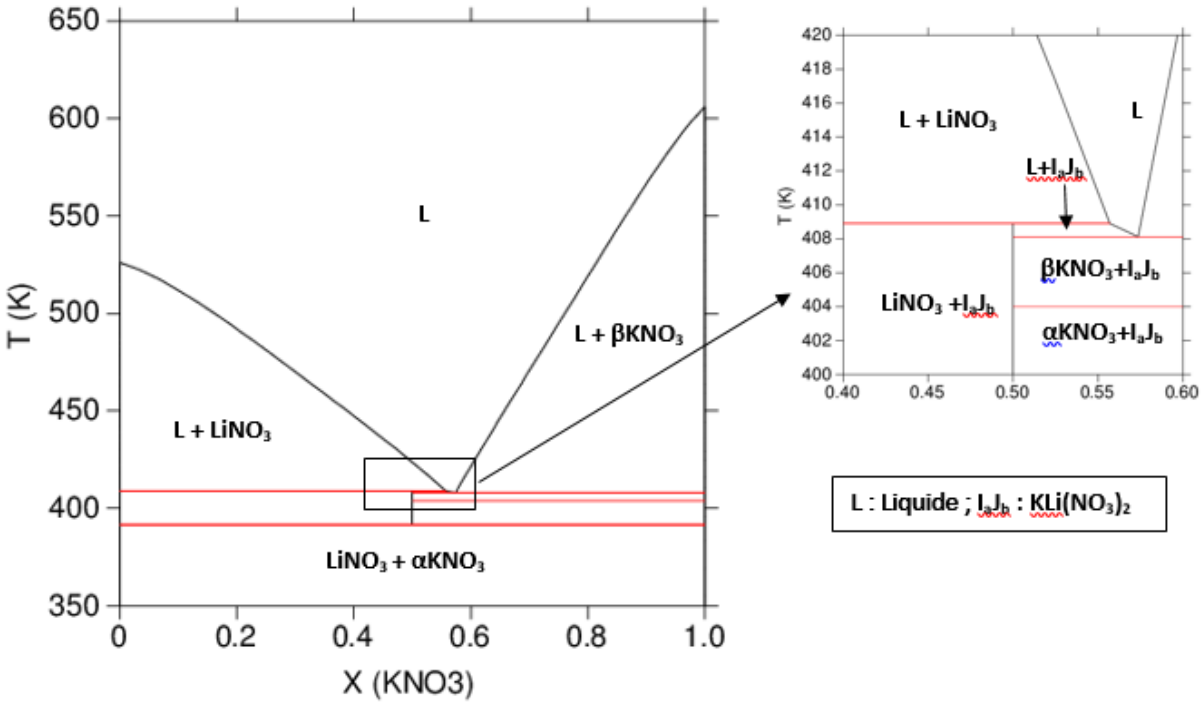


Figure 2 : Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire $KNO_3 - LiNO_3$.

Ce diagramme d'équilibre entre phases met en évidence quatre réactions invariantes dont les coordonnées sont consignées dans le tableau II.

Tableau II : Réactions invariantes dans le système binaire $KNO_3 - LiNO_3$.

REACTION	TYPE	COMPOSITION (X_{KNO3})	T (K)
L + LINO3 ⇔ I_AJ_B	Péritectique	0,55	408,90
L ⇔I_AJ_B + BKNO3	Eutectique	0,57	408,12
BKNO3 ⇔ AKNO3	Transition allotropique	1	404
I_AJ_B ⇔ AKNO3 + LINO3	Eutectoïde	0,5	391,84

3.2. Système ternaire $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$

A partir de la description thermodynamique des trois systèmes binaires limitrophes, le système ternaire $AgNO_3-KNO_3-LiNO_3$ a été optimisé. Les paramètres ternaires sont consignés dans le tableau III.

Tableau III : Paramètres thermodynamiques du système ternaire $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$

PHASE	PARAMETRES THERMODYNAMIQUES
LIQUIDE	${}^{0}L^{L}_{AgNO3,KNO3,LiNO3} = -1473{,}00647$
	${}^{1}L^{L}_{AgNO3,KNO3,LiNO3} = 384{,}749308$
	${}^{2}L^{L}_{AgNO3,KNO3,LiNO3} = -366{,}896629$

Les enthalpies de mélange calculées à 623 K dans le système ternaire sont comparées aux valeurs expérimentales de Meschel et Kleppa [15] dans le tableau IV. Les valeurs calculées et les données expérimentales sont en très bon accord avec des écarts inférieurs à ± 12,7 $J.mol^{-1}$.

Tableau IV : Enthalpies molaires de mélange calculées et expérimentales à 623 K [15] dans le liquide ternaire $AgNO_3 - KNO_3 - LiNO_3$

COMPOSITIONS		ENTHALPIE DE MELANGE ($J.MOL^{-1}$)		
X_{AGNO3}	$\boldsymbol{X_{KNO3}}$	Expérimentale (exp)	Calculée (calc)	|exp-calc|
0,4947	**0,2383**	-413,4	-410,9	2,5
0,4933	**0,2541**	-457,3	-448,9	8,4
0,2514	**0,2417**	-741,4	-752,5	11,1
0,2546	**0,2497**	-766,1	-771,5	5,4
0,3523	**0,3535**	-805	-793,6	11,4
0,3529	**0,3379**	-780,3	-774,9	5,4
0,7158	**0,1774**	-235,1	-239,1	4
0,7172	**0,1782**	-241,4	-242,2	0,8
0,2487	**0,4984**	-1048,9	-1040	8,9
0,2496	**0,501**	-1032,2	-1035	2,8
0,1321	**0,7453**	-785,3	-798	12,7
0,1152	**0,7249**	-948,1	-959,8	11,7
0,3318	**0,3314**	-800,8	-805,4	4,6
0,3335	**0,3309**	-799,1	-801,4	2,3
0,4947	**0,2383**	-413,4	-410,9	2,5

Le diagramme d'équilibre entre phases calculé pour l'isoplèthe $X_{LiNO3} = 0{,}25$ est présenté à la figure 3. Il met en évidence trois transformations invariantes : deux réactions péritectiques transitoires (type U) et une réaction eutectique ternaire (E). Les compositions et les températures de ces réactions invariantes calculées dans le présent travail sont toutes consignées dans le tableau V.

Tableau V : Réactions invariantes dans le système $AgNO_3$ - KNO_3 -$LiNO_3$.

REACTION	TYPE	T(K)	COMPOSITIONS	
			X_{AgNO3}	X_{KNO3}
$L + AAGNO_3 = LINO_3 + AAGK(NO_3)_2$	Péritectique Transitoire (U_1)	389,093	0,42	0,38
$L + AKNO_3 = AKLI(NO_3)_2 + AAGK(NO_3)_2$	Péritectique Transitoire (U_2)	387,479	0,25	0,49
$L = LINO_3 + AAGK(NO_3)_2 + AKLI(NO_3)_2$	Eutectique Ternaire (E)	387,306	0,27	0,47

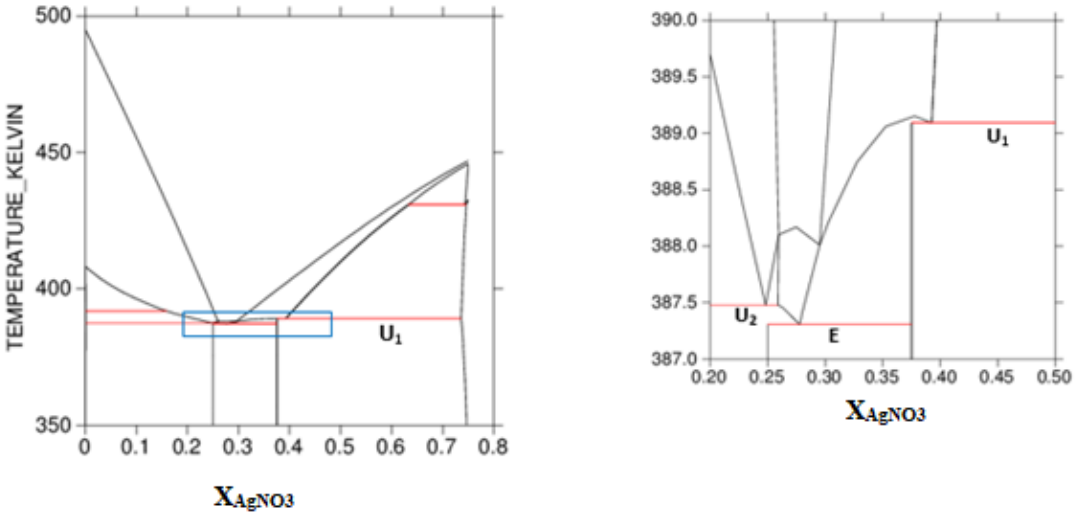


Figure 3 : Section X_{LiNO3} = 0,25 calculée dans le système $AgNO_3 - KNO_3 - LiNO_3$.

Les sections isothermes calculées, représentées à la figure 4, montrent l'évolution du domaine monophasé liquide entre les températures 500 K et 385 K**.**

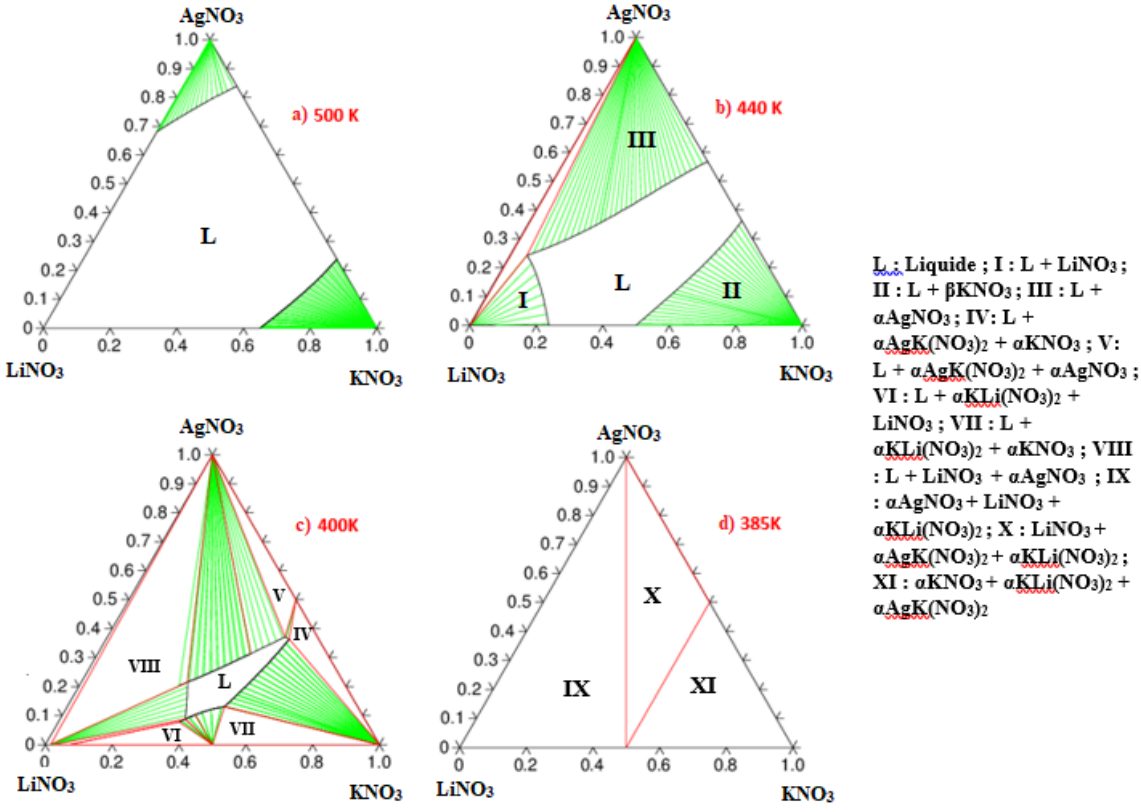


Figure 4 : Sections isothermes calculées dans le système ternaire $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$.

4. Conclusion

A partir de la description thermodynamique des trois systèmes binaires limitrophes et de l'enthalpie de mélange liquide ternaire, le système $AgNO_3$-KNO_3-$LiNO_3$ a été optimisé. Un accord satisfaisant entre le calcul et les données expérimentales a été obtenu pour l'enthalpie de mélange. Le diagramme d'équilibre entre phases calculé met en évidence trois réactions invariantes : deux de type U et un de type E. La composition $(AgNO_3)_{0,27}(KNO_3)_{0,47}(LiNO_3)_{0,26}$ correspond au mélange eutectique de ce système ternaire et a pour température de fusion 387,306 K.

Les résultats ainsi obtenus font de ce système un potentiel candidat pour la mise en œuvre de MCP solide-liquide pour les applications à T < 573 K.

Les paramètres thermodynamiques de ce travail seront utiles pour la description des systèmes à base de $AgNO_3$, KNO_3 et $LiNO_3$.

5. Bibliographie

[1] Oró, E.; Miró, L.; Farid, M.M.; Martin, V. et Cabeza, L.F. Energy management and CO_2 mitigation using phase change materials (PCM) for thermal energy storage (TES) in cold storage and transport, Int. J. Refrig. (2014) 42; 26–35.

[2] Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lázaro, A.; Dolado, P.; Zalba, B. et Cabeza, L.F. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization, Renew. Sustain. Energy Rev. (2010) 14; 31–55.

[3] Pielichowska, K. et Pielichowski, K. Phase change materials for thermal energy storage, Progress Mater. Sci. (2014) 65; 67–123.

[4] Roget, F.; Favotto, C. et Rogez, J. Study of the KNO_3-$LiNO_3$ and KNO_3-$NaNO_3$-$LiNO_3$ eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant, Sol. Energy (2013) 95 ; 155–169.

[5] Spencer, P.J. A brief history of CALPHAD. Calphad (2008) 32; 1-8.

[6] Hellali, D.; Boa, D.; Zamali, H.; Rogez, J. et Jemal, M. Thermodynamic assessment of the ternary $AgNO_3$–$LiNO_3$–$NaNO_3$ system. Calphad (2011) 35; 95–102.

[7] Manouan, M.W.; Boa, D.; Hellali, D.; Zamali, H. et Rogez, J. Thermodynamic modeling of the $AgNO_3$-$CsNO_3$-$NaNO_3$ ternary system, Calphad (2015) 49 ; 127–132.

[8] Kouassi, E.K. ; Manouan, M.W. ; Zoro, E. ; Boa, D. ; Bonigni, P. ; Zamali, H. ; Rogez, J. et Hellali D. Expérimental investigation and thermodynamic evaluation of the $CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ ternary system. Journal of Alloys and Compounds (2021) 864 ; 158131.

[9] Jriri, T.; Rogez, J.; Mathieu, J.C. et Ansara, I. Thermodynamic analysis of the $CsNO_3$–KNO_3–$NaNO_3$ system. Journal of Phase Equilibria, (1999) 20 (5) ; 515–525.

[10] Boa, D.; Hellali, D.; Licbarski, D.; Tizzotti, M.; Zamali, H.; Favotto, C.; Benigni, O. et Rogez, J. Experimental investigation and calculation of the binary ($AgNO_3$ + KNO_3) phase diagram. J. Chem. Thermodynamics, (2015) 81 ; 44–51.

[11] Redlich, O. et Kister, A.T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. Ind. Eng. Chem. (1948) 40 ; 345–348.

[12] Muggianu, Y.M.; Gambino, M. et Bros, J.P. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723K - choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, (1975) 72 ; 83–88.

[13] Hillert, M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. Calphad (1980) 4; 1–12.

[14] Kleppa O.J. et Carty F.G. Mc. Heats of fusion of the monovalent nitrates by high temperature reaction calorimetry. Journal. Chemical. Energy. Data, (1963) 8(3) ; 331–333

[15] Meschel, S. V. et Kleppa O. J. Enthalpies of mixing in ternary fused nitrates. J. of Chem. Phys., (1968) 48(1) ; 5146–5154.

Évaluation du diagramme d'équilibre entre phases du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ par la méthodologie Calphad

Edouard Koffi Kouassi[1*], Wedjers Max Robin Manouan[2], David Boa[1], Hmida Zamali[3], Dalila Hellali[3]

[1]Université Nangui Abrogoua, UFR SFA, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.
[2] Université de Man, UFR ST, Département de Chimie, BP 20 Man, Côte d'Ivoire.
[3]Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, LR15ES01 Laboratoire de Matériaux, Cristallochimie et Thermodynamique Appliquée, 2092, Tunis, Tunisie
**Correspondance, courriel : kkedou@yahoo.fr*

Résumé : La recherche de matériaux de stockage d'énergie thermique performant pouvant résoudre le problème de l'intermittence des radiations solaires afin d'accroitre l'efficacité de l'énergie solaire, demeure un défi majeur. Au rang de ces matériaux, se trouvent les matériaux à changement de phases (MCP). Les MCP sont capables de stocker et restituer l'énergie thermique de façon isotherme par changement de phases. Les mélanges de nitrates d'alcalins et d'argent sont reconnus comme de potentiels candidats pour la mise en œuvre de MCP dans l'intervalle de température 373 – 573 K. Les mélanges multiconstitués présentent un intérêt particulier car capables d'offrir de meilleures propriétés (physiques et chimiques) comparés aux systèmes d'ordre inférieur. Comme suite aux travaux précédemment effectués, ce travail porte sur l'évaluation du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ par la méthodologie Calphad. Les résultats ont mis en évidence cinq transformations invariantes dont une réaction eutectique à 385,64 K. Au regard de la température eutectique obtenue, le mélange eutectique quaternaire $(AgNO_3)_{0,303}(CsNO_3)_{0,300}(LiNO_3)_{0,300}(NaNO_3)_{0,097}$ est un potentiel MCP dans l'intervalle de températures ciblées. La vérification expérimentale des résultats théoriques obtenus constitue la principale perspective de ce travail.
Mots clés: Calphad; MCP; stockage d'énergie; diagramme d'équilibre entre phases.

Evaluation of the phase diagram of the quaternay system $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ by the Calphad methodology.

Abstract: The search for efficient thermal energy storage materials that can effectively solve the problem of the intermittency of solar radiations in order to increase the efficiency of solar energy remains a great challenge. Among these materials are phase change materials (PCM). PCM are able to store and restore thermal energy isothermally by phase change. Mixtures of alkali and silver nitrates are recognized as potential candidates for the implementation of PCM in the temperature range 373-573 K. Multicomponent mixtures are of particular interest because they can offer better properties (physical and chemical) compared to lower order systems. As a continuation of our previous work, this work is focused on the evaluation of the quaternary system $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ using the Calphad method. The results showed five invariant transformations including a eutectic reaction at 385.64 K. Considering this temperature, the quaternary eutectic mixture $(AgNO_3)_{0.303}(CsNO_3)_{0.300}(LiNO_3)_{0.300}(NaNO_3)_{0.097}$ is a potential PCM in the targeted temperature range. The experimental verification of the theoretical results obtained constitutes the main perspective of this work.
Keywords: Calphad; PCM; Energy storage; Phase diagram.

1- Introduction

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable la plus attractive en termes de production d'électricité [1]. Les rayonnements solaires sont convertis en électricité à travers des panneaux photovoltaïques ou des centrales solaires thermiques. Cependant, l'intermittence des radiations solaires ne permet pas de bénéficier pleinement de cette énergie renouvelable. L'une des solutions adéquates pour surmonter cet inconvénient majeur est le stockage d'énergie. Le stockage d'énergie thermique par chaleur latente utilisant des matériaux à changement de phases (MCP) est une méthode de choix en raison de sa grande densité de stockage et de son caractère isotherme [2]. La recherche de MCP performants avec d'excellentes propriétés (thermo-physiques, chimiques, cinétiques, etc.) pouvant optimiser l'exploitation de l'énergie solaire, conduit à l'étude de mélanges multiconstitués ($n \geq 3$). Le développement de ces matériaux (MCP) polyconstitués nécessite la connaissance de nombreuses grandeurs chimiques et physiques dont la température de fusion. En effet, la connaissance de la température de fusion de tout MCP est primordiale car elle permet de définir son domaine d'application. Les MCP ayant des

températures de fusion moyennes (373 K-573 K) sont d'un grand intérêt aussi bien pour les applications industrielles que domestiques [3]. Au rang des matériaux identifiés comme potentiels candidats pour la mise en œuvre de ces MCP, se trouvent les mélanges de nitrates d'alcalins et d'argent.
La température de fusion est déterminée par le diagramme d'équilibre entre phases. La construction complète de ce diagramme pour les systèmes multiconstitués ($n \geq 3$), basée uniquement sur l'expérience est presqu'irréalisable à cause des nombreuses contraintes en termes de coût et de temps. Aujourd'hui, grâce à la méthodologie Calphad, la construction des diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes polyconstitués est devenue aisée. Calphad est un puissant outil de prédiction et permet également l'étude de cohérence entre les différentes grandeurs thermodynamiques.

Le présent travail a pour objet l'évaluation du diagramme d'équilibre entre phases du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ par la méthodologie Calphad afin d'identifier les éventuels mélanges eutectiques pouvant être utilisés comme MCP dans l'intervalle de température 373 K-573 K.

2- Méthodologie Calphad (Calculation of Phase Diagram)

La méthodologie Calphad [4] a été utilisée dans ce travail. Elle est succinctement décrite ci-dessous. Elle commence par une compilation et une analyse critique des données thermodynamiques du système à étudier. Ces données d'origine expérimentale ou provenant de calculs théoriques (ab-initio, DFT, etc.) sont ensuite représentées sous forme analytique à l'aide de modèles thermodynamiques et ce, grâce à une procédure d'optimisation. A l'issue de la procédure d'optimisation, les expressions des enthalpies libres de toutes les phases en présence sont obtenues. Celles-ci permettent de calculer les lignes d'équilibre et toutes les grandeurs de mélange. Les résultats du calcul sont comparés aux données expérimentales. Si l'accord entre le calcul et l'expérience est jugé satisfaisant, les expressions des enthalpies libres sont compilées dans une base de données. Dans le cas contraire, l'optimisation est reprise jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant. Dans le cas des systèmes d'ordre supérieur (quaternaire, quinaire, sénaire, etc.), comme c'est le cas dans ce travail, où les données sont rares voire inexistantes, la méthodologie Calphad conduit à un calcul prédictif et les résultats théoriques obtenus devront être validés expérimentalement. Il est bon de noter que l'évaluation d'un système d'ordre *n* passe nécessairement par la description complète de tous les systèmes d'ordre inférieur (1, 2, …, *n-1*).
Un aperçu général de la démarche Calphad utilisée dans ce travail est présenté ci-dessous (Figure 1)
Tous les calculs dans ce travail ont été effectués à l'aide du logiciel de calcul Thermocalc [5].

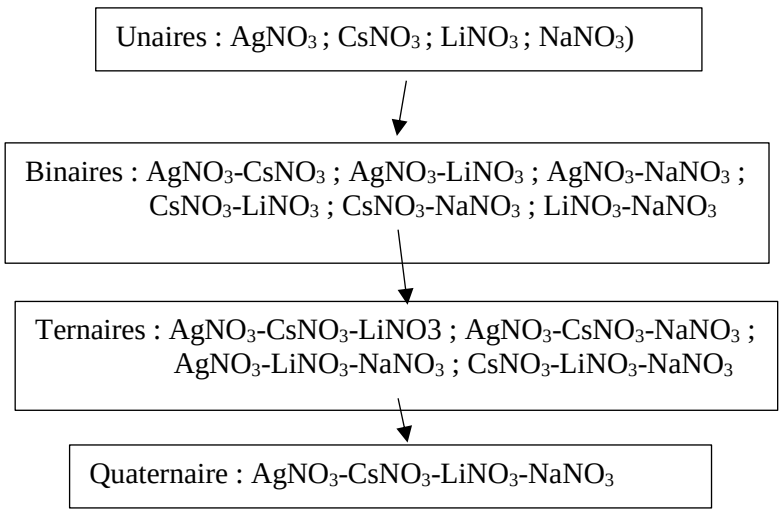


Figure 1: Représentation schématique de la démarche Calphad pour l'évaluation du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$.

3- Résultats et discussion

A partir de la description thermodynamique de l'ensemble de ses sous-systèmes, le système quaternaire a été évalué. Plusieurs sections verticales (isoplèthes) ont pu être calculées. Dans ce travail, les résultats de trois sections sont présentés (Figures 2 à 4).

Cinq réactions invariantes impliquant le liquide ont été identifiées dans le système quaternaire. Elles sont toutes mises en évidence dans la section : $X(CsNO_3)/X(NaNO_3)=3$ et $X(CsNO_3)/X(LiNO_3)=2$ (Figure 2). Les caractéristiques de ces réactions sont données dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des réactions invariantes dans le système $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$

Transformation invariante		T /K
Équation	Type	
L □ $LiNO_3$ + *I* + $\alpha NaNO_3$ + $\beta Ag_3Cs(NO_3)_4$	Eutectique quaternaire	385,64
L + $\beta AgNO_3$ □ $LiNO_3$ + $\alpha NaNO_3$ + $\beta Ag_3Cs(NO_3)_4$	péritectique transitoire quaternaire	386,24
L + $\gamma AgCs(NO_3)_2$ + *I* □ $\alpha NaNO_3$ + $\beta Ag_3Cs(NO_3)_4$	péritectique transitoire quaternaire	388,44
L + $\alpha AgNO_3$ □ $LiNO_3$ + $\beta NaNO_3$ + $\beta Ag_3Cs(NO_3)_4$	péritectique transitoire quaternaire	389,48
L + $\alpha CsNO_3$ + *I* □ $LiNO_3$ + $\gamma AgCs(NO_3)_2$	péritectique transitoire quaternaire	392,69

L: liquide; *I*: composé intermédiaire $CsLi(NO_3)_2$

La réaction qui retient le plus notre attention est l'eutectique quaternaire obtenue à 385,64 K puisque l'objectif de ce travail est de rechercher des mélanges eutectiques ayant des températures de fusion comprises dans l'intervalle 373 – 573 K.

Cette réaction eutectique est clairement mise en évidence dans la section $X(CsNO_3)=X(LiNO_3)$ = 0,3 (Figure 3).

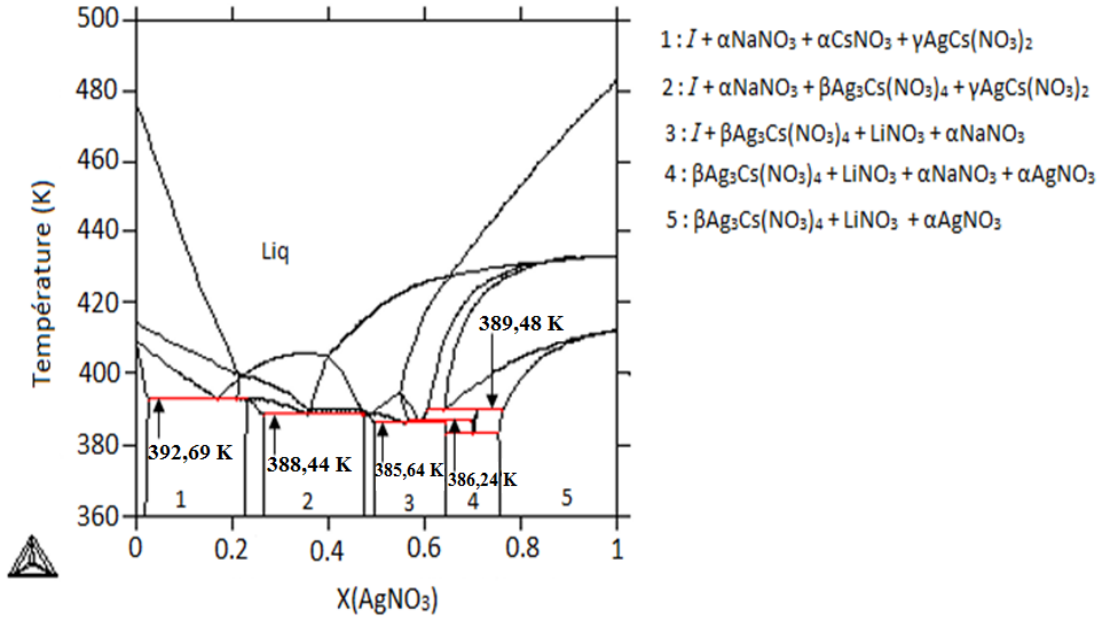


Figure 2 : Section verticale $X(CsNO_3)/X(NaNO_3)$ = 3 et $X(CsNO_3)/X(LiNO_3)$ = 2 calculée dans le système $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ mettant en évidence les cinq réactions invariantes quaternaires.

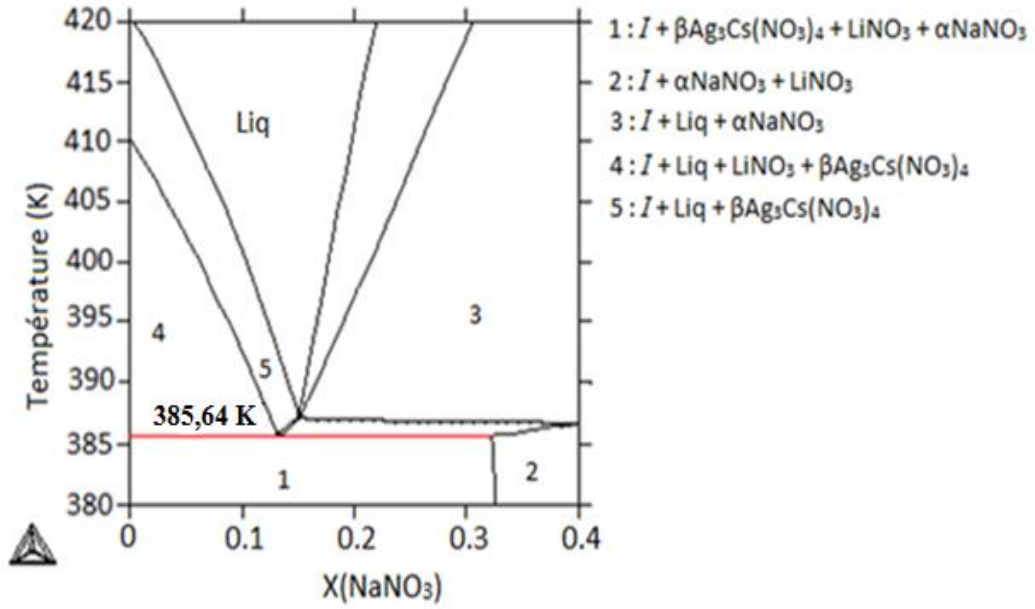


Figure 3 : Section verticale $X(CsNO_3)=X(LiNO_3)$ = 0,3 dans le système $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ mettant en évidence la réaction invariante à 385,64 K.

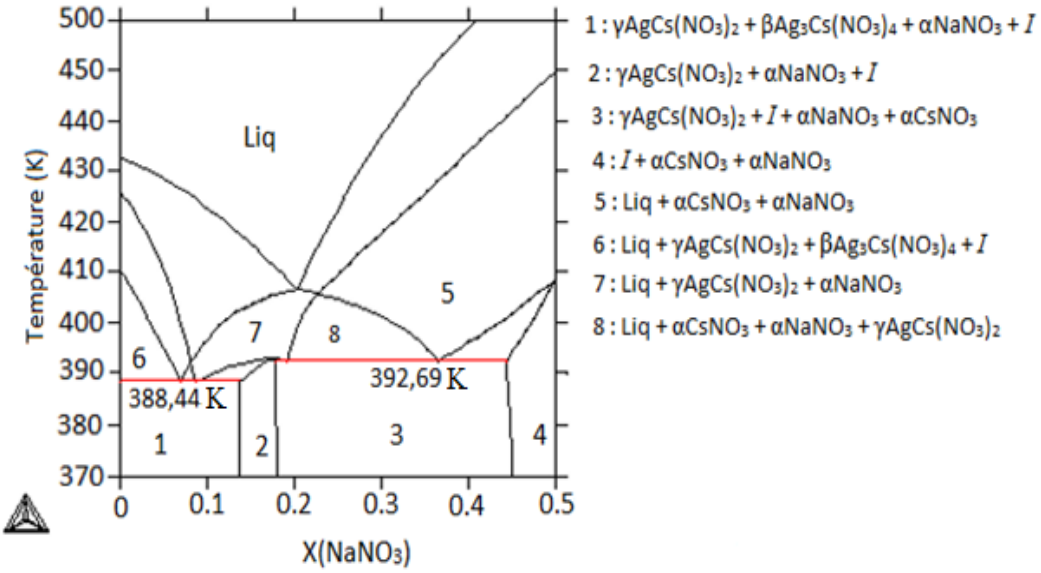


Figure 4 : Section verticale $X(CsNO_3)$= 0,4 et $X(LiNO_3)$= 0,1 dans le système $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ mettant en évidence deux réactions invariantes quaternaires.

4- Conclusion

Le présent travail a porté sur l'évaluation thermodynamique du système quaternaire $AgNO_3$-$CsNO_3$-$LiNO_3$-$NaNO_3$ par la méthodologie Calphad. À partir de la description thermodynamique des différentes phases unaires, binaires et ternaires, les lignes d'équilibre dans le système quaternaire ont été calculées. Cinq transformations invariantes quaternaires impliquant le liquide dont une réaction eutectique à 385,64 K ont été mises en évidence. Ceci fait du mélange eutectique $(AgNO_3)_{0,303}(CsNO_3)_{0,300}(LiNO_3)_{0,300}(NaNO_3)_{0,097}$ un potentiel candidat dans la mise en œuvre de MCP solide-liquide pour des applications de l'énergie thermique dans l'intervalle de température 373 – 573 K.

En perspective de ce travail, le point eutectique quaternaire obtenu par calcul devra être confirmé expérimentalement. De plus, il devra être envisagé l'étude de quelques propriétés thermo-physiques

(viscosité, densité, conductivité thermique, etc.) du mélange eutectique réel comme complément indispensable à sa caractérisation.

5- Références bibliographiques

[1] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, K. H. Kim, Solar energy: Potential and future prospects, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 894-900.
[2] Y.B. Tao, Y.L. He, A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system, Renew. Sustain. Energy Reviews 93 (2018) 245-259.
[3] M. Mazman, L.F. Cabeza, H. Mehling, M. Nogues, H. Evliya, and H.O. Paksoy. Utilization of phase change materials in solar domestic hot water systems. *Renew. Energy*, 34 :1639–1643, 2009.
[4] J. Sangster, Thermodynamics and phase diagrams of 32 binary common-ion systems of the group Li,Na,K,Rb,Cs//F,Cl,Br,I,OH,NO_3, J. Phase Equil. 21(3) (2000) 241-268.
[5] J-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, Bo Sundman, THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science, CALPHAD 26(2) (2002) 273-312.

Synthèse, études physico-chimiques et électrochimique de complexes de la phtalocyanine d'or substituée à la périphérie

Aristide NITIEMA[1,2], Lassané TARPAGA[1], Bertrand OUEMEGA[1], Mabinty BAYO[1*], Yaovi Holade[2], Karifa BAYO[1]

1. Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux, UFR/SEA, Université Joseph KI ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

**Auteur correspondant : mabintybayo@yahoo.fr*

2. Institut Européen des Membranes, IEM—UMR 5635, ENSCM, CNRS, Université de Montpellier, Montpellier, France

Résumé : Les matériaux à base de phtalocyanine d'or permettent de combiner les propriétés physiques uniques du ligand phtalocyanine et de l'élément or pour de nombreuses applications : catalyse, électronique, thérapie photodynamique, ou comme modèles pour les catalyseurs émergents dits à atome unique (SAC). Avant d'envisager les applications des SACs, qui nécessitent de très petites quantités de métal, il est nécessaire de développer des méthodes de synthèse répétables et reproductibles. Nous rapportons la synthèse et la caractérisation physico-chimique de trois types de matériaux, la phtalocyanine d'or (AuPc) et ses dérivés octacyané $AuPc(CN)_8$ et octacarboxylé $AuPc(COOH)_8$. Ces composés ont été caractérisés en réalisant une étude multi-variante en intégrant différentes méthodes (UV-vis, IR, ESI-MS, EDX, XPS, CV). L'infrarouge a montré les bandes de vibration du macrocycle phtalocyanine et des substituants périphériques. L'UV-Vis confirme le déplacement des bandes principales des dérivés octasubstitués vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). La voltampérométrie cyclique fournit les premières indications électrochimiques sur le relais des électrons dans l'électrolyte H_2SO_4 0,5 M. Les résultats délimitent une voie rationnelle possible pour les matériaux à base de phtalocyanine d'or ou alternativement, leur transformation en SACs, où un seul atome d'or est incorporé dans un échafaudage nanostructuré de carbone-azote.

Mots clés : Phtalocyanine, Or, SAC.

Abstract: Gold phthalocyanine-based materials allow the unique physical properties of the metallophthalocyanine and the element gold to be combined for numerous applications: catalysis, electronics, photodynamic therapy, or as templates for the emerging so-called single atom catalysts (SACs). Before considering SACs applications, which require very small amounts of metal, it is necessary to develop synthesis methods that are repeatable and reproducible. We report the synthesis and the physical characterization of three types of materials, the unsubstituted and the octa-substituted gold phthalocyanines AuPc, $AuPc(CN)_8$ and $AuPc(COOH)_8$. These compounds were characterized by performing a multi-variant study by integrating different methods (UV-vis, IR, ESI-MS, EDX, XPS, CV). Infrared showed the vibrational bands of the phthalocyanine macrocycle and peripheral substituents. The UV-Vis confirms the shift of the main bands of the octasubstituted derivatives towards longer wavelengths (bathochrome effect). Cyclic voltammetry provides the first electrochemical insights as electrons relay in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte. The results delineate a possible rational pathway for gold phthalocyanine-based materials or alternatively, their transformation into SACs, where a single Au atom is embedded in a nanostructured carbon-nitrogen scaffold.

Keywords: Phtalocyanine, Gold, SAC.

1. Introduction

Les matériaux moléculaires tels que les métallophtalocyanines (MPcs) possèdent des propriétés physicochimiques uniques (optiques, magnétiques, conductrices, photoconductrices, etc.) dues à leur système π étendu à 18 électrons conjugués. Ces propriétés font d'elles des candidats de choix pour de nombreuses applications telles que, la microélectronique, le stockage de données numériques, l'électrocatalyse, la photocatalyse, la thérapie photodynamique etc.[1-3] Par exemple, leur forte absorption dans le spectre visible (λ = 400-800 nm) fait qu'elles sont bien adaptées aux applications optiques.[1,2] Kotiaho et col.[4] ont étudié par spectroscopie les processus photoinduits dans les nanoparticules d'or fonctionnalisées à la phtalocyanine (Pc-AuNPs) et ont constaté une relaxation plus lente par rapport aux AuNPs, confirmant ainsi le transfert d'énergie de la phtalocyanine photoexcitée vers l'or. Les propriétés susmentionnées des métallophtalocyanines peuvent être modulées en changeant le métal central, en fixant des ligands axiaux sur l'ion métallique central ou en effectuant une substitution périphérique.[1-4] Cette dernière, c'est-à-dire l'introduction de substituants périphériques peut permettre d'augmenter la solubilité des complexes, qui sont connus pour leur manque de solubilité dans les solvants organiques courants.[3, 5] Divers types de matériaux MPcs (M = Fe, Co, Zn, etc.) issus de différentes stratégies de

synthèse ont été largement étudiés ces dernières années en tant que matériaux moléculaires ou comme base pour des catalyseurs métalliques à atome unique (SAC) en raison des centres M-N_4-C.[6, 7] Par exemple, un cadre de carbone dopé à l'azote contenant du fer et du zinc après copyrolyse de FePc et de ZnPc a été utilisé pour une réaction de réduction de l'oxygène par transfert de 4 électrons avec un potentiel $E_{1/2}$ de 0,9 VS ERH dans 0,1 M de KOH (jusqu'à 53 mV de plus que Pt/C), montrant ainsi sa bonne stabilité électrochimique.[8] Dans le cas de l'or, un élément vraiment fascinant avec des propriétés physiques distinctes dans sa forme élémentaire Au(0) et dans ses composés avec les états d'oxydation les plus connus Au(+I) et Au(+III), la recherche de Au (+II) mononucléaire et son rôle potentiel dans la photocatalyse et la chimie médicinale élargissent encore le champ des applications.[1] Cependant, on peut observer que malgré leur importance due au couplage des propriétés de l'or et de la phtalocyanine, les matériaux à base de phtalocyanine d'or n'ont reçu que très peu d'attention. En 1965, MacCragh et Koski ont rapporté la première synthèse de la phtalocyanine d'or mononucléaire.[9] Cette phtalocyanine d'or conduirait à Au (+II) avec une configuration électronique d^9, alors que les états d'oxydation non nuls les plus habituels sont Au(+I) avec une configuration électronique d^{10} et Au(+III) avec une configuration électronique d^8. La maîtrise d'une méthode de synthèse de matériaux à base de phtalocyanine d'or pourrait donc permettre de développer la nouvelle classe émergente de matériaux : les catalyseurs à atome unique (SACs) où l'atome métallique est intégré dans un substrat bidimensionnel tel que le graphène, le nitrure de bore, la porphyrine ou la phtalocyanine.[6, 7] En effet, sur 210 modèles de SACs pour la conversion sur site de O_2 en H_2O_2, les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) suggèrent que parmi 149 SACs thermodynamiquement et électrochimiquement stables, Au-N_4-C dérivé d'une matière première à base de AuPc serait un candidat s'il était synthétisé expérimentalement.[10] Avant d'explorer les matériaux à base de AuPc pour les SACs, qui ont l'avantage unique de ne nécessiter qu'une très petite quantité de métal noble, il est essentiel de maîtriser une méthodologie de synthèse reproductible et de connaître la composition structurelle détaillée des matériaux obtenus. Pour relever les défis susmentionnés, nous avons étudié la synthèse et l'étude physicochimique approfondie de la phtalocyanine d'or (AuPc) et de ses dérivés octasubstitués $AuPc(CN)_8$ et $AuPc(COOH)_8$. Les caractérisations physicochimiques (UV-vis, IR, ESI-MS, EDX, XPS) et électrochimique (CV) tous complémentaires ont confirmé la synthèse des matériaux AuPc et $AuPcX_8$ (X = CN, COOH).

2. Matériel et méthodes

Les réactifs obtenus chez Aldrich ont été utilisés sans purification supplémentaire.

2. 1. Préparation de la phtalocyanine d'or (AuPc)

Nous avons préparé la phtalocyanine d'or selon le schéma réactionnel décrit dans des travaux déjà effectués [11].

2. 2. Préparation des métallophtalocyanines substituées à la périphérie.

2.2.1. Préparation de $AuPc(CN)_8$

Nous avons préparé $AuPc(CN)_8$, suivant le schéma réactionnel ci-dessous (schéma 2). On mélange 0,862 g ($4{,}84\times10^{-3}$ mol) de 1, 2, 4, 5-tétracyanobenzène et 0,5 g ($1{,}25\times10^{-3}$ mol) d'acide tétrachloroaurate trihydraté dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange réactionnel est porté au reflux dans du nitrobenzène à 225 °C pendant quarante-cinq minutes. Après 15 minutes de chauffage, Le milieu réactionnel initialement de couleur jaune devient vert. Cette coloration s'intensifie et un précipité apparaît. Après le reflux et refroidissement à température ambiante, le produit est filtré sur du papier whatman, lavé à l'éthanol pour éliminer le nitrobenzène puis séché à l'étuve à 70 °C.

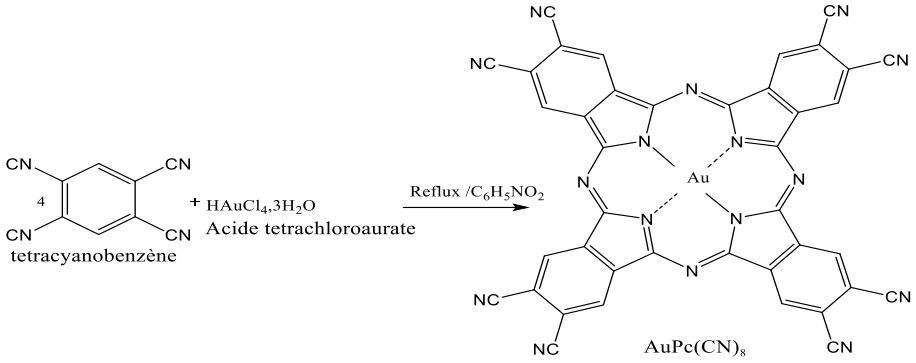


Schéma 2 : Synthèse de $AuPc(CN)_8$

Purification du produit obtenu

Le produit brut ainsi obtenu est lavé au soxhlet successivement avec le toluène (130 °C), le méthanol (90 °C) et l'éthanol (100 °C), (48 h par solvant). On obtient 1 g de poudre verte avec un rendement de 86 %.

2.2.2. Préparation de $AuPc(COOH)_8$

Nous avons préparé $AuPc(COOH)_8$, suivant le schéma réactionnel ci-dessous (schéma 3).

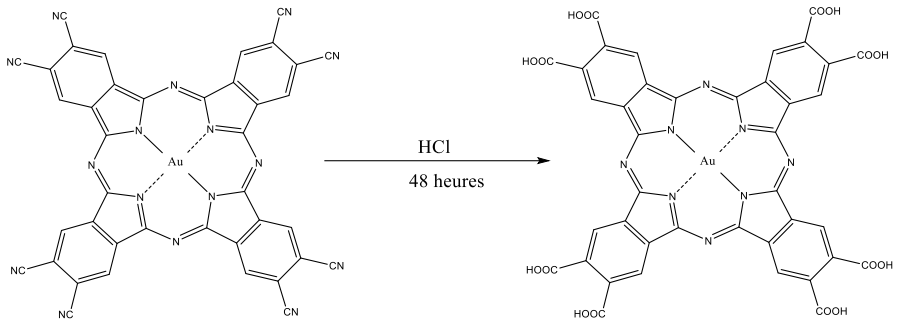


Schéma 3 : Synthèse de $AuPc(COOH)_8$

Dans un ballon monocol de 100 mL contenant 20 mL de HCl 4 N (8×10^{-2} mol), nous avons introduit 0,5 g ($5{,}5\times10^{-4}$ mol) de $AuPc(CN)_8$. Le composé est porté au reflux de HCl 4 N à 150 °C pendant 48 heures. Après hydrolyse, le produit est filtré sur du papier whatman, rincé avec l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acide et séché à l'étuve à 40 °C. On obtient 220 mg de poudre verte sombre soit un rendement de 57 %.

2.4. Appareillage

Spectroscopie d'absorption infrarouge : les spectres IR ont été enregistrés entre 400 - 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Brucker TENSOR 27, ATR diamant. **Spectroscopie d'absorption optique :** les spectres UV-visible ont été enregistrés entre 300 et 900 nm à partir de composés dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), dans le diméthylformamide (DMF) à l'aide d'un spectromètre de type 190 DES (Double Energie Système). **Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) :** la carographie EDX en 2D des différents éléments C, N, O, Au et Cl a été realisée avec un microscope ZEISS EVOHD 15. **Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) :** les caractérisations par XPS ont été effectuées en utilisant un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron équipé d'une source de radiation monochromatique Al Mono (AlKα : 1486,6 eV) opérant à 150 W (15 kV et 10 mA). **Voltammétrie cyclique :** l'encre catalytique a été préparée par mélangeant 2 mg de poudre de notre composé à 180 µl de DMF et 20 µl de Nafion en suspension dans un bain à ultrasons pendant 20 min pour former une encre homogène. La caractérisation électrochimique a été réalisée dans une cellule conventionnelle à trois électrodes (25 °C) en utilisant le potentiostat AUTOLAB. Ag|AgCl|KCl (3 M), appelée Ag/AgCl a été utilisé comme électrode de référence. Les potentiels ont été étalonnés par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (ERH). Une plaque de

carbone vitreux de grande surface (>5 cm^2) a été utilisée comme contre-électrode. L'électrolyte utilisé est du H_2SO_4 0,5 M (pH = 0,3).

3. Résultats et discussion

3.1. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE

D'une manière générale, les spectres des complexes octacarboxylé AuPc$(COOH)_8$ et octacyané AuPc$(CN)_8$ se différencient de celui de AuPc. On note la disparition, l'apparition, le déplacement ainsi que la variation de l'intensité de certaines bandes.

D'une manière générale, dans le domaine 700-1600 cm^{-1}, nous observons les mêmes bandes de vibrations avec cependant des modulations d'intensités et de fréquences. Les modifications des domaines des vibrations de déformation et d'élongation des liaisons C-H hors du plan et dans le plan du macrocycle phtalocyanine montrent que la nature des liaisons en périphérie du macrocycle est différente. Ainsi l'absence des bandes ν_{C-H} autour de 757 cm^{-1}, 775 cm^{-1} respectivement dans le spectre de AuPc$(COOH)_8$ et AuPc$(CN)_8$, la diminution d'intensité de la bande à 720 cm^{-1} prouve la substitution partielle des hydrogènes périphériques. L'obtention du complexe AuPc$(CN)_8$ est confirmée par la présence de la nouvelle bande à 2220 cm^{-1} ; cette bande est attribuable aux vibrations des groupements nitriles (CN) par analogie avec les résultats de la littérature [12, 13]. L'obtention de celui de AuPc$(COOH)_8$ est confirmée par la présence de deux nouvelles bandes à 1703 cm^{-1} et 1233 cm^{-1}; ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongation $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} par analogie avec les résultats de la littérature [12, 13]. La présence de la large bande entre 2300 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} corrobore d'avantage l'obtention du complexe AuPc$(COOH)_8$. Cette bande peut être attribuée à la vibration d'élongation (ν_{O-H}), notamment à celle de groupements O-H impliqués dans des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. En effet, dans les composés organiques, la vibration d'élongation ν_{O-H} des acides carboxyliques monomères se situe généralement entre 3350 et 3500 cm^{-1} [12, 13]. La formation de dimères élargit la zone de vibration qui s'étend alors entre 2500 et 3500 cm^{-1}. La largeur et la position de la bande résulteraient de fortes interactions entre les groupements carboxyliques périphériques. Nous pensons donc que l'échantillon de AuPc$(COOH)_8$ que nous avons préparé est un mélange de monomères et de dimères. La littérature rapporte des résultats similaires avec ZnPc$(COOH)_8$ [13]. La diminution considérable de l'intensité de la bande à 2220 cm^{-1} dans le spectre de AuPc$(CN)_8$ dans le spectre de AuPc$(COOH)_8$ montre qu'une grande partie des fonctions nitriles se sont transformées en fonctions carboxyles.

3.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ELECTRONIQUE

Les spectres UV-visible de AuPc et de ses dérivés octasubstitués présentent les bandes caractéristiques des métallophtalocyanines : la bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ou bande Q et la bande B ou bande de Soret. Les longueurs d'onde des bandes de transition relevées au maximum d'absorption sont regroupées dans les tableau 1 .

Tableau 1: maxima d'absorption (nm) des spectres UV-visible des solutions de AuPc, AuPc$(CN)_8$ et AuPc$(COOH)_8$ dans le DMSO.

Composés	Maxima des bandes d'absorption (nm)				
	λ_B	λ_e	λ_e	λ_Q	$\lambda_{d\rightarrow d}$
AuPc	319 et 352	617	-	680	-
AuPc$(CN)_8$	338 et 368	625	580	700	775
AuPc$(COOH)_8$	338 et 373	640	-	710	850

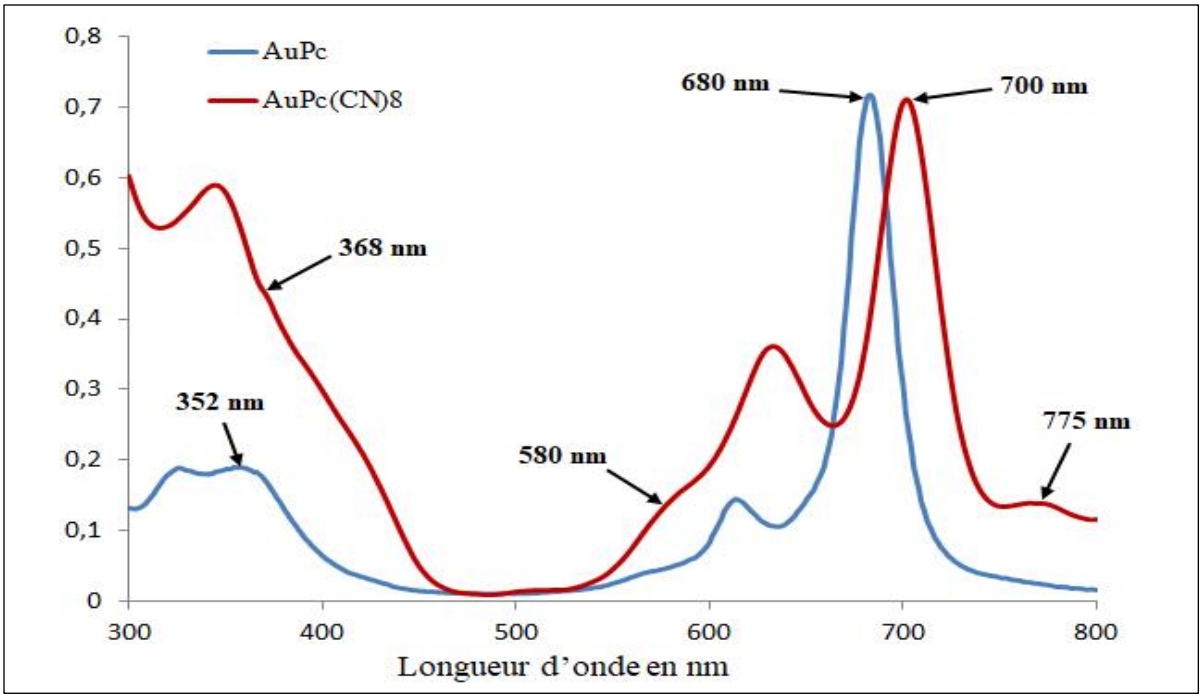


Figure 1 : spectres UV-visible de AuPc et de AuPc(CN)$_8$ dans le DMSO.

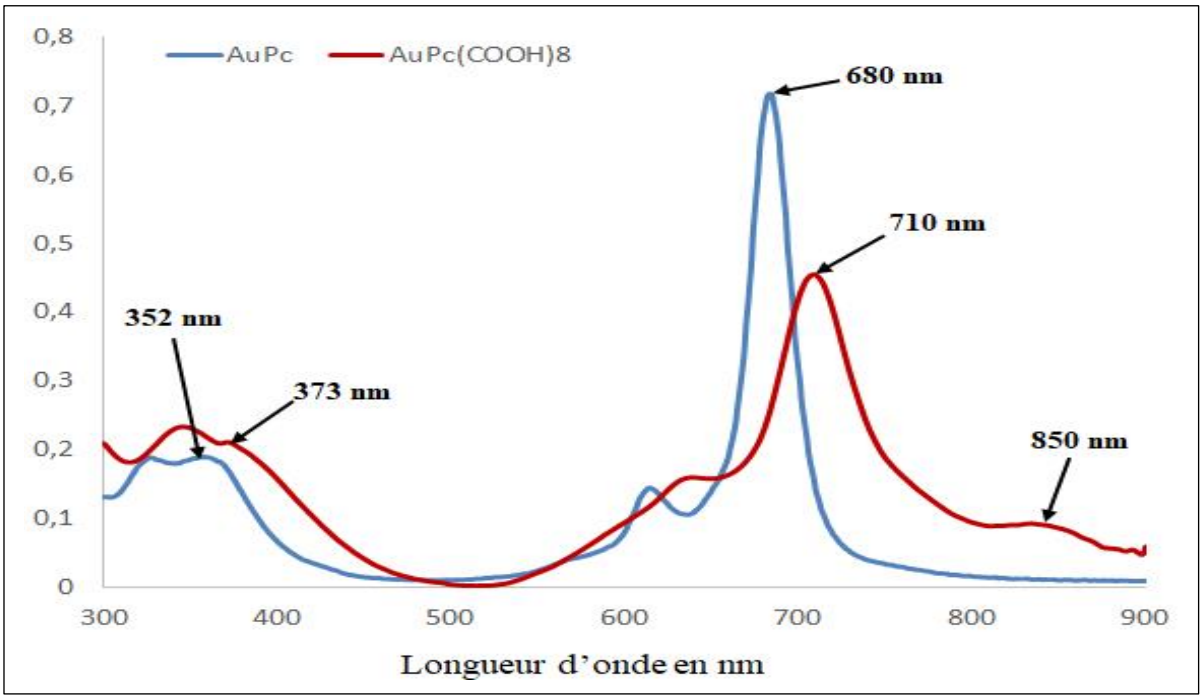


Figure 2 : spectres UV-visible de AuPc et de AuPc(COOH)$_8$ dans le DMSO.

Dans le spectre de AuPc les bandes principales sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde comparativement à celles des MPcs (FePc, CoPc, etc.). On observe également pour ce composé un effet du solvant sur ce déplacement bathochrome, il est plus marqué dans le DMSO. Ceci est conforme aux résultats de la littérature [11] ; cela est certainement dû à la configuration électronique de la couche de valence du métal or. L'introduction des groupements nitriles et acides carboxyliques à la périphérie a modifié de façon notable les propriétés électroniques du macrocycle. L'ensemble est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Les interactions inter et intramoléculaires se traduisent par un effet électrodonneur dominant ; ce qui est conforme aux résultats de la littérature [12, 14]. Ces déplacements sont attribués dans le cas des groupements carboxyles à des phénomènes d'interactions de nature dipolaire ou résultant de la formation de liaisons hydrogènes qui stabilisent la densité électronique autour

du macrocycle, affaiblissant ainsi l'énergie nécessaire aux transitions électroniques et dans le cas des groupement nitriles à la formation d'agrégats de type J qui prennent le dessus [15, 16]. La nouvelle bande observée entre 570 et 590 nm dans les spectres de $AuPc(CN)_8$ et $AuPc(COOH)_8$ est difficilement attribuable. Cependant elle pourrait s'expliquer par les fortes interactions entre les nitriles CN et les métaux de molécules voisines. Tout se passe comme si les CN venaient se fixer sur le métal de la molécule voisine. La nouvelle bande observée autour de 775 nm et 850 nm dans le DMSO peut être attribuée à une bande de transition d → d.

3.3.SPECTROSCOPIE DE DISPERSION D'ÉNERGIE DE RAYONS X (EDX)

Pour l'analyse EDX, nous avons obtenu des cartographies 2D afin de déterminer la proportion qualitative et la distribution des différents éléments dans le matériau tels que synthétisés. Comme l'atome d'hydrogène a une masse molaire très faible il n'est pas détectable en EDX. La figure 3 montre les cartographies et les histogrammes résultants de la composition atomique.

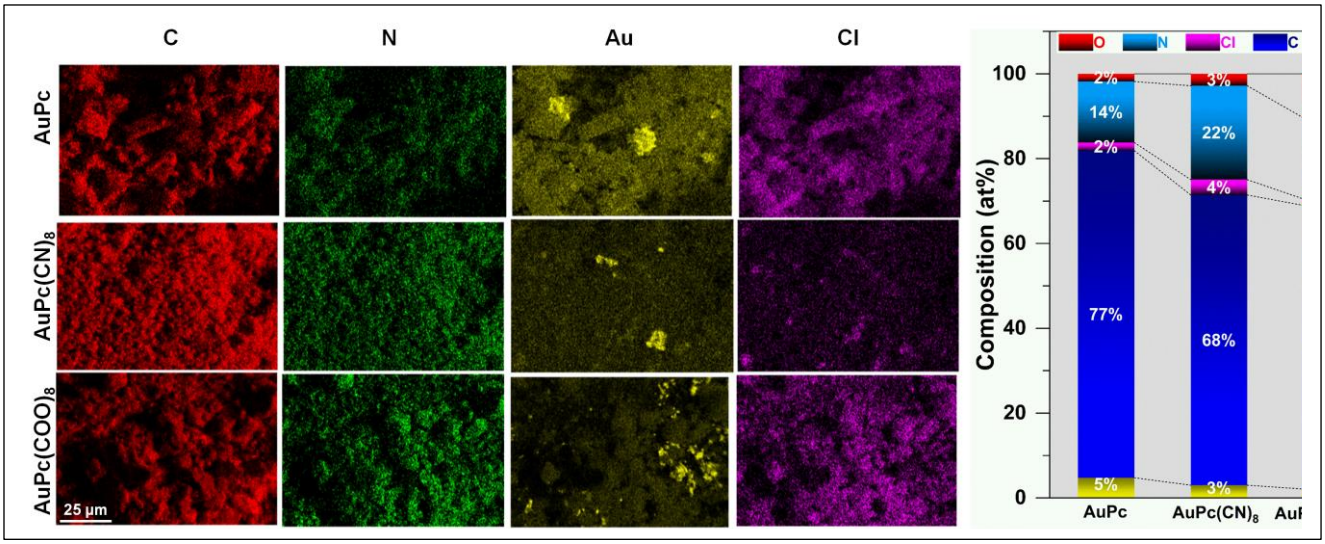


Figure 3 : Cartographie EDX de différents éléments des matériaux synthétisés à différents grossissements : AuPc, $AuPc(CN)_8$ et $AuPc(COOH)_8$ et les données quantitatives correspondantes.

Les cartographies 2D mettent clairement en évidence la formation d'un matériau composé de C, N, Au et Cl. (H est trop léger pour être quantifiée en EDX). Un examen plus approfondi des cartographies de l'or (Au) et des données quantitatives nous permet d'écarter l'hypothèse de la présence du sel d'or $HAuCl_4$ qui n'a pas réagi ou de la formation des liaisons Au-Cl. Si tel était le cas, les zones les plus intenses devraient se chevaucher avec celles de Cl. De plus, le rapport Au/Cl ne correspond pas. Sur les cartographies de l'or, des zones sont constituées d'agrégats d'or métallique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les conditions de synthèse pourraient être réductrices. Aussi, la dismutation de complexes or (I) organiques et/ou inorganiques peuvent produire de l'or métallique, par exemple $3AuCl^{2-} \rightleftarrows AuCl^{4-} + 2Au + 2Cl^{-}$, bien connu en milieu aqueux ($K = 10^8$ à 25 °C). [17] Nous n'avons pas encore trouvé de solution adaptée pour éviter ce phénomène, car s'il s'agissait d'une phtalocyanine avec un métal non noble au centre, un traitement acide aurait été efficace. La centrifugation peut être un moyen de pour se séparer de l'or solide, cependant la dissolution complète dans un solvant organique reste un défi non résolu pour une phtalocyanine non substituée tel que AuPc.[3, 5] L'augmentation de la teneur en azote dans $AuPc(CN)_8$ par rapport à AuPc confirme l'introduction d'azote. De même, l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans $AuPc(COOH)_8$ par rapport à $AuPc(CN)_8$ confirme une hydrolyse de $AuPc(CN)_8$ en $AuPc(COOH)_8$.

3.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

Nous avons utilisé l'XPS pour analyser la composition de la surface, l'état d'oxydation des éléments et les interactions électroniques entre les éléments au sein des matériaux synthétisés. La figure 4 montre les spectres XPS des matériaux synthétisés et les données quantitatives extraites tandis que la figure 5

montre les spectres XPS haute résolution de C 1s, N 1s, Cl 2p et Au 4f basée sur les énergies de liaison de la banque de données « NIST SRD 20 v4.1 » [18]

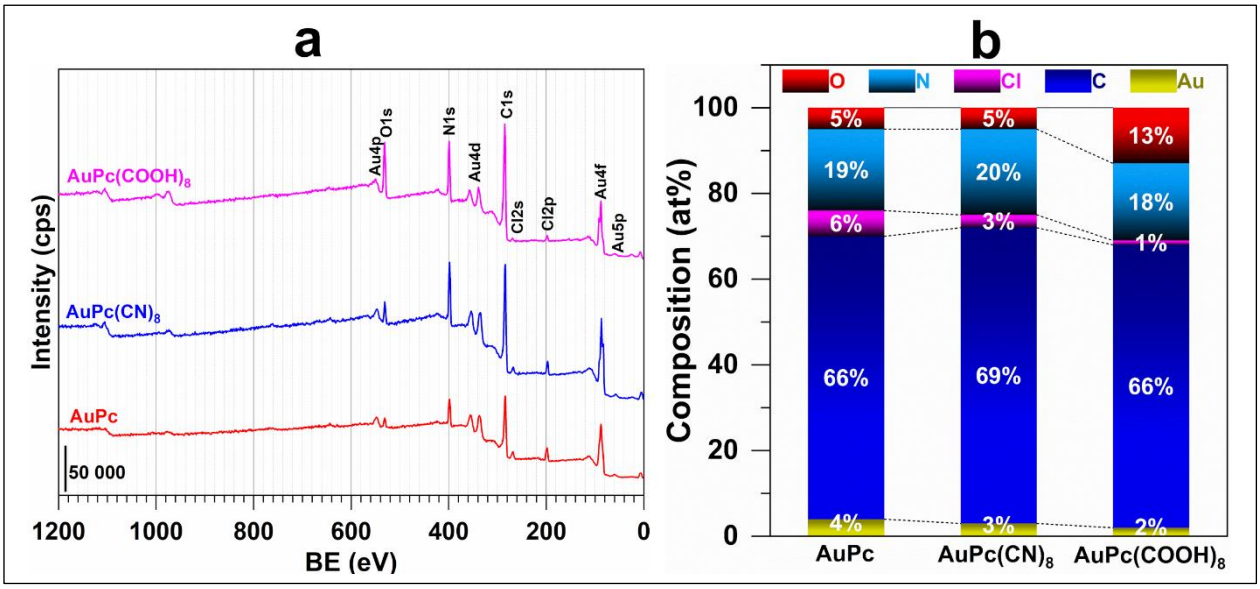


Figure 4: (a) spectre XPS survol des complexes. (b) Composition atomique globale de la surface.

Les pics observés dans le spectre XPS C 1s de AuPc à 284,3 eV (FWHM = 1,19 eV ; % at = 63), 285,9 eV (FWHM = 1,3 eV ; % at = 30) et 287,9 eV (FWHM = 1,5 ; % at = 7) sont attribuables respectivement à C=C, C-N/C≡N/C-O et, C=O/O-C=O [18]. Pour les complexes AuPc(CN)$_8$ et AuPc(COOH)$_8$, le pic à 283,4-283,8 eV (FWHM = 1,1 ; % at = 14) peut être attribué aux carbones sp^2 défectueux liés aux atomes d'oxygène. En effet, des études effectuées sur des matériaux à base de graphène 2D ont révélées ce type de carbone. [19-20] Les compositions de surface en pourcentage atomique : 38, 38, 10, 14 pour le dérivé octacyané et 41, 13, 33, 13 pour le dérivé octacarboxylé peuvent être attribués respectivement à C=C, C-N/C≡N/C-C, C=O/O-C=O, et C sp^2 défectueux. Une compréhension claire des différences entre les liaisons C-N et C≡N est souvent jugée difficile. [21] Néanmoins, nos trois matériaux constituent un ensemble d'expériences pour montrer l'influence des C≡N. Ainsi, en comparant les trois spectres, on peut logiquement déduire que l'augmentation du signal à 285,6-285,9 eV pour AuPc(CN)$_8$ est due à une forte contribution de C≡N (C sp). Cette observation n'a pas pu être repérée dans le spectre XPS de N 1s. En effet, l'énergie de liaison de C≡N (N sp) qui se situe dans l'intervalle 397-400 eV tombe dans les plages de -N=C- (imine, pyridinique-N, N sp^2) qui se situe à 398,3-398,5 eV et -NR- (N sp^3, amine, pyrrolique-N) qui elle se situe à 399,8-399,9 eV. [18, 20] Les deux pics présents dans le spectre haute résolution N 1s de AuPc à 398,85 eV (FWHM = 1,2 eV ; % at = 53) et 399,88 eV (FWHM = 1,1 eV ; % at = 47) peuvent être attribués respectivement au N-pyridinique et au N-pyrrolique du macrocycle phtalocyanine. Pour AuPc(CN)$_8$, la composition atomique de la surface vaut 73 et 27 % pour le N-pyridinique et le N-pyrrolique tandis qu'elle vaut respectivement 62 et 38 % pour AuPc(COOH)$_8$. Le déplacement du niveau d'énergie de N 1s dans les complexes octasubstitués comparativement à AuPc peut être attribuée aux substituants périphériques qui génèrent une délocalisation électronique même si elle se produit loin des N-sp^3 et N-sp^2 proches de la partie interne du macrocycle. Ceci vient confirmer les hypothèses émises en spectrométrie UV-visible. Les deux pics dans le spectre XPS haute résolution de Cl 2p (figure 5c) sont dus au couplage spin-orbite Cl 2p$_{3/2}$ et Cl 2p$_{1/2}$. Selon la littérature si l'on considère Cl2p$_{3/2}$, une liaison chlore-métal (chlore métallique : par exemple Cl–Au) a une énergie de liaison comprise entre 198-200 eV et le chlorure organique (par exemple C–Cl) a quant à elle une énergie comprise entre 200-202 eV. [18] C'est donc sur cette base qu'une interprétation commune est faite avec Au4f. Une étude réalisée par Mikhlin et col. a montré que dans HAuCl$_4$, Cl 2p$_{3/2}$ apparaissait autour de 200,1 eV tandis que pour une faible teneur en chlore comme dans les complexes Au(I)–Cl, Cl 2p$_{3/2}$ avait une énergie de liaison d'environ 199,5 eV.[21] Par conséquent, pour AuPc, les pics à 198,3 eV (FWHM = 1,1 eV ; % at = 78) et à 200,1 eV (FWHM = 1,1 ; % at = 22) peuvent être attribués respectivement, au chlore lié au métal central N-Au^{III}Cl et aux quelques traces résiduelles du précurseur HAuCl$_4$, ce qui est en accord avec les résultats des spectres

Au 4f (figure 5d). En effet, pour AuPc, le pic à 86,1 eV (FWHM = 1,3 eV) correspond à Au $4f_{7/2}$ de $XAu^{III}Cl_4$ (X = H, Na, K).[21-23] Le pic à 84,3 eV (FWHM = 1,2 eV) appartient à Au $4f_{7/2}$ de l'or métallique qui peut provenir des agrégats observés sur les cartographies EDX ainsi que de la photo-réduction des espèces d'or (I/II/III) par le processus de photo-émission pendant l'analyse XPS.[24-25] Le pic à 88,0 eV (FWHM = 1,2 eV) pour AuPc peut être attribué à Au $4f_{7/2}$ de l'or (III) entouré d'azote et de chlore dans $N\text{-}Au^{III}Cl$. Nous notons cependant qu'en raison du chevauchement avec les parties dominantes N-pyridinique et N-pyrrolique du macrocycle, la liaison N-Au n'a pu être observée dans le spectre N 1s. Comme expliqué ci-dessus, les déplacements des niveaux d'énergie de Cl 2p et Au 4f pour dans les complexes octasubstitués pourraient être le résultat de la substitution périphérique, qui génère une délocalisation électronique faisant ainsi des métallophtalocyanines, des matériaux uniques pour de nombreuses applications optiques, électriques et catalytiques.[1-3] Enfin, le pic de Au $4f_{7/2}$ à 89,5 eV (FWHM = 1,2 eV) visible dans AuPc et de faible contribution dans les dérivés octasubstitués est un fait inconnu. On pourrait supposer qu'il s'agirait de la signature de la phtalocyanine d'or (II) [1] où l'absence du ligand de chlore sur l'atome central conduirait à un renforcement de la liaison Au–N et donc à des énergies de liaison plus élevées. Jusqu'à ce jour, aucune étude sur la phtalocyanine d'or n'a effectuée d'analyse XPS.

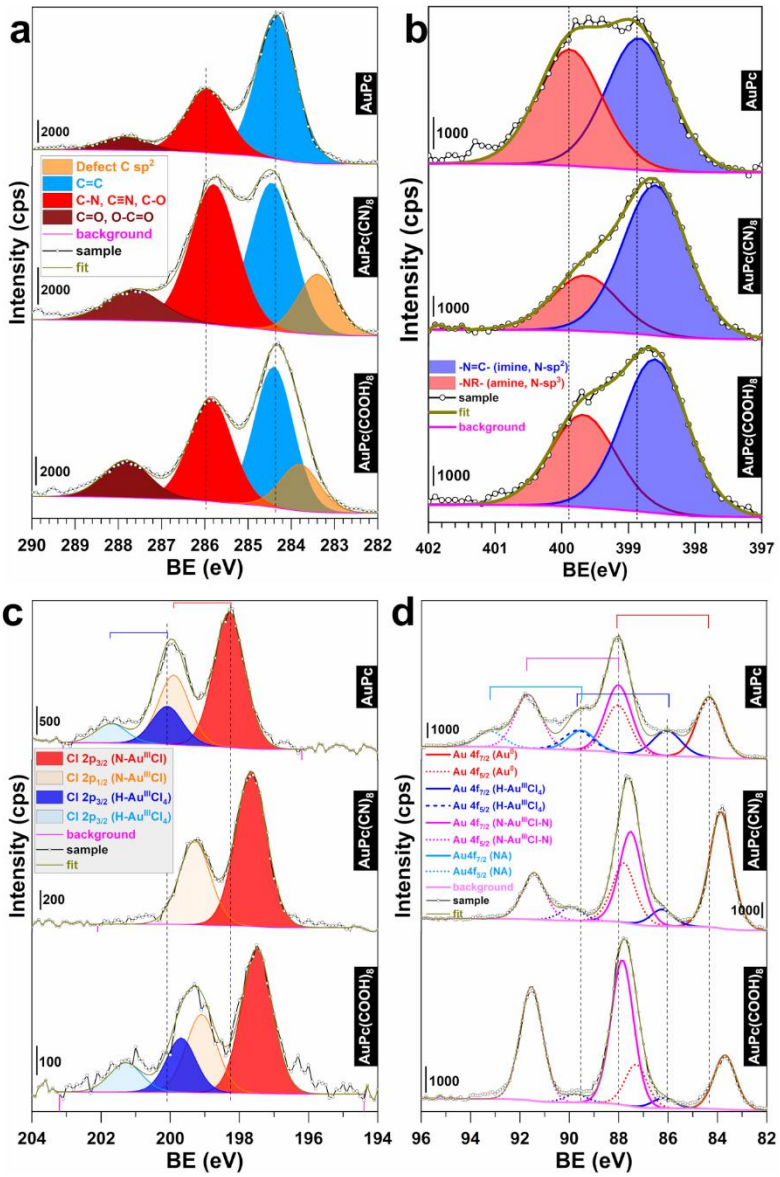


Figure 5: XPS haute résolution de (a) C 1s, (b) N 1s, (c) Cl 2p and (d) Au 4f

3.5. VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

Pour compléter les caractérisations des propriétés physico-chimiques, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique (CV) pour étudier les propriétés redox. La figure 6 indique les voltamogrammes représentatifs du comportement électrochimique des complexes dans une solution acide H_2SO_4 (0,5M). Selon la convention IUPAC, $j > 0$ indique une oxydation et $j < 0$ une réduction. Les voltamogrammes enregistrés révèlent pour AuPc trois pics successifs de réduction (C_2, B_2, A_2) auxquels correspondent les pics d'oxydation (A_1, B_1). Pour les dérivés octasubstitués on observe deux pics de réductions auxquels correspondent deux pics d'oxydations. Comme l'on pouvait s'y attendre, les courants augmentent avec la vitesse.

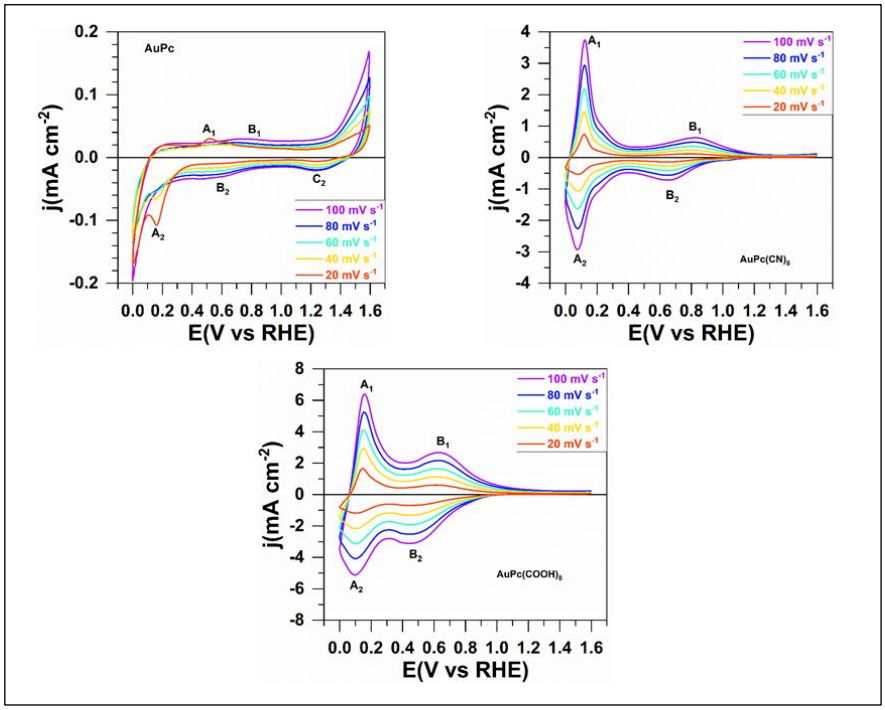


Figure 6: Voltammogrammes cycliques de (a) AuPc, (b) $AuPc(CN)_8$ et (c) $AuPc(COOH)_8$ à différentes vitesses de variation linéaire du potentiel (0,5 M H_2SO_4 ; 25°C)

Il existe une nette différence entre les voltamogrammes la phtalocyanine d'or et ceux de ses dérivés octasubstitués. Le caractère lié à la faible solubilité de la phtalocyanine non substituée pourrait être à l'origine du matériau à faible densité de courant, bien que dans ce cas des encres catalytiques aient été préparées au lieu d'une électrochimie en milieu organique. [3, 5] La phtalocyanine base α-H_2Pc a servi de matériau de référence pour l'attribution des pics redox. Cependant, la complexité de la synthèse nous a conduit à nous en tenir aux trois matériaux AuPc, $AuPc(CN)_8$ et $AuPc(COOH)_8$, qui sont connus des caractérisations précédentes pour avoir un ligand Cl axial sur l'atome central. Ainsi, le processus redox marqué par C_1/C_2 (potentiels supérieurs à 1,1 V vs ERH) similaire au comportement de l'or en milieu acide, pourrait être attribué à l'or métallique observé en EDX et en XPS. Une autre possibilité est la réduction irréversible du métal central en or métallique, qui a été observée sur PtPc.[26] Le couple redox presque réversible A_1/A_2 entre 0,08 et 0,15 V vs ERH dans les matériaux $AuPcX_8$ (X = CN, COOH) est dans la même fenêtre de potentiel que les observations faites avec CuPc. [27, 28] La différence de potentiel ΔEp = 40-60 mV suggère que le nombre d'électrons impliqués est compris entre 1 et 2,67. Par ailleurs, les couple redox B_1/B_2 entre 0,60 et 0,81 V vs ERH ont une variation de potentiel ΔEp = 163-180 mV, ce qui est caractéristique du transfert d'un électron avec une cinétique électrochimique beaucoup plus faible. En s'appuyant sur la littérature électrochimique existante d'autres métallophtalocyanines [27-29] et de la porphyrine d'or, [30] nous avons proposé que les pics redox observés sont dus aux trois états de la réduction du macrocycle phtalocyanine Pc/Pc^{-}, Pc^{-}/Pc^{2-} et Pc^{2-}/Pc^{3-}.

4. Conclusion

En résumé, nous avons fourni de nouvelles informations physiques grâce à l'étude approfondie de la phtalocyanine d'or et de ses dérivés octacyané et octacarboxylé. Nous avons intégré des méthodes complémentaires (UV-vis, IR, EDX, XPS, CV) pour examiner en profondeur les structures et les caractéristiques physiques. À ce jour, nous avons obtenu de nouveaux résultats en utilisant pour la première fois les techniques EDX, XPS et la voltammétrie cyclique pour étudier les phtalocyanines d'or. Nos résultats indiquent que l'or central aurait un Cl en position axial du métal central. Bien que l'XPS au niveau du noyau Au 4f puisse suggérer sa présence, nos résultats n'ont pas permis de prouver de manière concluante la présence de la "phtalocyanine d'or (II)". En outre, nos nouvelles cartographies 2D EDX et nos protocoles d'analyse de surface XPS ont fourni des aperçus au niveau moléculaire des structures de phtalocyanines d'or et des liaisons Au–N et Au–Cl. La voltammétrie cyclique a fourni les premiers aperçus préliminaires sur les propriétés d'oxydoréduction des phtalocyanines d'or. En affinant l'environnement local de l'or dans le macrocycle de la phtalocyanine, nous avons établi une référence importante pour catalyser la conception d'une nouvelle classe de matériaux nanostructurés à base d'or, pour de nombreuses applications telles que la photo-électrocatalyse. En fait, la présente phtalocyanine d'or peut servir de modèle pour le développement de la nouvelle classe émergente de catalyseurs à atome unique (SAC). En effet, il a été démontré théoriquement (théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT que, parmi 210 modèles de SACs, les SACs Au-N_4-C dérivés de phtalocyanines d'or sont non seulement thermodynamiquement et électrochimiquement stables mais, s'ils sont synthétisés expérimentalement, ils pourraient être des candidats appropriés pour la conversion électrocatalytique durable et sur site de O_2 en H_2O_2.

5. Bibliographie

[1]. Wong, E. W. Y.; Miura, A.; Wright, M. D.; He, Q.; Walsby, C. J.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Leznoff, D. B., Gold(II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold(III) Phthalocyanine and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue. *Chem. Eur. J*. 2012, 18, 12404-12410.

[2]. Basova, T. V.; Parkhomenko, R. G.; Krasnov, P. O.; Igumenov, I. K.; Kadem, B.; Hassan, A. K., Gold(III) phthalocyanine chloride: Optical and structural characterization of thin films. *Dyes Pigm*. 2015, 122, 280-285.

[3]. Nyokong, T., Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev*. 2007, 251, 1707-1722.

[4]. Kotiaho, A.; Lahtinen, R.; Efimov, A.; Metsberg, H.-K.; Sariola, E.; Lehtivuori, H.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H., Photoinduced charge and energy transfer in phthalocyanine-functionalized gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2010,** 114, 162-168

[5]. Hacıvelioğlu, F.; Durmuş, M.; Yeşilot, S.; Gürek, A. G.; Kılıç, A.; Ahsen, V., The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazenyl-substituted phthalocyanines. *Dyes Pigm.* **2008,** 79, 14-23.

[6]. Perilli, D.; Breglia, R.; Valentin, C. D., Using Coordination Chemistry Concepts to Unravel Electronic Properties of SACs in Bidimensional Materials. *J. Phys. Chem. C* **2022,** 126, 9615-9622.

[7]. Zhong, H.; Wang, M.; Ghorbani-Asl, M.; Zhang, J.; Ly, K. H.; Liao, Z.; Chen, G.; Wei, Y.; Biswal, B. P.; Zschech, E.; Weidinger, I. M.; Krasheninnikov, A. V.; Dong, R.; Feng, X., Boosting the Electrocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia on Metal-Phthalocyanine-Based Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2021,** 143, 19992-20000.

[8]. Luo, J.; Chen, M.; Zhang, Z.; Wang, K.; Zhang, S.; Chen, S., In-Situ Formed Micropores as Footholds Enabling Well-Dispersed High-Density Fe-N x Active Sites for Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2021,** 125, 24988-24995.

[9]. MacCragh, A.; Koski, W. S., The Phthalocyanine of Gold1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965,** 87, 2496-2497

[10]. Guo, X.; Lin, S.; Gu, J.; Zhang, S.; Chen, Z.; Huang, S., Simultaneously achieving high activity and selectivity toward two-electron O2 electroreduction: the power of single-atom catalysts. *ACS Catal.* **2019,** 9, 11042-11054

[11]. Ouemega B., Bayo-Bangoura M., Bayo K.; Préparation et étude de la phtalocyanine d'or; J. Soc. Ouest-Afr. Chim.; **2011,** 31; 42-48.

[12]. Samba-Fouala C. C., Matériaux hybrides silice-phtalocyanine, silices-phosphate. Thèse de doctorat de l'université de Provence (Aix marseille I); **1998,** 143 p.

[13]. Bayo-Bangoura M.; Synthèse de molécules aromatiques permettant la formation d'assemblages moléculaires, auto-organisés, de dimensions nanométriques, parfaitement ordonnés sur des surfaces orientées: complexes de phtalocyanine et dérivés pérylènes. Thèse de Doctorat unique de l'Université de Ouagadougou ; **(2012),** 80 p.
[14]. Diacon A., Rusen E., Boscornea C., Zaharia C., Cincu C.; Hybrid dye sensitized solar cells; *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*.; **2010,** 12; 199-204.
[15]. Kim S. J., Matsumoto M., Shigehara K.; Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M = Fe, Co) polymers; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*; **2000,** 4; 136-144.
[16]. Bian Y., Chen J., Xue S., Zou Y., Zhu L., Xiang Y., Xia D.; The effect of a hydrogen bond on the supramolecular self-aggregation mode and the extent of metal-free benzoxadole-substitued phthalocyanines; *New Journal of Chemistry*; **2015,** 39; 5750 – 5758.
[17]. Lingane, J. J., Standard potentials of half-reactions involving + 1 and + 3 gold in chloride medium. *J. Electroanal. Chem.* **1962,** 4, 332-342.
[18]. Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J., NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, NIST standard reference database 20, version 4.1. *US Department of Commerce, Washington* **2012,** Accessed 2023.02.15, DOI: http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K.
[19]. Kidambi, P. R.; Bayer, B. C.; Blume, R.; Wang, Z.-J.; Baehtz, C.; Weatherup, R. S.; Willinger, M.-G.; Schloegl, R.; Hofmann, S., Observing graphene grow: catalyst–graphene interactions during scalable graphene growth on polycrystalline copper. *Nano Lett.* **2013,** 13, 4769-4778.
[20]. Abidat, I.; Morais, C.; Pronier, S.; Guignard, N.; Comparot, J. D.; Canaff, C.; Napporn, T. W.; Habrioux, A.; Mamede, A. S.; Lamonier, J. F.; Kokoh, K. B., Effect of gradual reduction of graphene oxide on the CO tolerance of supported platinum nanoparticles. *Carbon* **2017,** 111, 849-858.
[21]. Zeng, D.; Yung, K. C.; Xie, C., XPS investigation of the chemical characteristics of Kapton films ablated by a pulsed TEA CO2 laser. *Surf. Coat. Technol.* **2002,** 153, 210-216.
[21]. Mikhlin, Y.; Karacharov, A.; Likhatski, M.; Podlipskaya, T.; Zubavichus, Y.; Veligzhanin, A.; Zaikovski, V., Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms. *J. Colloid Int. Sci.* **2011,** 362, 330-336.
[22]. Gao, Y.; Torrente-Murciano, L., Mechanistic insights of the reduction of gold salts in the Turkevich protocol. *Nanoscale* **2020,** 12, 2740-2751.
[23]. Londoño-Larrea, P.; Vanegas, J. P.; Cuaran-Acosta, D.; Zaballos-García, E.; Pérez-Prieto, J., Water-Soluble Naked Gold Nanoclusters Are Not Luminescent. *Chem. - Eur. J.* **2017,** 23, 8137-8141.
[24]. Sylvestre, J.-P.; Poulin, S.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H., Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media. *J. Phys. Chem. B* **2004,** 108, 16864-16869.
[25]. Zhao, X.; Wang, Q.; Zhang, X.; Lee, Y.-I.; Liu, H.-G., Influence of gold species ($AuCl_4^-$ and $AuCl_2^-$) on self-assembly of PS-b-P2VP in solutions and morphology of composite thin films fabricated at the air/liquid interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016,** 18, 1945-1952
[26]. Brown, R. J. C.; Kucernak, A. R.; Long, N. J.; Mongay-Batalla, C., Spectroscopic and electrochemical studies on platinum and palladium phthalocyanines. *New J. Chem.* **2004,** 28, 676-680.
[27]. Wöhrle, D.; Schmidt, V.; Schumann, B.; Yamada, A.; Shigehara, K., Polymeric Phthalocyanines and their Precursors, 13 Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Thin Films of Polymeric Phthalocyanines from Tetracarbonitriles. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1987,** 91, 975-981.
[28]. Patil, K.; Sathaye, S.; Hawaldar, R.; Sathe, B.; Mandale, A.; Mitra, A., Copper phthalocyanine films deposited by liquid–liquid interface recrystallization technique (LLIRCT). *J. Colloid Int. Sci.* **2007,** 315, 747-752.
[29]. Topuz, B. B.; Gündüz, G.; Mavis, B.; Çolak, Ü., Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments. *Dyes Pigm.* **2013,** 96, 31-37.
[30]. Preiß, S.; Melomedov, J.; von Leupoldt, A. W.; Heinze, K., Gold (III) tetraarylporphyrin amino acid derivatives: ligand or metal centred redox chemistry? *Chem. Sci.* **2016,** 7, 596-610.

Inhibition de la corrosion du cuivre par la 7-(2-Ethylthiophényl) Théophylline en milieu acide nitrique 1M

Ouédraogo Augustin[1*], Diki N'guessan Yao Silvère[2], Trokourey Albert[2]

[1]*Département des sciences et techniques, Ecole Normale Supérieure, 08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire*
[2] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22*
[*]*Courriel de l'auteur correspondant : wereaugust7@yahoo.fr*

Résumé : Le cuivre est l'un des meilleurs conducteurs d'électricité et de chaleur. Sa corrosion conduit assez souvent, à des ruptures de pièces entraînant des contaminations, à la pollution de l'environnement et à des dysfonctionnements dans les systèmes électriques et électroniques. L'emploi des inhibiteurs organiques de corrosion constitue une solution de lutte contre la corrosion**.** L'objectif de notre travail est de tester l'effet anticorrosion de la 7-(2-Ethylthiophényl) Théophylline sur la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M. La méthode de perte de masse, les calculs théoriques et la microscopie électronique à balayage ont été menés. Ce microscope a indiqué l'existence, à la surface du cuivre, d'un film protecteur. Aussi, cette molécule s'adsorbe t'elle spontanément sur le cuivre, à travers le modèle de Langmuir. Les grandeurs thermodynamiques d'adsorption et d'activation indiquent un processus de physisorption prédominant et de dissolution endothermique. L'efficacité inhibitrice de cette molécule a atteint 91,29 % à 303 K pour une concentration de 5 mM Les résultats théoriques et les données expérimentales se sont avérées compatibles. La molécule étudiée est un excellent inhibiteur. Des prises de vue au MEB couplées à la DRX sont envisagées pour connaitre la composition du film protecteur à la surface du métal.
Mots clés : corrosion ; cuivre ; 7-(2-Ethylthiophényl) Théophylline

Inhibition of copper corrosion by an organic molecule 7-(2-Ethylthiophenyl) Theophylline in 1M nitric acid medium

Abstract: Copper is one of the best conductors of electricity and heat**.** Its corrosion often leads to breakage of parts leading to contamination, environmental pollution and malfunctions in electrical and electronic systems. The use of organic corrosion inhibitors is a solution for combating copper corrosion**.** The objective of our work is to test the anti-corrosion effect of 7-(2-Ethylthiophenyl) Theophylline on copper corrosion in 1M nitric acid medium. The mass loss method, theoretical calculations and scanning electron microscopy were carried out. This microscope indicated the existence, on the copper surface, of a protective film. Also, this molecule was adsorbed spontaneously on copper, through the Langmuir model. The thermodynamic quantities of adsorption and activation indicate a process of predominant physisorption and endothermic dissolution. The inhibition efficiency of this molecule reached 91.29 % at 303 K for a concentration of 5 mM .The theoretical results and the experimental data were found to be compatible. The studied molecule is an excellent inhibitor. SEM shots coupled with X-ray diffractometry are considered to know the composition of the protective film on the surface of the metal.
Keywords: corrosion; copper; 7-(2-Ethylthiophenyl) Theophylline

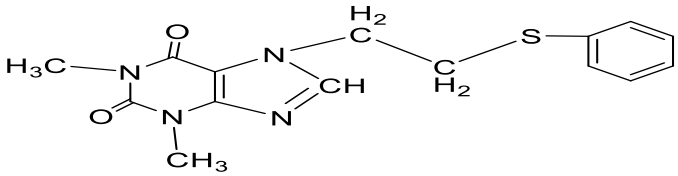
1. Introduction

La corrosion est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements en industrie **[1]**. Elle affecte très négativement de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. De ce fait, elle constitue un enjeu économique, environnemental et sécuritaire important. Le coût total, direct et indirect de la corrosion était estimé, en 2010, entre 2,5% et 4,5 % du PIB mondial **[2**]. Selon certaines sources, ce coût serait de l'ordre de 2 000 milliards de dollars US par an, soit un peu moins de la moitié des dépenses annuelles de santé aux états unis d'Amérique **[2**] En effet, la plupart des métaux se rencontrent sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable **[3]**.

Le cuivre est l'un des métaux ayant une grande gamme d'application à cause de sa bonne conductivité électrique et thermique, de sa résistance à l'atmosphère et à bon nombre de produits chimiques. Sa corrosion conduit assez souvent à des accidents (ruptures de pièces), à des contaminations (réseau de distribution d'eau potable) et à des dysfonctionnements dans les systèmes électriques et électroniques (circuits intégrés) **[1]**.

Aussi, les solutions acides, largement utilisées dans l'industrie pour le décapage ou le nettoyage, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination des dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, …) et la synthèse industrielle provoquent-elles sa dissolution. Aujourd'hui, la protection contre la corrosion par des inhibiteurs à bon prix, éco-compatibles, biodégradables et amis de l'environnement est vulgarisée. C'est en particulier pour ces raisons, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques est largement encouragée au cours de cette dernière décennie. Ils présentent la première ligne de défense contre la corrosion du cuivre en milieu acide **[4].**.

Dans le but de contribuer efficacement à l'inhibition de la corrosion du cuivre, en milieu agressif, nous nous sommes, dans notre présent travail, intéressés à l'étude de l'effet anticorrosion de la 7-(2-éthylthiophényl) théophylline (Théo) (un alcaloïde synthétisé au laboratoire de chimie organique de l'UFR SSMT) Cette molécule possède une grande taille, une grande surface moléculaire avec plusieurs hétéroatomes (O, N et S) ainsi que plusieurs liaisons π, éléments favorables à une bonne adsorption sur la surface du cuivre par formation d'une couche protectrice qui isole le métal du milieu corrosif



Structure chimique de la 7-(2-éthylthiophényl) théophylline

2. Matériel et méthodes

Matériel

Cuivre: les échantillons de cuivre utilisés dans cette étude sont sous la forme de tiges cylindriques de 10 mm de longueur et de 2,2 mm de diamètre, de pureté 95 %.

Solution corrosive : L'acide nitrique commercial, de pureté 65 %, a été acheté auprès de Pan Reac AppliChem. Sa masse molaire est de M = 63,01 g/mol et la densité d = 1,41. Cette solution sert à préparer la solution corrosive.

La solution d'acétone, de pureté 99,5 % et de densité 0,79, a une masse molaire M = 58,08 g/mol. Elle a été achetée chez Sigma-Aldrich.

Inhibiteur : la molécule de **Théo** de formule brute $C_{15}H_{16}N_4O_2$ S. Sa masse molaire est de 316 g/mol. C'est une molécule synthétisée au laboratoire de chimie organique de l'UFR SSMT de l'Université Félix Houphouët – Boigny ; Elle est de couleur kaki. Sa structure moléculaire a été identifiée par spectroscopie RMN ^{1}H et RMN ^{13}C:

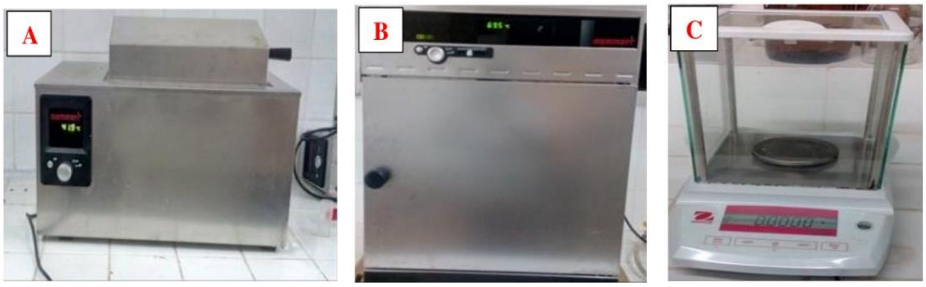
Du papier abrasif de granulation décroissante (1/0, 2/0, 3/0, 4/0, 5/0, et 6/0) ;

Un tapis de polissage.

Un bain thermostaté de marque memmert et de précision ± 0,05°C (**A**) muni d'un thermomètre, qui permet de chauffer les solutions contenant les échantillons dans un bain d'eau, en fonction de la température souhaitée (Il permet de fixer la température des solutions).

Une étuve de marque memmert **(B**), utilisée pour sécher les échantillons et la verrerie.

Une balance de précision de marque OHAUS (PIONEER) à quatre chiffres (**C**), utilisée pour peser les échantillons avant et après immersion dans les différentes solutions.



Bain thermostaté memmert (A), étuve memmert (B) et balance de précision OHAUS (PIONEER) (C)

Méthodes :

Gravimétrie : elle consiste à évaluer grâce à une balance de précision, une étuve et un bain, la perte de masse de l'échantillon de cuivre ayant séjourné pendant 1h dans le milieu HNO_3 1M en l'absence puis en présence de différentes concentrations de Théo sur la plage de température 303-323 K

Microscopie électronique à balayage (MEB) : elle permet de caractériser la surface de l'électrode de travail (Cuivre) au moyen du MEB FEG Supra 40 VP Zeiss, avant immersion dans la solution HNO_3 1M (échantillon témoin), puis après 1h d'immersion en l'absence d'inhibiteur et finalement après 1h d'immersion dans HNO_3 1M en présence de la concentration optimale de Théo (5 mM).

Chimie quantique : approche théorique, DFT/B3LYP dans la base 6-31G (d, p). On calcule les paramètres électroniques de la molécule pour en interpréter les résultats afin d'établir une corrélation avec les résultats expérimentaux.

3. Résultats et discussion

3.1. Gravimétrie

La vitesse de corrosion du métal cuivre a été évaluée dans une solution molaire d'acide nitrique sans inhibiteur puis avec des concentrations en Théo de 0,05 mM ; 0,1 mM ; 1 mM et 5 mM dans une plage de température allant de 303 à 323 K ainsi que l'efficacité inhibitrice en fonction de la température pour ces quatre concentrations en Théo.

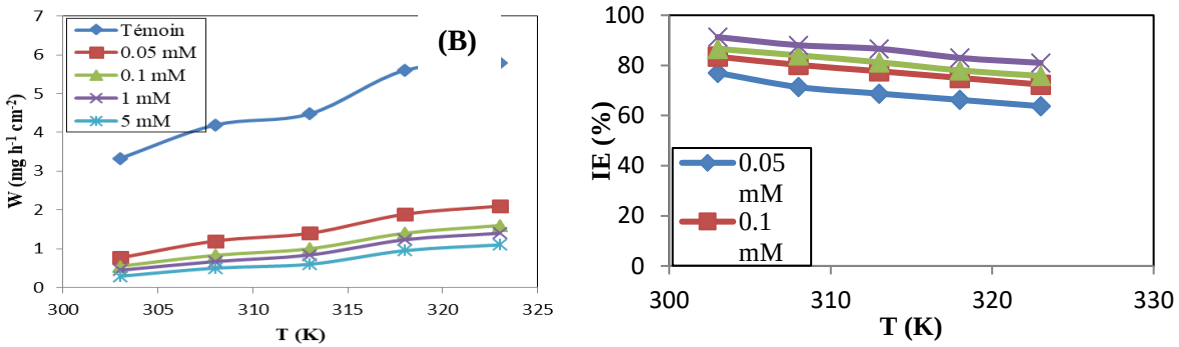


Figure 1.A et B: vitesse de corrosion du cuivre en fonction de la température (A) et efficacité inhibitrice du Théo en fonction de la température (B)

La **figure 1.A** montre que la vitesse de corrosion du cuivre augmente avec la température. Mais, cette augmentation est de plus en plus faible lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Cela explique que la corrosion est beaucoup retardée par la présence de Théo.

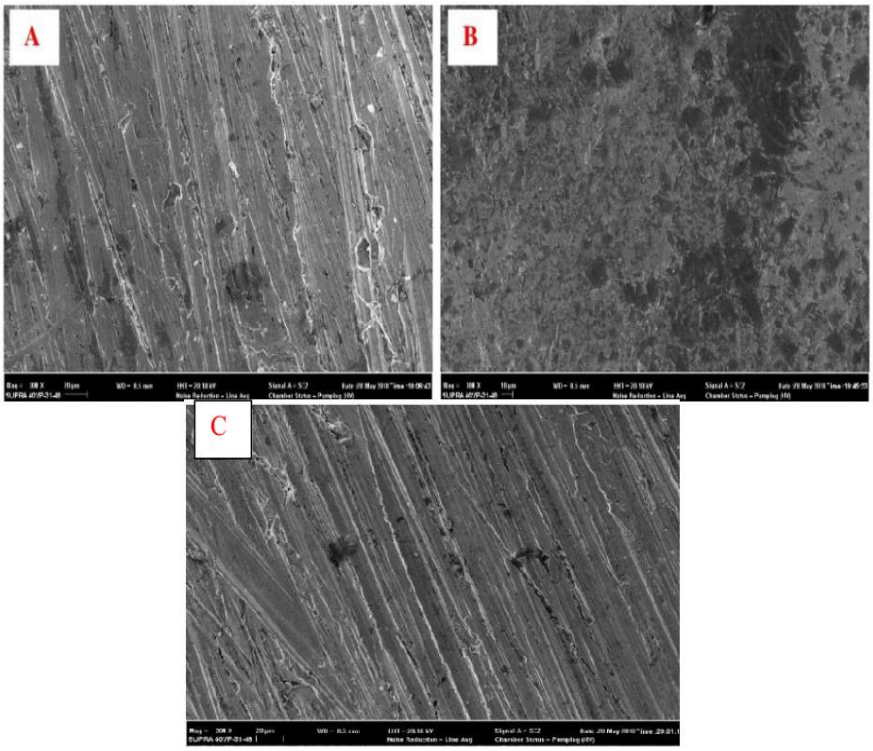
La **figure 1.B** montre que, l'efficacité inhibitrice du Théo diminue lorsque la température augmente pour la plage de concentration étudiée. Selon la littérature **[5]**, cette diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température indique un processus de physisorption. Cette diminution peut également être attribuée à l'accroissement de la solubilité des films protecteurs englobant les molécules inhibitrices et les produits de corrosion initialement précipités à la surface du métal **[6]**, augmentant ainsi l'exposition de la surface métallique à l'attaque corrosive lorsque la température augmente. La méthode gravimétrique traduit au mieux la réalité lors de l'évaluation des processus de corrosion des métaux dans les milieux corrosifs. Afin de visualiser la surface métallique en contact avec la solution d'acide nitrique molaire en l'absence puis en présence de l'inhibiteur étudié, une analyse de surface a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB)

3.2. Microscopie électronique à balayage

Des échantillons de cuivre dans une solution de HNO_3 1M sans inhibiteur puis avec la concentration optimale (5mM) de Théo ont été soumis au microscope électronique à balayage. Les images MEB sont présentées sur la **figure 2**.

L'image de la surface de l'échantillon de cuivre poli avant immersion **(Figure 2.-A)** présente une surface presque lisse, des traces de rayures de polissage avec moins de piqûres et de fissures. Après immersion **(Figure 2-B),** on observe des zones de formes très variées, des dommages sévères, des piqûres sombres et des cavités à la surface du cuivre, en l'absence d'inhibiteur**.** En présence de l'inhibiteur (**Figures 2-C),** la surface métallique est plus lisse. Elle est quasiment non corrodée, et semble ne pas être accessible à la solution corrosive. Ce fait confirme que la surface métallique est entièrement recouverte des molécules inhibitrices et qu'un film inhibiteur protecteur a été formé **[7]**. Ces résultats suggèrent que la molécule étudiée a un effet inhibiteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 1M.

De nos jours, avec le développement des moyens de calculs informatiques d'une part et les restrictions environnementales souvent défavorables aux expérimentations d'autre part, Il est aussi important d'avoir recours à des méthodes de chimie quantique afin d'étendre notre champ de connaissance sur les phénomènes étudiés en vue de confirmer ou d'infirmer les résultats expérimentaux obtenus.



Figures 2. Images MEB de la surface de cuivre poli : avant immersion (A) ; après 1 heure d'immersion dans une solution de HNO3 1 M sans inhibiteur (B) ; après 1 heure d'immersion dans une solution de HNO3 1M à concentration optimale (5 mM) de Théo (C).

3.3. Chimie quantique

Les paramètres de réactivité globale et ceux de réactivité locale ont été obtenus à l'aide du logiciel Gaussian 09 W

3.3.1. Paramètres de réactivité globale

Les paramètres de réactivité globale de la molécule Théo sont consignés dans le tableau I

Tableau I : Paramètres de réactivité globale de la molécule Théo

Descripteurs	Valeurs	Descripteurs	Valeurs
E_{HOMO} (eV)	–5,8876	**Moment dipolaire μ (D)**	5,3036
E_{LUMO} (eV)	–0,8376	**Indice d'électrophilie ω**	2,2390
Fraction d'électrons transférés ΔN	0,3203	**Electronégativité χ (eV)**	3,3626

Généralement, une valeur élevée de E_{HOMO} de l'inhibiteur indique sa tendance à céder des électrons à des espèces possédant des orbitales moléculaires inoccupées, dont le niveau énergétique est bas **[8]**, en occurrence les ions cuivre II (Cu^{2+} $[Ar]$ $3d^9$). Les valeurs du **Tableau I.** indiquent que la Théo a une valeur de E_{HOMO} (–5,8876 eV) relativement élevée **[9]**. La valeur de E_{LUMO} (–0,8376 eV) relativement faible au vu de la littérature **[10]** indique qu'elle ne donne pas seulement des électrons à l'orbitale d inoccupée de l'ion Cu^{2+} mais cette molécule peut également accepter un électron de l'orbitale d du métal. ce qui conduit à la formation d'une liaison de rétroaction **[11]** indiquant une stabilité du complexe inhibiteur –surface métallique formé. Cela pourrait expliquer l'efficacité élevée de l'inhibition (90,09 %), pour 5 mM d'inhibiteur à 303K) de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique

Des valeurs élevées du moment dipolaire conduisent probablement à une adsorption importante du composé chimique sur la surface métallique **[12]**. Comme le montre le **Tableau I.1**, la valeur du moment dipolaire de cet inhibiteur est très élevée, 5,3036 Debye par rapport à celles de nombreuses autres molécules inhibitrices. C'est l'exemple de l'apigénine dont le moment dipolaire obtenu par Udhayakala *et al*.**[13],** est de 2,4234 Debye et qui s'est révélé être un très bon inhibiteur de corrosion du cuivre. Ceci, confirme l'efficacité inhibitrice importante de notre composé.

Dans nos travaux, la valeur de l'électronégativité obtenue (3,3626eV) est inférieure à l'électronégativité théorique du cuivre (χ_{Cu} = 4,98eV) **[13].** Cette faible valeur de l'électronégativité de la molécule étudiée, par rapport à celle du cuivre confirme que le cuivre possède la meilleure capacité d'attraction. Aussi la valeur de ΔN (0,3203) est-elle inférieure à 3,6. Ceci concorde avec l'étude de Lukovits **[14].** Par conséquent, ces inhibiteurs s'adsorbent efficacement à la surface du cuivre en lui donnant des électrons **[15].**

Par ailleurs la valeur de l'indice d'électrophilicité de l'inhibiteur (2,2390 eV), est plus grande que 1,5 eV. Cela confirme sa bonne capacité à accepter des électrons du fait de son bon pouvoir électrophile. Comme il est bien établi dans la littérature, un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais est aussi capable d'accepter les électrons de la surface métallique **[16].** Aussi ce composé contient-il des insaturations, des hétéroatomes (tels que l'azote, l'oxygène, le soufre) dans sa structure moléculaire. Au vu de tout ce qui précède, la Théo inhibe efficacement la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M.

3.3.2. Paramètres de réactivité locale

La sélectivité locale d'un inhibiteur de corrosion est mieux analysée au moyen de la fonction condensée de Fukui. Selon la littérature, une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site **[17].** Le site privilégié pour une attaque nucléophile est l'atome qui possède la plus grande valeur de f_k^+ au sein de la molécule. Par contre, le site privilégié pour une attaque électrophile est l'atome qui possède dans la molécule la plus grande valeur de f_k^-. L'application de la théorie de Fukui et du descripteur dual ont montré que pour la Théo, l'atome (16 C) est le site le plus probable pour une attaque nucléophile quand l'atome (30 C) est le site le plus probable pour une attaque électrophile. Ce qui est confirmé par les diagrammes HOMO et LUMO (**Figure 3**) puisque l'atome (30C) possède un immense nuage électronique qui favorise l'attaque électrophile sur lui

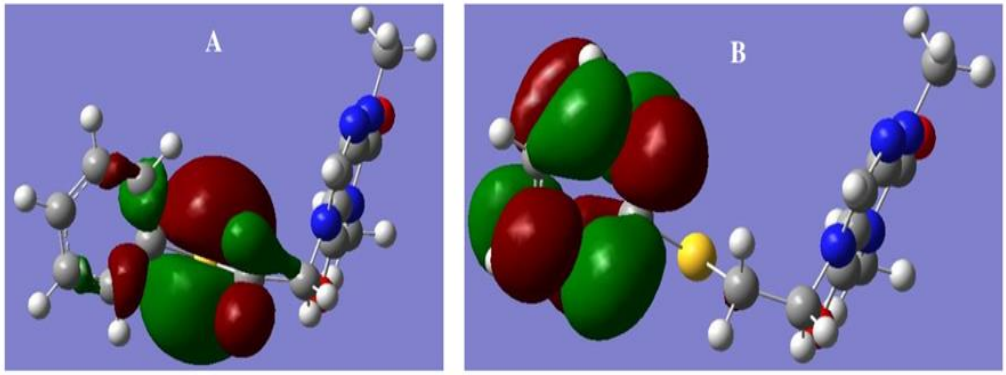


Figure 3: HOMO (A) et LUMO (B) de la Théo au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

4. Conclusion

Ce travail a permis de mettre en valeur les excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion du cuivre, de la **la7-(2-ethylthiophenyl) théophylline**, en milieu acide nitrique 1M, même à très faible concentration. Les efficacités inhibitrices, déduites des méthodes expérimentales sont justifiées par les valeurs des paramètres calculés par la DFT (B3LYP/6-31G (d, p)). Une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques est donc obtenue, aboutissant ainsi à une concordance des conclusions théoriques et expérimentales.

5. Bibliographie

*[1] M. L. Khelifa **(2016)**. "Détérioration des canalisations sous l'effet des différents facteurs de la corrosion.," Mémoire de magister,Université Mohamed Khider-Biskra, République Algérienne, 95 p.*

*[2] F. Moulinier.**(2010)**. Combien coûte la corrosion ?, Techniques Sciences Méthodes 26-38.*

*[3] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, and M. Al-Noaimi.**(2015)**. Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, Corrosion Science, 94, 21-37.*

*[4] S. Deng, X. Li, and H. Fu.**(2011)**. Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, 53, 822-828.*

*[5] R. Saratha and R. Meenakshi **(2010)**. Corrosion inhibitor: A plant extract. Pharma Chem., 2, 287-294.*

*[6] N. Santhini and T. Jeyaraj **(2012)**. "The inhibition effect of [3-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-phenylpropenone] on the corrosion of the aluminium in alkaline medium". J. Chem. Pharm. Res, 4, 35503556*

*[7] N. Y. S. Diki, G. K. Gbassi, A. Ouedraogo, M. Berte, and A. Trokourey. **(2018)** Aluminum corrosion inhibition by cefixime drug: experimental and DFT studies. J. Electrochem. Sci. Eng, 8, 303-320.*

*[8] G. Gao and C. Liang.**(2007)**. Electrochemical and DFT studies of β-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, Electrochimica Acta, 52, 4554-4559.*

[9] *D. Ehouman, J. Akpa, P. Niamien, D. Sissouma, and A. Trokourey.(**2016**). 2-Thiobenzyl-6-Methylbenzoxazole As An Effective Copper Corrosion Inhibitor In 2M HNO3: Experimental And DFT Studies, Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), 9, 17-25.*

[10] *D. K. Yadav, B. Maiti, and M. Quraishi.(**2010**). Electrochemical and quantum chemical studies of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, 52, 3586-3598.*

[11] *A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, I. Warad, and M. Bouachrine.(**2011**). N-containing organic compound as an effective corrosion inhibitor For Copper in 2M HNO3: Weight Loss and Quantum Chemical Study, Der Pharm Chem, 3, 263.*

[12] *N. Khalil.(**2003**). Quantum chemical approach of corrosion inhibition, Electrochimica Acta, 48, 2635-2640.*

[13] *P. Udhayakala, T. Rajendiran, and S. Gunasekaran.(**2012**). Theoretical evaluation on the efficiencies of some Flavonoids as corrosion inhibitors on Copper, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences (JCBPS), 2, 1151*

[14] *I. Lukovits, E. Kalman, and F. Zucchi.(**2001**). Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, Corrosion, 57, 3-8.*

[15] *Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, and M. E. Touhami.(**2013**). DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-thiones (RH; CH_3; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid, Corrosion Science, 68, 223-230.*

[16] *H. Messaoudi .**(2014).** "Nouvelle voie d'inhibition de la corosion du cuivre par la caféine : Correlation entre la simulation par la DFTet l'étude expérimentale," Thèse de doctorat,Université de Skikda-Algérie 91p.*

[17] *P. Chattaraj, S. Nath, and A. Sannigrahi.(**1994**). Hardness, chemical potential, and valency profiles of molecules under internal rotations, The Journal of Physical Chemistry, 98, 9143-9145.*

Propriétés géotechniques et mécaniques d'une argile latérique du Burkina Faso amendée au ciment-métakaolin pour une application en construction routière

Issiaka Sanou[1,2], Souleymane Sanou[1,] Moussa Ouedraogo[1,2], Halidou Bamogo[1,2], Seynou Mohamed[2], Jean-Emmanuel Aubert[3], Younoussa Millogo[1,2].

[1]*Université Nazi BONI, Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables (LaCER), Unité de Formation et de Recherche en Sciences et Techniques (UFR/ST), 01 BP 1091 Bobo 01, Burkina Faso.*
[2]*Université Joseph KI-ZERBO, Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M), UFR/ Sciences Exactes et Appliquées 03 B.P. 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*
[3]*LMDC, Université de Toulouse, INSA/UPS Génie Civil, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 04 France de Toulouse.*

Résumé Une argile latéritique du Burkina Faso référencée ALK a été caractérisée par diverses méthodes (DRX, IR, ATD/TG et ICP-AES) afin d'être utilisée comme couche de base après ajout du ciment et du métakaolin. Les résultats de la caractérisation ont montré que cette argile est composée de la kaolinite (65,7%), du quartz (19,3%) et de la goéthite (10,8%). Les essais géotechniques réalisés ont montré que ALK est moyennement plastique avec un indice de plasticité Ip = 22. La teneur en eau optimal et la densité sèche sont respectivement de 15,9 % et 1,76. La résistance à la compression simple et à la traction par fendage sont respectivement R_c = 1,59 MPa et f_t = 0,149 MPa. L'indice CBR à 95% est de 40% et supérieur à la valeur minimale de 30% montre que ALK peut être utilisée comme couche de fondation en construction routière. L'ajout du ciment et du métakaolin a permis d'améliorer la portance CBR et la résistance mécanique des composites due à la formation des silicates de calcium hydratés. Ainsi la formulation 2% de métakaolinite et 6% de ciment avec un indice CBR à 95 % de 81 % convient pour l'élaboration d'une couche de base en construction routière.

Mots clés : argile latéritique, ciment, métakaolin et couche de base

Geotechnical and mechanical properties of a lateritic clay from Burkina Faso modified with cement-metakaolin for an application in road construction

Abstract: A lateritic clay from Burkina Faso referenced ALK was characterized by various methods (DRX, IR, ATD/TG and ICP-AES) in order to be used as a base layer after adding cement and metakaolin. The characterization results showed that this clay is composed of kaolinite (65.7%), quartz (19.3%) and goethite (10.8%). The geotechnical tests carried out showed that ALK is moderately plastic with a plasticity index Ip = 22. The optimum water content and the dry density are respectively 15.9% and 1.76. The resistance to simple compression and splitting tensile strength are respectively Rc = 1.59 MPa and ft = 0.149 MPa. The 95% CBR index is 40% and above the minimum value of 30% shows that ALK can be used as a sub-base in road construction. The addition of cement and metakaolin improved the CBR bearing capacity and the mechanical resistance of the composites due to the formation of hydrated calcium silicates. Thus the 2% metakaolin and 6% cement formulation with a 95% CBR index of 81% is suitable for the development of a base course in road construction.
Keywords: lateritic clay, cement, metakaolin and base course

1. Introduction

Les pays enclavés d'Afrique, le Burkina Faso en particulier, soucieux d'un développement intégral et durable doit penser à améliorer son réseau routier. Cependant la construction et l'entretien permanent de ces routes sont très coûteux. Malgré les différents efforts fournis par les états pour amélioration des routes, leur qualité laisse toujours à désirer. En effet le réseau routier au Burkina Faso est sujet à des déformations telles celles dénommées tôles ondulées, la perte des matériaux, et la dépression des routes. Cette mauvaise qualité des routes serait sans doute due à la nature des matières premières utilisées et à l'insuffisance des tests géotechniques pour le choix des matériaux destinés à la construction routière. La caractérisation géotechnique des matières premières utilisées en construction routière est indispensable afin de définir un traitement approprié. C'est ainsi que plusieurs travaux de recherches ont été menés sur la stabilisation des routes par l'utilisation des liants minéraux tels que le ciment et la chaux [1-4]. Ces liants bien qu'incontournables, coûtent chers et leur mode de fabrication est énergétivore et produisent de grandes quantités de gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone. En effet, la production d'un kilogramme de ciment génère en moyenne la même quantité de CO_2 [5,6]. En outre l'utilisation de ces liants minéraux hydrauliques, laisse des résidus solides et liquides qui polluent l'environnement. Cependant, l'utilisation de métakaolin au vu de ses propriétés pouzzolaniques avérées comme substituant partiel du ciment en construction pourrait constitue une alternative à la diminution de la teneur du ciment et à l'amélioration de la qualité des routes [7,8]. Dans ce présent travail, la composition minéralogique et les caractéristiques géotechniques d'une argile latéritique du Burkina Faso seront déterminés. Puis des composites argile-ciment-métakaolin seront élaborés afin d'évaluer leurs propriétés géotechniques et mécaniques.

2. Matériels et méthodes expérimentales

2.1. Matériels

2.1.1. L'argile latéritique

La matière première latéritique faisant l'objet de cette étude a été prélevée dans le village de Kamboinsé située à 15 Km de la capital Ouagadougou (12° 27' 44'' nord **et** 1°33'17'' ouest). Ce site était jadis exploité par les entreprises locales pour la réalisation des couches de chaussées en construction routière. Cette argile est également utilisée par les populations résidentes pour la confection des briques crues (adobes) dans la construction des habitats.

Les propriétés géotechniques de l'argile latéritique est consigné dans le **tableau 1**. Les limites d'Atterberg déterminées selon la norme NF P94-051 [9] indiquent que la matière première est une argile limoneuse, plastique. Cela est dû probablement à la présence de minéraux argileux comme la kaolinite qui la rend plastique. La valeur au bleu de méthylène de 1,57g / 100g obtenue à partir de la norme NF P 94-068 [10] atteste que l'échantillon est une argile du type limoneuse, plastique, composée de sables fins argileux. Ce résultat corrobore bien avec ceux des limites d'Atterberg.

Cependant, les valeurs de l'indice de plasticité et de la valeur au bleu de méthylène restent faibles par rapport à celles rapportées par Millogo et *al* [1] en 2008 sur les graveleux latéritiques de Sapouy (Ip = 10,5% et VBS = 0,17g/100g). Ceci se justifie par la nature argileuse de l'échantillon étudié par rapport à celui de Sapouy qui est beaucoup graveleux donc pauvre en minéraux argileux.

Tableau 1 : Quelques propriétés géotechnique de l'argile latéritique

Propriétés géotechniques	**Résultats**
Les limites d'Atterberg	
Limite de liquidité W_L (%)	44
Limite de plasticité W_P (%)	22
Indice de plasticité I_P	22
La valeur au bleu de méthylène (g / 100g)	**1,57**

2.1.2. Le ciment

Le ciment utilisé dans cette étude provient de la cimenterie Diamond Cement du Burkina Faso. Il s'agit d'un ciment portland dont les propriétés chimiques, physiques et minéralogiques données par le fabriquant sont consignées dans le **tableau 2** [11]

Tableau 2 : Composition chimique, minéralogique et quelques propriétés physiques du ciment utilisé

Composition chimique	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**CaO**	**P_2O_5**	**SO_3**	**Na_2O**	**K_2O**	**CL**	**R.I**	**P.F**
	20,12	5,73	4,06	1,18	64,8	0,39	2,68	0,08	0,17	0,8	0,28	0,27
Minéralogie	C_3S			C_2S			C_3A			C_4AF		
	55,7			15,68			8,31			12,34		
Propriétés physiques	**Densité absolue**			**Densité apparente**			**Début de prise (h)**					
	3,02			1,06			3					

C.L : chaux libre R.I. : Résidus Insolubles P.F : perte au feu (1000°C)

2.1.3. Le métakaolin

Le métakaolin utilisé dans ce travail a été obtenu par calcination à 730 °C pendant deux heures avec une vitesse de montée de 10 °C/min d'une argile du Burkina Faso prélevé sur le site argileux de Loulouka situé dans la region du centre-nord du Burkina Faso. Ce site a pour coordonnées géographiques 12°31' latitude Nord et 1°47' longitude Ouest. La matière première ainsi que le métakaolin ont déjà fait l'objet de travaux scientifiques antérieurs [12]. Les indices pouzzolaniques (**tableau 3**) obtenu pour une substitution de 20, 25 et 30% du ciment par le métakaolin sont supérieurs à la valeur minimale de 75% fixée par la norme ASTM C 618, cela le dû caractère pouzzolanique de ce matériau [13].

Tableau 3 : Indice d'activité pouzzolanique après 28 jours

% Métakaolin	20	25	30
Indice (%)	108	105	103

2.2. Formulation des éprouvettes

A la suite de l'échantillonnage, l'argile sèche est tamisée au tamis à mailles carrés de 80 µm. On pèse ensuite six kilogrammes de passants pour chaque éprouvette à préparer. Soit cinq tas pour les cinq points de l'essai Proctor modifié, trois pour chacun des essais CBR, compression simple et compression par fendage. Différents mélanges argile-ciment-métakaolin ont été réalisés. Ainsi, le **tableau 4** résume la composition des différentes

éprouvettes formulées. Chaque mélange, après homogénéisation, est humidifié suivant les caractéristiques du Proctor modifié requis [14].

Tableau 4 : Composition des différentes formulations

Codes	Composition	Argile lateritique (g)	Ciment (g)	Métakaolin (g)
$\mathbf{M_{00}}$	0% métakaolin + 0% ciment	6000	0	0
$\mathbf{M_{62}}$	6% métakaolin + 2 % ciment	5520	120	360
$\mathbf{M_{44}}$	4% métakaolin + 4% ciment	5520	240	240
$\mathbf{M_{26}}$	2% métakaolin + 6 % ciment	5520	360	120

2.3. Méthodes expérimentales

L'utilisation d'un matériau en construction routière nécessite la réalisation de l'essai Proctor et de l'essai CBR (Californian Bearing Ratio). L'essai Proctor consiste à compacter de façon identique des échantillons d'un même sol avec des teneurs en eau différentes. Pour ce qui concerne les matériaux d'assises de chaussées et les matériaux drainants, l'essai Proctor modifié est fait selon la norme de classification NF P 11-300 [15], puis complété par la norme NF P 98-231-1 [14]. Il existe deux types d'essais Proctor. Selon l'intensité de compactage utilisé, l'essai sera appelé essai Proctor normal ou essai Proctor modifié. L'essai Proctor modifié a été réalisé car il est celui recommandé pour la construction routière. Quant à l'essai CBR, il constitue un paramètre incontournable pour le dimensionnement mécanique des chaussées. L'indice CBR (I_{CBR}) est une grandeur utilisée pour caractériser un sol, en tant que support ou constituant d'une structure de chaussée. Le principe général est la détermination de l'indice de portance CBR. Il s'agit de mesurer les forces à appliquer sur un poinçon cylindrique de 19,35 cm^2 de section, le faire pénétrer à la vitesse de 1,27 mm/mn dans une éprouvette de sol. Les valeurs particulières des deux forces ayant provoquées les enfoncements de 2,5 et 5 mm sont alors rapportées aux valeurs de 13,35 et 20 kN. Elles sont respectivement les forces observées sur un matériau de référence pour les mêmes enfoncements. Les valeurs des indices CBR sont données par **les relations 1 et 2**.

$$\mathrm{CBR}_1(\%) = 100\ \frac{\mathrm{F}_1}{13{,}35} \qquad \textbf{Relation 1}$$

$$\mathrm{CBR}_2(\%) = 100\ \frac{\mathrm{F}_2}{20} \qquad \textbf{Relation 2}$$

Où F_1 et F_2 correspondent aux forces mesurées pendant l'essai, elles sont exprimées en kN.

L'indice CBR est défini conventionnellement par la plus grande valeur, des rapports ainsi calculés. L'essai a été réalisé selon la norme NF P 94-093 [16].

La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette. L'éprouvette est soumise à une charge monotonement croissante jusqu'à la rupture. Pour déterminer la valeur de la résistance à la compression, il faut avoir la valeur moyenne de trois échantillons au moins (les écarts entre ces valeurs doivent être inférieurs à 15 %). On retiendra la **relation 3** pour les éprouvettes cylindriques utilisées:

$$\boldsymbol{R_c = 10\ \frac{F}{S}} \qquad \textbf{Relation 3}$$

où : Rc : résistance à la compression de l'éprouvette en MPa ; F : charge maximale supportée par l'éprouvette en kN ; S : valeur moyenne de la section en cm^2 ;

L'essai a été réalisé suivant la norme NF P18-406 [17].

La résistance à la traction par fendage est évaluée généralement sur les éprouvettes cylindriques. Pour cet essai, l'éprouvette est de hauteur h = 12 cm et de diamètre a = 15cm. On lui applique un effort de compression le long de deux génératrices opposées. L'effort de compression induit des contraintes de traction dans le plan passant par les deux génératrices. La rupture, due à ces contraintes de traction, se produit dans ce plan.

L'éprouvette est placée entre les deux plateaux de la presse, le contact entre les plateaux et l'éprouvette se faisant par l'intermédiaire des deux bandes de contre-plaqué. L'essai a été réalisé selon la norme NF P 18-408 [18]. La contrainte à la rupture est donnée par la **relation 4** :

$$\mathrm{f_t} = 20\ \frac{\mathrm{F}}{\pi \mathrm{ah}} = 6{,}37\ \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{ah}} \qquad \textbf{Relation 4}$$

Avec : f_t : contrainte à la rupture en (MPa) ; F : charge appliquée en (kN) ; a : diamètre de l'éprouvette en (cm) et h : hauteur de l'éprouvette en (cm).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation chimique et minéralogique de l'argile latéritique

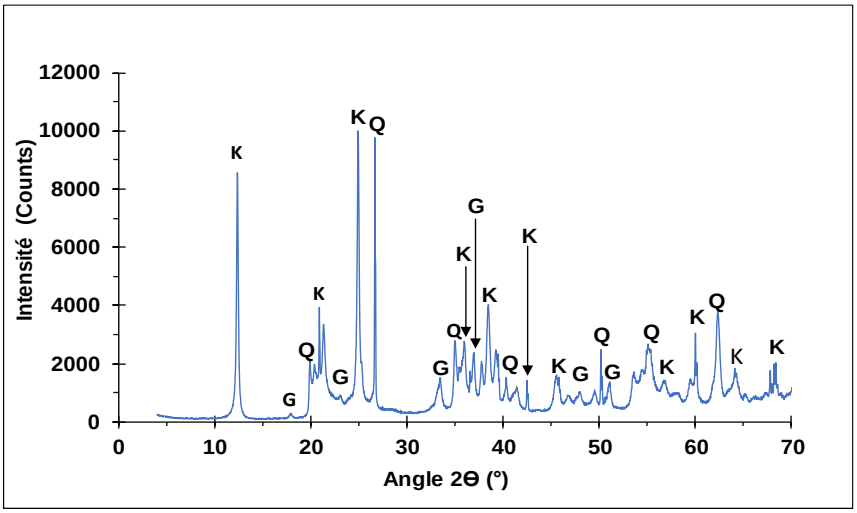
L'analyse du diffractogramme de poudre de l'argile latéritique présenté sur la **figure 2** montre qu'elle est composée essentiellement de la kaolinite ($Si_2O_5Al_2(OH)_4$), du quartz (SiO_2) et la goethite (FeO(OH). La

présence de ces minéraux est également confirmée par le spectre infrarouge de la **figure 3**. Ainsi, la bande à 3690 cm^{-1} correspond à la vibration des hydroxyles externes (Al-OH) de la kaolinite [19]. A 3620 cm^{-1}, on a une vibration de la liaison Al-OH [19] localisée entre le feuillet tétraédrique Si_2O_5 et le feuillet octaédrique $Al_2(OH)_6$. Le quartz quant à lui est identifié par des bandes caractéristiques des liaisons Si-O à des fréquences de 1013 et 989 cm^{-1}[20]. La bande à 911 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH de la kaolinite [12]. Les résultats de l'analyse chimique élémentaire (**tableau 5**) et de la minéralogie donnée par la diffraction des rayons X à partir de la relation de Yvon et al [21] (**relation 5**) ont permis de dresser la composition minéralogie de l'échantillon ALK.

$$\mathbf{T(a) = \Sigma M_i P_i (a)} \qquad \textbf{Relation 5}$$

Avec: T (a) : teneur (oxyde %) en l'élément chimique « a » ; M_i : teneur (%) en minéral « i » dans la matière étudiée et contenant l'élément « i » ; P_i (a): proportion de l'élément « a » dans le minéral «i ».

ALK est constitué d'une forte proportion de la kaolinite (42%). Les quantités du quartz (19,3%) et de la goethite (10,8%) sont appréciables. La balance (4,2%) est constituée majoritairement de la matière organique et des phases minérales amorphes.



G : Goethite K : Kaolinite Q : Quartz

Figure 2 : Diffractogramme de l'échantillon ALK

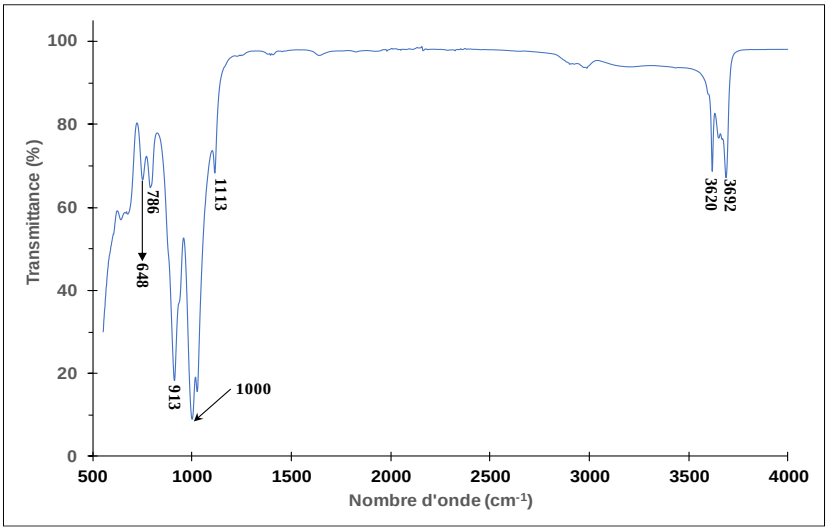


Figure 3 : Spectre infrarouge de l'échantillon ALK

Tableau 5 : Composition chimique élémentaire de l'échantillon ALK

Composition Chimique (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF	Total
	49,88	25,95	9,69	0,05	0,17	0,05	0,03	0,39	1,12	0,04	11,78	99,15

L'argile ALK est donc riche en kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), quartz (SiO_2) et goethite ($Fe_2O_3.H_2O$). La balance de 4,2% représente la teneur en matière organique.

3.2. Caractérisation géotechnique et mécanique de l'éprouvette de l'échantillon pur ALK

La teneur en eau optimale (TEO) et la densité sèche maximale (DSM) sont respectivement de 15,9% et 1,76. La forte teneur en eau optimale de l'échantillon ALK et sa faible densité comparée à celles obtenues par Millogo et al sur les graveleux latéritique de Sapouy peuvent s'expliquer par la nature argileuse de l'échantillon ALK. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs des limites d'Atterberg et celle au bleu de méthylène.
La valeur de l'indice de portance CBR à 95% après quatre jours d'immersion est de 40% pour l'échantillon naturel. Cette valeur comprise entre 30 et 80% montre que l'échantillon peut être utilisé comme une matière première de couche de fondation [22]. Son utilisation comme matière première de couche de base requiert une amélioration chimique (par des liants minéraux) ou mécanique (par apport des concassés).
Après les paramètres géotechniques, les différentes éprouvettes ont été soumis aux essais mécaniques par compression simple et traction par fendage. La résistance à la compression simple et la résistance à la traction par fendage sont respectivement de $R_c = 1,59$ MPa et $f_t = 0,149$ MPa. Cette valeur de résistance à la compression est supérieure à 1,25 MPa et celle de la résistance à la traction par fendage est supérieure à 0,125 MPa, valeurs obtenues par Messou sur la stabilisation des latérites de la Côte d'Ivoire [23]. Ces résultats se justifient par le fait que les latérites étudiées par Messou sont plus riches en minéraux argileux (donc plus plastique) que l'argile latérite ALK étudiée.
Afin d'améliorer les propriétés géotechniques et mécaniques de la matière première et du même coup réduire la consommation en ciment, des composites ciment-métakaolin-argile ont été réalisés.

3.4. Influence du ciment et du métakaolin sur les propriétés géotechniques et mécaniques de l'argile ALK

Les variations de la Teneur en Eau Optimale (TEO) et de la Densité Sèche Maximale (DSM) en fonction de la quantité du ciment- métakaolin sont illustrés par la **Figure 6**. La TEO croît tandis que la DSM décroît avec l'ajout du ciment et du métakaolin. L'augmentation de la TEO est due à la forte affinité du mélange ciment-métakaolin vis- à -vis de l'eau pour amorcer les réactions d'hydratation de leurs composantes anhydres. En outre la synthèse du silicate de calcium hydraté (CSH) a aussi besoin d'eau pour la dissociation de la portlandite produite en vue de produire des ions Ca^{2+}. La TEO augmente plus quand la teneur en métakaolin dans le mélange augmente. Cela est lié à la forte demande en eau pour amorcer le processus de la réaction pouzzolanique surtout dans l'étape de dissociation de la portlandite [24]. Également cette importante demande en eau serait due à la finesse du métakaolin. La réduction de la DSM serait due au fait que l'ajout du ciment- métakaolin crée l'agrégation des particules. De ce fait le volume du matériau augmente, entraînant une modification de la distribution de la taille des particules. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par Osula en 1991 sur les latérites du Nigeria amendées par le ciment [25]. La diminution de la DSM est plus ressentie pour les composites riches en métakaolin et ceci se justifie par la faible densité du métakaolin par rapport à celle du ciment.

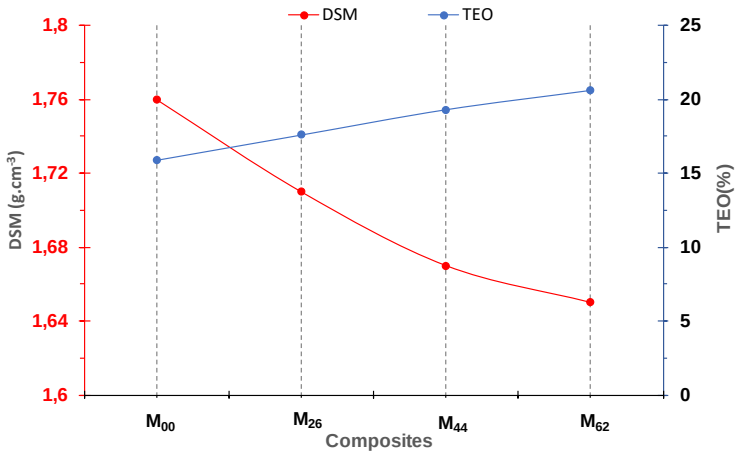


Figure 6 : Variations des TEO et DSM des composites

Les résultats de l'essai de portance Californian Bearing Ratio **(CBR)** des composites sont présentés sur la **figure 7**. Toutes les valeurs d'indice portance CBR sont supérieures à 40% qui est celle de l'échantillon naturel. Aussi les portances CBR pour les formulations à trois (3) jours de cure à l'air et après quatre (4) jours d'immersion sont meilleures aux portances CBR après 4 jours d'immersion. Enfin, les formulations contenant plus de ciment que le métakaolin ont les meilleures portances CBR. L'augmentation de la portance CBR serait essentiellement

due à la formation du CSH suite à la réaction pouzzolanique impliquant la portlandite du ciment et la silice amorphe du métakaolin. Les valeurs moins élevées des portances CBR pour les éprouvettes immédiatement immergées résultent du processus ininterrompu de l'hydratation du ciment et du manque de consolidation du CSH. Pour des éprouvettes ayant subi une cure de 3 jours à l'air avant d'être immergées, le ciment a eu le temps de faire sa prise au jeune âge. Les éprouvettes contenant plus de ciment ont les meilleures portances CBR du fait de la forte teneur du CSH formé par la voie d'hydratation de l'alite et de la bélite rapport au CSH formé par la réaction pouzzolanique [11]. Les portances CBR obtenues sont inférieures à celles rapportées par Millogo et al [26] sur les graveleux latéritiques améliorés au ciment et à la chaux. Cette différence s'explique par la nature des deux échantillons. En effet l'échantillon étudié est plus plastique que l'échantillon étudié par Millogo et al.
Le composite 2% métakaolin + 6% de ciment convient pour la couche de base en construction routière quelque soit le type de trafic.
Le composite : 4% métakaolin + 4% ciment convient mieux pour la couche de fondation en construction routière mais pourrait être utilisée en couche de base pour des faibles trafics [26].
Quant au composite pauvre en ciment (6% métakaolin + 2% ciment), il n'est utilisable que comme pour la couche de fondation comme l'échantillon naturel. Néanmoins, l'échantillon naturel a été amélioré en termes de portance CBR.
Ces résultats prouvent qu'avec l'apport du mélange ciment-métakaolin, le matériau réagit favorablement aussi bien aux mauvaises conditions hygrométriques possibles observables dans la pratique qu'aux contraintes imposées sur une chaussée.
L'ajout du ciment et du métakaolin a nettement amélioré les propriétés géotechniques de l'argile latéritique de base. Le maximum observé (81%) pour 2% de métakaolin + 6% de ciment est le cas le plus favorable avec un indice portance CBR supérieur à 80%.

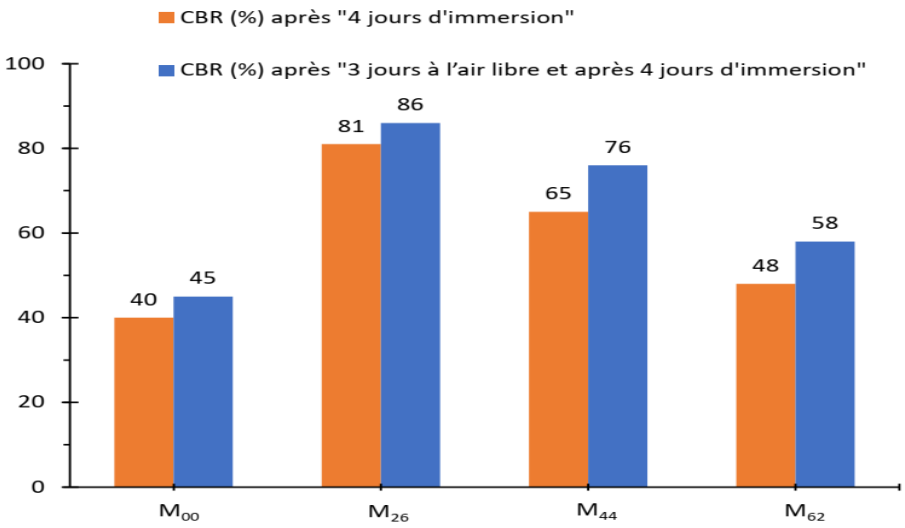


Figure 7 : Variations des Indices portance CBR des composites

Les résultats des essais de résistance à la compression simple et de résistance à la traction par fendage (essai brésilien) pour les différents composites sont présentés sur la **Figure 8**. Globalement, les résistances à la compression simple et à la traction par fendage des composites argile-ciment-métakaolin sont meilleures à celles de l'échantillon cru. Comme pour la portance CBR, les composites riches en ciment par rapport au métakaolin ont les meilleures résistances. Ainsi, les résistances augmentent jusqu'à atteindre la valeur maximale de 4,5 MPa en compression simple contre une valeur de 0,5 MPa en traction puis diminuent pour les autres formulations. L'amélioration des résistances s'explique comme pour les portances CBR par la formation du CSH, composé cimentaire responsable de la tenue mécanique. Ces CSH jouent alors le rôle de colle qui va lier les particules isolées de la matrice argileuse tout en diminuant la porosité [27].
La chute de la résistance est liée à la formation d'une quantité excessive de la calcite dans le mélange. La calcite se forme en quantité importante car la portlandite formée n'est pas totalement utilisée pour la réaction pouzzolanique, donc le reste subira une réaction de carbonatation.

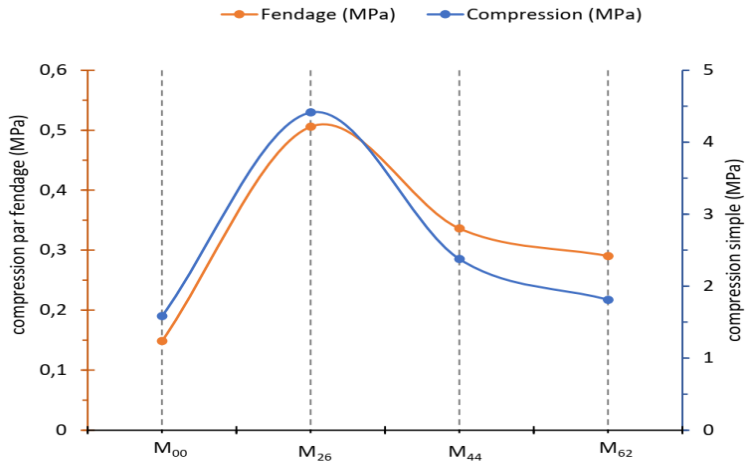


Figure 8 : Variations de la résistance simple et de la résistance par fendage des composites

Les résistances à la compression simple et à la traction par fendage pour les composites élaborés sont supérieures à celles rapportées par Messou [23] sur les sols latéritiques améliorés au ciment. Cela pourrait être dû la composition minéralogique des sols étudiés par ces auteurs qui seraient plus riches en minéraux argileux par rapport à notre matière première de base ALK.

4. Conclusion

Ce présent travail a permis de caractériser la matière première latéritique de Kamboinsé puis d'élaborer des composites à partir des mélanges argile ciment-metakaolin pour une application en construction routière. Il ressort de cette étude les conclusions suivantes :

-les caractérisations chimique et minéralogique ont montré que la matière première est composée essentiellement de la kaolinite (65,7%), du quartz (20,5%) et de la goethite (10,78%) avec une très faible teneur en matières organiques et en phases amorphes ;

- les caractérisations géotechniques et mécaniques ont indiqué que l'argile ALK est peu plastique et riche en particules fines. Au vu de la valeur de la portance CBR à 95% qui est de 40%, ALK pourrait être utilisable comme couche de fondation en construction routière ;

- l'analyse minéralogique des différents composites obtenus a montré la formation de nouvelles phases tels que la calcite, la portlandite et surtout de silicate de calcium hydraté CSH issu de l'hydratation du ciment et de la réaction pouzzolanique ;

- les portances CBR de tous les composites à 95% de la compacité sont meilleures à celle de l'échantillon naturel montrant un apport de ces liants minéraux en termes de résistance mécanique. Cependant, seule la formulation 6% ciment et 2% de métakaolin convient pour l'élaboration d'une couche de base en construction routière.

References

[1] Millogo Y., Hajjaji M., Ouedraogo R., Gomina M., Cement- lateritic gravels mixtures: microstructure, and strength characteristics, Construction and Building Materials 22 (2008) 2078-2086.

[2] Mahamadou Souley Issiakou. Caractérisation et valorisation des matériaux latéritiques utilisés en construction routière au Niger. Thèse de l'Université de Bordeaux 2016, p 323.

.[3] Attoh-Okine NO. Lime treatment of laterite soils and gravels revisited. Construct Build Mater 1995;9 (5):283–287.

[4] Autret P. Late´rites et graveleux late´ritiques. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, France; 1983.

[5] Gartner E.: Industrially interesting approches to "low-CO_2",Cement Concrete Research 2004; 34 (9): 1489-1498.

[6] Ouedraogo M., Sawadogo M., Sanou I., Barro M., Nassio S., Seynou M., Zerbo L.: Characterization of sugar cane bagasse ash from Burkina Faso for cleaner cement production: Influence of calcination temperature and duration. Result in Materials 14 (2022) 100275.

[7] Oriol, M. and Pera J. (1995) Pozzolanic Activity of Metakaolin Binder under Microware Treatment. Cement and Concretes Research, **25**, 265-270.

[8] Bich C., Ambroise J., Péra J. : Influence of degree of deshydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. Applied Clay Science 44 (2009), 194-200.

[9] NF P94-051 : Détermination des limites d'Atterberg 1993.[10] NF P94-068. Mesure de la quantité et de l'activité de la fraction argileuse. Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol par l'essai à la tache AFNOR., Novembre 1993, 8p.

[11] Dao K., Ouedraogo M., Millogo Y., Aubert J-E., Gomina M.: Thermal, hydric and mechanical behaviours of adobes stabilized with Cement. Construction and Building Materials 158 (2018) 84–96.
[12] Seynou M., Millogo Y., Zerbo L., Sanou I., Ganon F., Ouedraogo R., Kaboré K. : Production and characterization of pozzolan with raw clay for Burkina Faso. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 4 (2016), 195 – 209.
[13] ASTM Standard, C 618 Standard Specification for coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, PA: Annual Book of ASTM standards, ASTM International (2008).
[14] NF P 98-231-1. Comportement au compactage des matériaux autres que traités aux liants hydrocarbonés : Partie 1, Essai Proctor modifié adapté aux graves et sables utilisés en assises de chaussées**.**
[15] NF P 11-300. Exécution des terrassements Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d´infrastructures routières.
[16] NF P 94-093. Détermination des références de compactage d'un matériau, AFNOR., Octobre 1999, 17p.
[17] NF P 18-406. Bétons – Essai de compression. AFNOR., Décembre 1981, 3p.
[18] NF P 18-408. Bétons – Essai de fendage., AFNOR., Décembre 1981, 3p.
[19] Elfil H., Srasra E., Dogguy M. : Caractérisation physico-chimique de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique. Journal of thermal Analysis 44 (1995), 663-683,
[20] Rouxhet P.E., Samudacheaton N., Jacobs H. and Antoro : Attribution of the stretching bands of kaolinite. Clay minerals 12 (1977), 171-179.
[21] Yvon J., Garin P., Delon J.F, Cases J.M. : Valorisation des argiles kaolinitiques des Charentes dans le caoutchouc naturel. Bulletin de Minéralogie 105 (1982), 431-437.
[22] Guide pratique du dimensionnement des routes pour les pays tropicaux. CEBTP ; (1984) ,157p.
[23] Messou M., Comportement mécanique d'une couche de base en graveleux latéritiques améliorés au ciment : cas des routes en Côte d'Ivoire. Thèse de Doctorat-Ingénieur en Génie Civil, de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées Paris ; (1980), 197p.
[24] Frias M., Cabrera J. : Influence of Mk on the reaction kinetics in Mk-lime and Mk blended cement system à 20°C. Cement and Concrete Research 31 (4): (2001), 519-527.
[25] Osula D.: A comparative evaluation of cement and lime modification of laterite. Eng Geol 1996;42:71–81.
[26] Millogo Y., Traore K., Ouedraogo R., Kabore K., Blanchart P., Thoassin J-H., Geotechnical, mechanical, chemical and mineralogical characterization of a lateritic gravels of Sapouy (Burkina Faso) used in road construction. Construction and Building Materials 22 (2008) 70-76.
[27] Sanou I., Seynou M., Zerbo L., Ouedraogo R.: Mineralogy, Physical and Mechanical Properties of Adobes Stabilized with Cement and Rice Husk Ash. Science Journal of Chemistry (2019); 7 (1): 1-10.

Etude de la corrosion par piquration des revêtements composites Ni-SiO2 électrodéposés sur acier carboné par la technique de la cellule de seringue en milieu NaCl à 0,6 M

ABRO Koutouan Désiré Martial[1*], GUO Xiaolei [2], DABLE Pierre[1], FRANKEL S. Gerald[2]
[1] *Institut National Polytechnique HOUPHOUET-BOIGNY, Département de Génie Chimique et Agro Alimentaire, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*
[2] *The Ohio State University, Department of Materials Science and Engineering, Fontana Corrosion Center, 19th Avenue Columbus, OH 43210, Columbus, Ohio, United States of America.*
*desire.abro@inphb.ci

GT1 (ReMOA) : Réseau des Matériaux Ouest-Africain –A 15 - SOACHIM 2023

Résumé : La corrosion reste un défi en raison de l'énorme coût économique et des problèmes de sécurité qu'elle pose. Pour y remédier, des efforts considérables sont déployés pour maintenir les équipements en bon état. Dans les environnements contenant des ions chlorures, les aciers et de nombreux autres métaux/alliages tels que le nickel peut subir une corrosion. Bien que la corrosion généralisée des revêtements composites ait été étudiée, peu de données existent concernant la corrosion par piqûres. Dans cette étude, la corrosion par piqûre des revêtements composites électrodéposés de nickel-silice Ni-SiO_2 à 2, 4, 34 % d'incrustation de particules de silice est évaluée par polarisation potentiodynamique en utilisant la cellule de seringue. L'état de surface des composites a été caractérisée par profilométrie optique. Les résultats obtenus indiquent que le potentiel de piquration augmente de 165 mV/ECS à 187 mV/ECS après l'incrustation de 2% de silice dans le revêtement comparativement au nickel pur. Toutefois, ces potentiels décroissent aussi bien que la protection des matrices probablement en raison de l'augmentation des hétérogénéités de surface qui favorisent la formation de piqûres. Des mesures d'impédance pourraient élucider l'effet des particules de silice.
Mots clés : Corrosion ; Piqûre ; Revêtements composites ; Nickel ; Silice

Pitting corrosion study of Ni-SiO_2 electrodeposited composite coatings on carbon steel through the syringe cell technic in 0.6 M NaCl.

Abstract: Corrosion remains a challenge due to its huge economic cost and safety issues. Considerable efforts are made to develop strategies to overcome the phenomenon and to maintain equipment in good condition. In chloride environments containing chloride, steels, and many other metals/alloys such as nickel can corrode. Although widespread corrosion of composite coatings has been studied [2], little data exists regarding pitting corrosion. In this study, the pitting corrosion of nickel-silica Ni-SiO_2 electrodeposited composite coatings at 2, 4, 34% silica particle loaded is evaluated by potentiodynamic polarization using the syringe cell. The surface condition of the composites was characterized by optical profilometry. The results indicate that the pitting potential increases from 165 mV/ECS to 187 mV/ECS after embedding 2% silica in the coating compared to pure nickel. However, these potentials decrease as well as the protection of the matrices probably due to the increase in surface heterogeneities which favor the formation of pits. Impedance measurements could be conducted to assess the silica particles effect.
Keywords : Pitting corrosion ; Composite coating; Nickel ; Silica

1. Introduction

Les conditions environnementales soumettent les métaux et leurs alliages à la corrosion, un processus thermodynamique spontané qui peut entraîner des problèmes économiques et de sécurité considérables. [1]. Parmi les mécanismes de dégradation possibles, la corrosion par piqûres se produit à la surface de nombreux alliages métalliques résistants à la corrosion en raison de la présence d'espèces agressives telles que les ions chlorures [2] dans les milieux aqueux. La corrosion par piqûres est la dissolution d'un métal à des endroits localisés de la surface où le film passif rompt [3].

À ces endroits, la dissolution du substrat métallique est accélérée par la création spontanée d'un environnement agressif local acide riche en chlorure [4]. Le mécanisme de la corrosion par piqûres peut être décrit en trois étapes : (i) l'initiation, (ii) la nucléation d'une piqûre métastable et (iii) la transition vers la croissance d'une piqûre stable ou la repassivation de la piqûre [5]. La passivation, la protection cathodique et les traitements de surface sont des moyens courants de lutter contre la corrosion par piqûres [6]. L'électrodéposition de revêtements est un traitement de surface largement utilisé parce qu'il est peu coûteux, facile à réaliser et à mettre à échelle du laboratoire à l'industrie. Des revêtements composites nickel/silice ont été appliqués sur des substrats en acier pour réduire la corrosion [7-10]. Par exemple, Yang et *al.* ont rapporté l'effet de la taille des particules de silice sur

la résistance à la corrosion des revêtements composites nickel/silice [7]. Les auteurs ont constaté que la présence de particules de SiO_2 de 100 nm incrustées dans la matrice de nickel fait passer le potentiel de corrosion à des valeurs plus positives, c'est-à-dire de - 515 mV/SCE à - 431 mV/ECS. Aucune piqûre n'a été identifiée sur le composite Ni-SiO_2, alors que le revêtement de nickel pur a subi des piqûres stables lors d'essais au spray salin avec 5 % de NaCl. L'hypothèse que l'hydrophobicité de la surface métallique augmentait après l'introduction de particules de silice [8] a été émise. En outre, le potentiel de corrosion des revêtements de nickel/silice préparés en présence de l'agent tensioactif lauryléthersulfate d'ammonium a évolué vers des valeurs plus positives [8]. Bien que les propriétés de corrosion des composites nickel/silice aient été étudiées, l'effet de la teneur en particules de silice sur la corrosion localisée du revêtement composite Ni/SiO_2 n'a pas été complètement compris. Ainsi, dans cette étude, la susceptibilité à la corrosion par piqûres des revêtements composites Ni-SiO_2 ont a été étudiée par le truchement de la cellule de seringue pour éviter les artefacts de la corrosion par crevasses [11].

2. Matériel et Méthodes

2.1. Préparation des revêtements

Les revêtements composites Ni-SiO_2 ont été préparés par électrodéposition à partir d'un bain de Watts dont la composition et les conditions sont indiquées dans le Tableau I.

Tableau I : Composition du bain Watts et conditions d'électrodéposition.

Composition	Concentration
$NiSO_4$-$6H_2O$	250 g/L
$NiCl_2$-$6H_2O$	90 g/L
H_3BO_3	30 g/L
SiO_2 1-10 µm	20-35 g/L

Revêtements	Conditions		
	Potentiel de Deposition (V/Ag/AgCl)	Charge en particules (g/L)	$Re^{1/2}$
Ni-SiO_2 0 vol.%	-0.90	35	50
Ni-SiO_2 2 vol.%	-1.15	35	45
Ni-SiO_2 4 vol.%	-1.40	20	45
Ni-SiO_2 34 vol.%	-1.40	35	50

Les produits chimiques et les particules de silice indiqués ci-dessus étaient de qualité analytique et ont été utilisés tels quels, sans aucun traitement. Le pH du bain d'eau a été fixé à 3,7 avec 10 mM de NaOH et 10 mM de H_2SO_4. Une plaque d'acier au carbone a été utilisée comme substrat. Avant chaque expérience, les substrats en acier ont été nettoyés en les immergeant dans 0,5 M $(CHO_2)_2$ à 50 °C, poncés avec du papier abrasif à 2500 grains et polis avec de la pâte d'alumine (3 et 1 µm). Les revêtements ont été électrodéposés à température ambiante pendant 60 minutes par un système de cellule à jet hydrodynamique impactant décrit dans la littérature [12-13]. Ainsi, des revêtements composites Ni-SiO_2 avec environ 2, 4 ou 34 % de particules de silice ont été électrodéposés sur le substrat en acier en faisant varier le potentiel de dépôt, la charge en particules de silice dans le bain de revêtement et la racine carrée du nombre de Reynolds comme indiqué dans le Tableau 1.

2.2. Étude de la corrosion

Des mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées au moins trois fois pour chaque groupe expérimental à l'aide d'un potentiostat (Gamry Reference 600) et d'une cellule à seringue. La cellule de seringue, conçue pour les études de susceptibilité à la corrosion par piqûre en utilisant une gouttelette suspendue à la seringue comme électrolyte y a été usitée. Dans ce dispositif simple, le piston de la seringue a été remplacé par l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) autour duquel un fil de platine enroulé a servi de contre-électrode [11]. Cette approche permet d'éviter l'apparition de la corrosion par crevasses, un artefact communément rencontré lors de la mesure du potentiel de piqûre. L'électrolyte était du NaCl 0,6 M (Alfa Aesar 90%).

Le balayage potentiodynamique a été initié de -70 mV par rapport au potentiel de Circuit Ouvert (OCP) à 1,5 V/ECS à une vitesse de balayage de 1 mV/s et les densités de courant ont été enregistrées. Le balayage a été interrompu lorsque la densité de courant dépassait 1 mA/cm^2.

2.3. Caractérisation des revêtements

Les morphologies de surface des revêtements ont été enregistrées avec un microscope électronique à balayage (MEB) Apero FEG de Thermo Scientific en modes d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La quantité de particules incorporées dans les composites a été évaluée à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ.

3. Résultats

3.1. Morphologies des composites

Les morphologies de surface des ECC nickel/silice avec différentes quantités de particules de silice incorporées sont illustrées à la Figure 1.

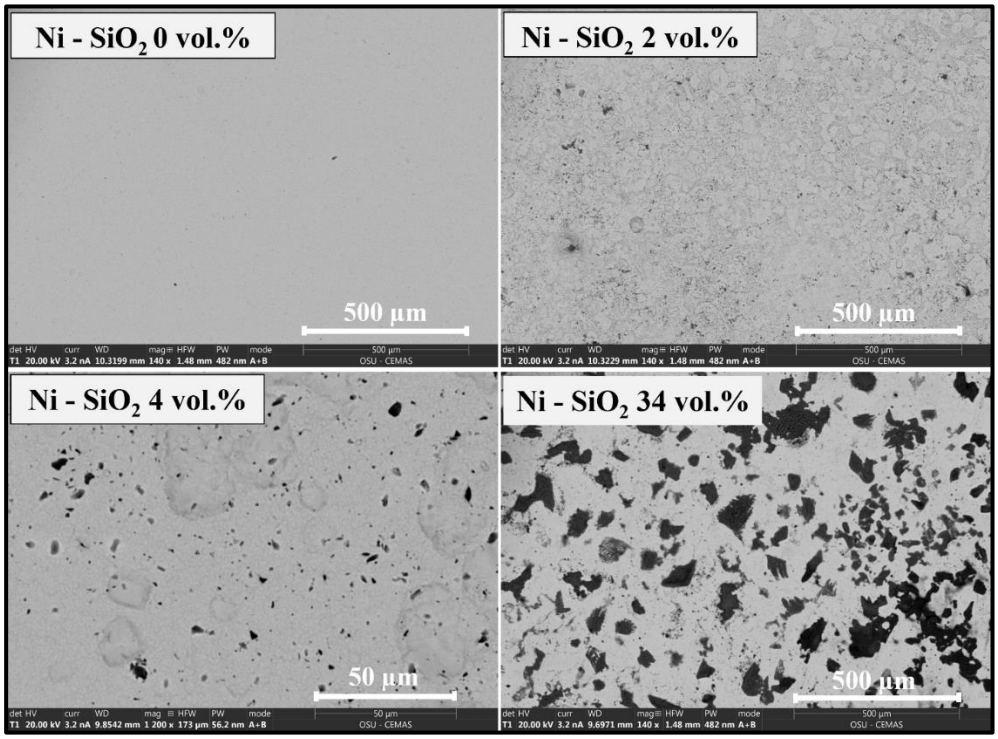


Figure 1 : Image au MEB des revêtements Ni-Silice.

Les particules de SiO_2, visibles sous forme de taches noires à la surface des composites électrodéposés dans les images MEB, sont réparties de manière homogène dans la matrice de nickel. L'analyse des images MEB par le logiciel ImageJ permet d'évaluer les teneurs en particules de silice dans les revêtements composites à 2, 4 et 34 % vol. Aux taux les plus élevés d'incorporation de particules, en particulier à 34 vol.%, l'agglomération s'est produite en raison de la charge de particules dans le bain d'eau ainsi que d'autres conditions indiquées dans le tableau 1.

L'analyse par profilométrie optique des revêtements, présentée a la Figure 2, Ni-SiO_2 a 2% et a 34% permet de déterminer la rugosité de ces revêtements.

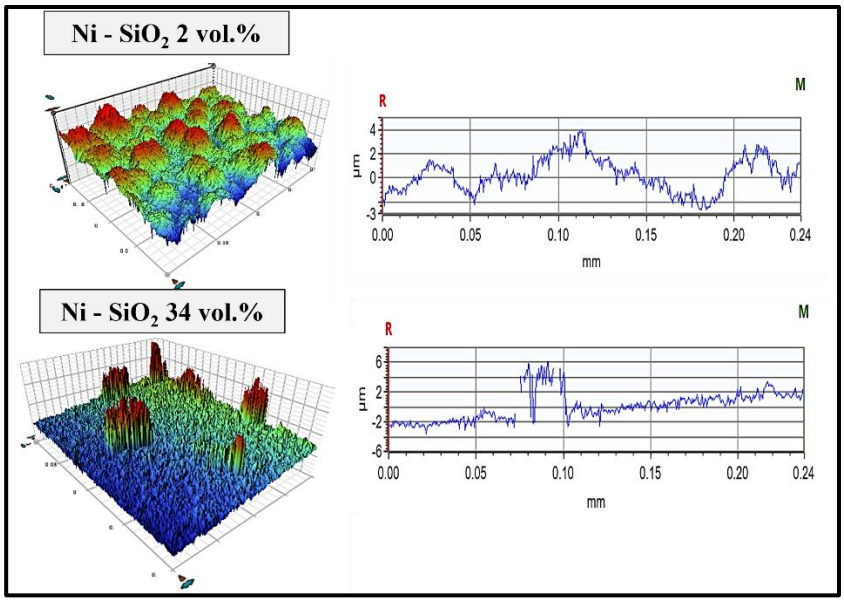


Figure 2 : Image et profil optique des revêtements composites Ni-SiO_2-2% a Ni-SiO_2-34%.

Les valeurs de rugosité Rz extraites des profils donnent des moyennes de 15 µm et 28 µm respectivement pour les revêtements a 2 et 34% de silice. Ainsi, la rugosité de surfaces des revêtements augmentent avec le teneur en silice.

3.2. Etude de la corrosion

Les courbes de polarisation potentiodynamique représentatives des ECC sont tracées à la Figure 3.

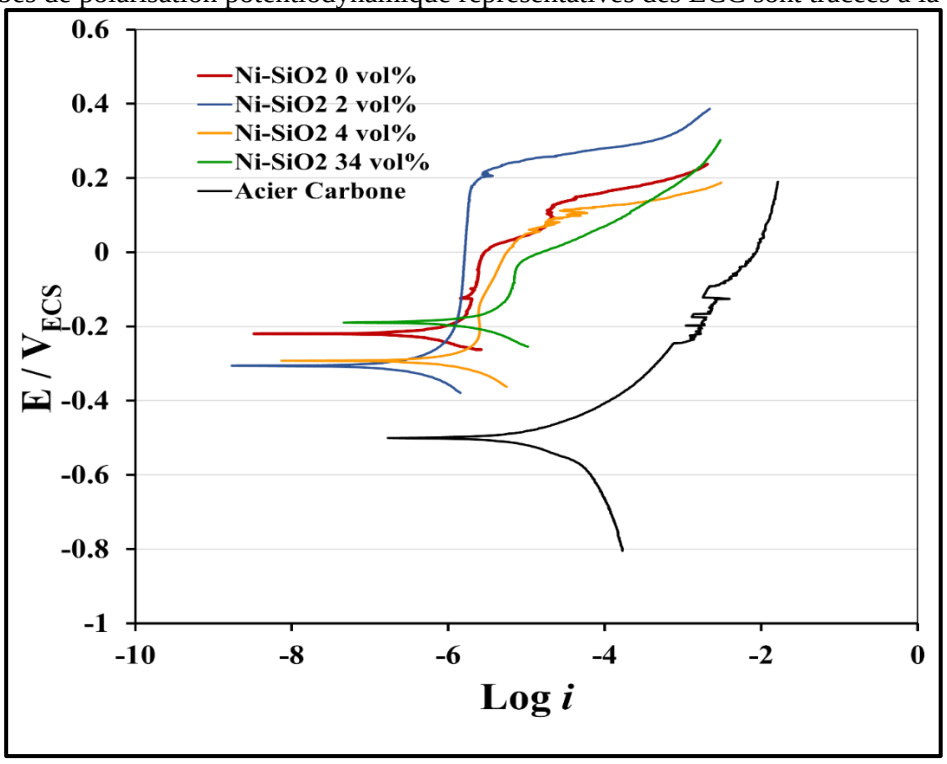


Figure 3 : Polarisation Potentiodynamique des revêtements comparativement à l'acier carboné.

Toutes les courbes présentent trois parties. La réaction cathodique, probablement la réduction de l'oxygène, domine aux potentiels les plus bas (entre les étiquettes A-B). Les revêtements sont spontanément passifs, avec une région passive de B à C. À des potentiels élevés, ils présentent un

potentiel de rupture (C) suivi d'une augmentation du courant associée à la corrosion par piqûres (C-D). Il convient de noter que la zone passive dans le cas de Ni-SiO_2 2 vol% est plus large que celles des autres ECC nickel/silice. Certains transitoires de courant probablement associés à des piqûres métastables sont observés pour les composites électrodéposés contenant du SiO2 de 0 à 4 vol%. Cependant, aucune piqûre métastable n'a été trouvée pour les revêtements ayant la teneur en silice la plus élevée (Ni-SiO2 34 vol%).
Les valeurs moyennes des potentiels de piqûre, Epit, extraites des polarisations potentiodynamiques sont représentées en fonction de la teneur en silice dans la Figure 4.

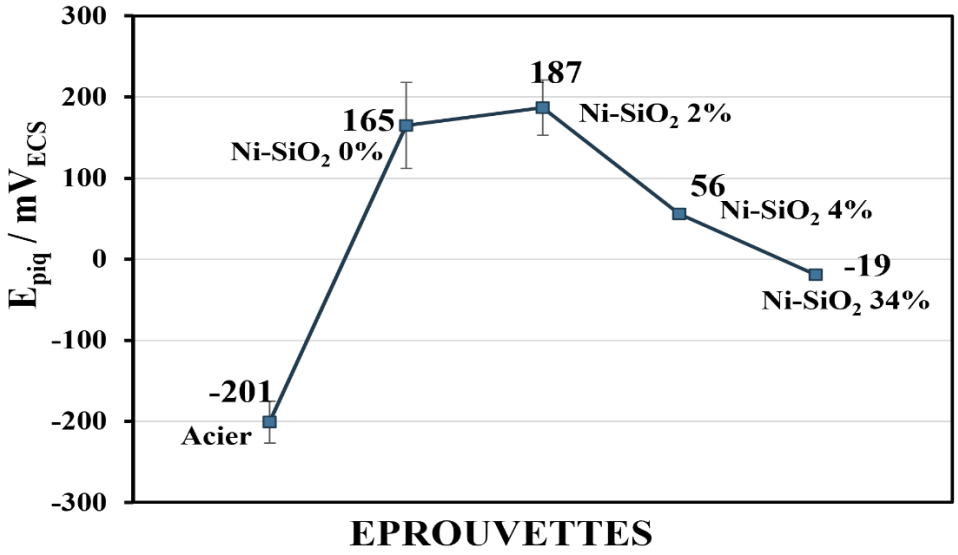


Figure 4 : Evolution du potentiel de piqure en fonction du taux de particules de silice incrustées.

Il est clair que le potentiel de piqûre des composites électrodéposés augmente d'abord, lorsque le substrat d'acier est revêtu de nickel. Ce potentiel croit alors de -201 mV/ECS a 165 mV/ECS. Dans un environnement aqueux suffisamment agressif, le nickel est sujet à la corrosion, en particulier lorsque des défauts tels que des pores sont présents à la surface. Il est bien connu que les surfaces électrodéposées contiennent souvent des pores [14]. Ainsi, ces pores ou d'autres défauts peuvent provoquer la rupture du film passif et la formation de puits, comme l'indique l'augmentation du courant dans la courbe de polarisation de Ni-SiO_2 0 vol%. Cet effet est amélioré lorsque 2% de silice sont incorporées dans ce revêtement. Le potentiel de piqûre augment alors substantiellement pour atteindre la valeur de 187 mV/ECS. Cela peut être dû à la présence d'une faible quantité de particules de silice dans les composites électrodéposés. Le co-dépôt de particules avec le métal conduit à l'affinement du grain de la microstructure [15-16]. La formation de pores et d'autres défauts peut être réduite, ce qui entraîne une augmentation du potentiel de piqûre et des propriétés protectrices des composites électrodéposés. Cependant, au-delà de celle limite, c'est-à-dire pour les composites à 4% et à 34 %, ce potentiel baisse jusqu'à – 19 mV/ECS. Ainsi, la présence de grosses particules de silice agglomérées augmente la susceptibilité des revêtements Ni-SiO_2 à la corrosion par piqûres.
La gouttelette à l'extrémité de la cellule de la seringue a une surface exposée inférieure à 1 cm^2. La probabilité de rencontrer des particules sur la surface exposée augmente lorsque la teneur en particules passe de 2 à 34 %. Les gros agglomérats de particules de silice dans la matrice métallique entraînent la formation de défauts à l'interface du substrat de nickel et des particules de silice, augmentant la rugosité de la surface des éprouvettes comme constate précédemment. Ainsi la susceptibilité à la piqûre des composites Ni/SiO_2 à forte teneur en silice [17-18] s'en trouve augmentée.

4. Conclusion

Dans cette étude, la susceptibilité à la corrosion par piqûre des composites électrodéposés nickel/silice Ni-SiO_2 avec différentes quantités de particules de silice de taille micrométrique incorporées, à savoir

0, 2, 4 et 34 vol%, a été évaluée dans une solution de NaCl a 0,6 M en utilisant la cellule de seringue. Le potentiel de piqûre obtenu par polarisation potentiodynamique augmente pour atteindre un maximum de 187 mV/ECS pour le revêtement à 2 % de silice incorporées dans la matrice de nickel. Cependant, pour des teneurs plus élevées en particules de silice, le potentiel de piqûre diminue ainsi que la résistance de ces revêtements à la corrosion par piqûre en raison de l'hétérogénéité et la rugosité induite à la surface des revêtements.

5. Bibliographie

[1] F. Mars Guy, *Corrosion Engineering*, 3rd ed. McGraw-Hill Book Company, 1987.

[2] P. Schmuki and H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, p. 1908, Jul. 1992, doi: 10.1149/1.2069520.

[3] G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998, doi: 10.1149/1.1838615.

[4] S. Salleh, "Modelling Pitting Corrosion in Carbon Steel Materials," 2012.

[5] Y. Zhu, J. Ding, J. Zhang, and L. Li, *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 23, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/ma13235392.

[6] X. man ZHANG, Z. yu CHEN, H. feng LUO, T. ZHOU, Y. liang ZHAO, and Z. cheng LING, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, vol. 32, no. 2, pp. 377–410, 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65802-3.

[7] R. Yang, P. Xu, and G. Xin, *ACS Omega*, vol. 5, pp. 15983–15991, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01248.

[8] A. Rouhollahi, O. Fazlolahzadeh, A. Dolati, and F. Ghahramanifard, *J. Nanostructure Chem.*, vol. 8, no. 2, pp. 139–152, 2018, doi: 10.1007/s40097-018-0259-4.

[9] J. G. Chęcmanowski and B. Szczygieł, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 15–16, pp. 1786–1795, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.056.

[10] C. Ma, G. Liang, Y. Zhu, H. Mu, and F. Xia, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 3341–3346, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.100.

[11] A. M. Panindre, K. H. Chang, T. Weirich, and G. S. Frankel, *Corrosion*, vol. 74, no. 8, pp. 847–850., 2018, doi: https://doi.org/10.5006/2847.

[12] D. M. K. Abro, P. Dable, F. Cortez-salazar, V. Amstutz, E. K. Kwa-koffi, and H. Girault, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 18–28, 2016.

[13] D. M. K. Abro, P. J. M. R. Dablé, V. Amstutz, E. K. Kwa-koffi, and H. Girault, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 51–63, 2017, doi: 10.4236/msce.2017.52006.

[14] K. C. Chan, C. L. Wang, K. F. Zhang, and G. Pang, *Scr. Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 605–609, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.026.

[15] S. Pinate, P. Leisner, and C. Zanella, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 421, no. June, p. 127400, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127400.

[16] S. Kasturibai and G. P. Kalaignan, *Ionics (Kiel).*, vol. 19, no. 5, pp. 763–770, Oct. 2012, doi: 10.1007/s11581-012-0810-0.

[17] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, and J. M. Sánchez-Amaya, *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 1909–1920, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2003.10.028.

[18] N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C262–C269, 2013, doi: 10.1149/2.089306jes.

Influence des résidus de beurre de karité sur les propriétés physiques et mécaniques des enduits en terre.

Halidou Bamogo[1,2], Moussa Ouedraogo[1,2], Issiaka Sanou[1,2], Jean-Emmanuel Aubert[3], Mohamed Seynou[2], Younoussa Millogo[1,2].

[1]*Université Nazi BONI, Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables (LaCER), UFR/Sciences et Techniques, 01 BP 1091 Bobo 01, Burkina Faso.*
[2]*Université Joseph KI-ZERBO, Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM), UFR/ Sciences Exactes et Appliquées 03 B.P. 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*
[3]*LMDC, Université de Toulouse, INSA/UPS Génie Civil, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 04 France*

Résumé : Ce présent travail étudie l'influence des résidus de beurre de karité sur les propriétés microstructurales, physiques et mécaniques des enduits de terre. Pour ce faire, un sol argileux modérément plastique de Kôdéni (Burkina Faso) composé de kaolinite (62 %), de quartz (31 %) et de goethite (2 %) a été utilisé pour la fabrication d'enduits en terre. Les enduits de terre ont été renforcés avec des résidus de beurre de karité jusqu'à 6 % en masse. Les caractéristiques minéralogiques et microstructurales des résidus de beurre de karité ainsi que les propriétés physiques et mécaniques des enduits de terre ont été évaluées. Il ressort de cette étude que les enduits renforcés avec des résidus de beurre de karité offrent une meilleure résistance à l'eau et à l'érosion en raison de la présence de substances grasses (huiles) dans les résidus de beurre de karité qui ont des propriétés hydrophobes ainsi qu'une faible conductivité thermique. L'incorporation de résidus de beurre de karité dans la matrice argileuse augmente la résistance à l'abrasion tandis que les résistances à la flexion et à la compression diminuent. Ceci est dû à l'accumulation de ces résidus de beurre de karité dans la matrice argileuse qui crée des pores internes dans les enduits. Grâce à leur bonne résistance à l'eau et à leur faible conductivité thermique, les enduits de terre manufacturés conviennent aux habitats situés dans des climats chauds.
Mots clés : Enduits en terre ; résidus de beurre de karité ; Microstructure ; Propriétés physiques et mécaniques ; confort thermique ; résistance à l'eau.

Influence of shea butter residues on the physical and mechanical properties of earth renders

Abstract: This paper investigates the influence of shea butter residues on the microstructural, physical and mechanical properties of earth renders. A moderately plastic clay soil from Kôdéni (KOD) in Burkina Faso containing kaolinite (62 wt.%), quartz (31 wt.%) and goethite (2 wt.%) was used in manufacturing earth renders. The earth renders were reinforced with shea butter residues up to 6 wt.%. Mineralogical and microstructural characteristics of shea butter residues as well as physical and mechanical parameters of composites were evaluated. It emerges from this study that earth renders reinforced with shea butter residues offer better water resistance and good erosion resistance due to the presence of fatty substances (oils) in the shea butter residues, which have hydrophobic properties. However, the shea butter residues increased the porosity of the earth renders. This behaviour is attributed to the accumulation of organic shea butter particles forming internal pores. The increase in porosity leads to a decrease in mechanical strength and thermal conductivity making the earth renders more insulating. Considering the normative requirements and taking into account their good behaviour to water and their insulating power, earth renders amended with shea butter residues can be used for habitats in tropical regions.
Keywords: Earth renders; Shea butter residues; Physical and mechanical properties; thermal comfort; water resistance.

1. Introduction

Dans le domaine des matériaux de construction, le ciment apparaît comme le principal élément permettant de consolider les enduits. Très utilisé, ce matériau est polluant et consomme beaucoup d'énergie lors de sa production **[1, 2]**. En outre les enduits élaborés à partir du ciment et de la chaux sont coûteux et donc inaccessibles aux populations les moins nanties des pays en voie de développement. Tenant compte de ce fait, l'utilisation des déchets agricoles pourrait constituer une alternative pour résoudre le problème de protection des bâtiments en terre crue. Les travaux scientifiques réalisés ont montré une amélioration des propriétés physiques et mécaniques surtout la résistance à l'eau et le confort thermique des enduits adjuvés avec la bouse de vache qui constitue des déchets organiques **[3]**.

A notre connaissance, très peu de travaux scientifiques ont été consacrés à la stabilisation des enduits en terre par les résidus de beurre de karité **[4]**. La réalisation des enduits à base de mélange argile-résidus de beurre de karité relève des pratiques ancestrales. Cette technique s'est montrée très efficace car elle protège les enduits contre l'érosion hydrique et procure aux habitats un bon confort thermique **[4]**. La nature des composés lipidiques des résidus de beurre de karité pourrait être

responsable de cette bonne résistance à l'érosion hydrique mais les preuves scientifiques manquent, notamment en ce qui concerne l'étude des interactions entre les minéraux argileux et les résidus de beurre.

Cette étude est consacrée à l'influence des résidus de beurre de karité (jusqu'à 6 % en masse) sur les propriétés physiques et mécaniques des enduits en terre. Les propriétés physiques mesurées sur les enduits sont le retrait linéaire, la porosité et la conductivité thermique. Enfin, la durabilité de ces enduits a été évaluée par trois tests. Les deux plus importants concernent la résistance à l'eau des enduits, qui a été mesurée à l'aide d'un test d'absorption d'eau par capillarité et d'un test d'érodabilité. Enfin, la résistance à l'abrasion a également été évaluée. Une grande attention a été accordée à la compréhension des interactions entre les composés du beurre de karité et les argiles. Pour ce faire, des outils de caractérisation microstructurale ont été utilisés, tels que la spectrométrie infrarouge, l'analyse thermique et la microscopie électronique à balayage.

2. Matières premières et procedures expérimentales

2.1. Matières premières

La matière première argileuse référencée KOD utilisée pour la fabrication des enduits terre provenait de Kôdéni à l'ouest du Burkina Faso (11°08' N et 04°18' O). Ce site est exploité par les populations locales, principalement pour la production de briques d'adobes et d'enduits pour les bâtiments. La composition minéralogique de la terre argileuse a fait l'objet d'une publication par Bamogo et al. **[3]**. La composition minéralogique (**Tableau 1**) a été obtenue en couplant les résultats de l'analyse chimique et ceux de la diffraction des rayons X. La caractérisation géotechnique (granulométrie, limites d'Atterberg et valeur au bleu de méthylène (**Tableau 1**)) sur le matériau argileux brut a permis de montrer que notre échantillon appartient à la catégorie des sables argileux sensibles à l'eau. Le **Tableau 1** présente les principales caractéristiques de l'argile KOD.

Tableau 1 : Caractéristiques géotechniques et minéralogiques de l'argile KOD **[3]**

Taille des particules				Composition minéralogique			Limites d'Atterberg			Valeur au bleu de méthylène
Argile (%)	Limon (%)	Sable fin (%)	Sable grossier (%)	Kaolinite (%)	Quartz (%)	Goethite (%)	W_L (%)	W_P (%)	PI (%)	1.43 g/100 g
40	10	34	16	62	31	2	44	21	23	

Selon la norme Allemande **[5]**, l'argile KOD convient à l'élaboration d'enduits en terre car elle contient une forte proportion de kaolinite, qui servira de liant pour les particules isolées **[6]** et ne contient pas d'espèces d'argiles gonflantes telles que les smectites.

Les résidus de beurre de karité sont les résidus noirs et collants obtenus après l'extraction du beurre de karité. Ces sous-produits sont riches en acides gras insaturés et en huiles végétales (lipides) et sont utilisés pour combler les fissures dans les murs et comme matériau d'imperméabilisation.

2.2. Procédures expérimentales

2.2.1. Caractérisation minéralogique et microstructural des résidus de beurre de karité

Les spectres infrarouges des résidus de beurre de karité ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Perkin Elmer UATR1 Frontier dans la gamme des nombres d'ondes 4000-500 cm^{-1}.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TGA) du sol et des résidus de beurre de karité ont été enregistrées avec un appareil Netzsch SATA 449F3 Jupiter avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous une atmosphère d'argon entre 30 et 1100°C.

Les observations de microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) sur les résidus de beurre de karité ont été effectuées à l'aide d'un appareil JEOL 6380 LV équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Un vidéo microscope optique Keyence VH-5911 a été utilisé pour analyser la morphologie des résidus de beurre de karité.

2.2.2. Elaboration des enduits en terre

Les formulations des mortiers d'enduit en terre ont été calculées selon Bamogo et al **[3]**. La matière première argileuse KOD utilisée pour la fabrication des enduits en terre a été broyée à une taille de particule < 5 mm. La poudre d'argile obtenue a ensuite été mélangée à différentes quantités de résidus de beurre de karité jusqu'à 6 % en masse. Le rapport moyen eau/sol sec utilisé pour la fabrication des enduits de terre était de 33 % en masse de l'échantillon sec. Le mélange a été homogénéisé pendant environ 15 minutes, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène, puis stocké au laboratoire à température ambiante pendant 72h dans un récipient en plastique hermétiquement fermé pour permettre la maturation. Les pâtes homogènes obtenues ont été placées dans les moules appropriés et compactées en deux couches avec 20 coups pour chaque couche. Les moules ont été conservés à l'ombre pendant 72 h dans la salle d'essai pour éviter les chocs thermiques **[3, 7]**. Les enduits démoulés ont été stockés pendant 90 jours à température ambiante (30 ± 7°C) avec une humidité moyenne de 32 ± 10% afin d'éviter l'apparition de fissures. Le mortier d'enduit de terre formulé est décrit dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Description de la formulation des mortiers d'enduits en terre

Code	Mortiers d'enduits en terre
MP	Mortier d'enduit en terre pur
M-RBK$_2$	Mortier d'enduit en terre + 2 % RBK
M-RBK$_4$	Mortier d'enduit en terre + 4 % RBK
M-RBK$_6$	Mortier d'enduit en terre + 6 % RBK

2.2.3. Caractérisation physiques et mécaniques des enduits en terre

Les essais de retrait linéaire et d'absorption d'eau par capillarité sur les échantillons prismatiques (40 x 40 x 160 mm^3) d'enduits en terre ont été réalisés respectivement selon les normes Allemandes DIN 18947 **[5]** et EN 15801 CEN 2009 **[8]**.

La porosité, la conductivité thermique, le spray test et la résistance à l'abrasion ont été réalisées conformément aux méthodologies décrites par Bamogo et al. **[3]**.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation minéralogique et microstructurale des résidus de beurre de karité

Pour identifier les composés amorphes éventuellement formés, les résidus de beurre de karité ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par DSC-ATG.

Le spectre infrarouge des résidus de beurre de karité est présenté sur la **Figure 1**. Les bandes de vibrations caractéristiques (**Tableau 3**) ont été attribuées à partir des données de la littérature **[9, 10]**.

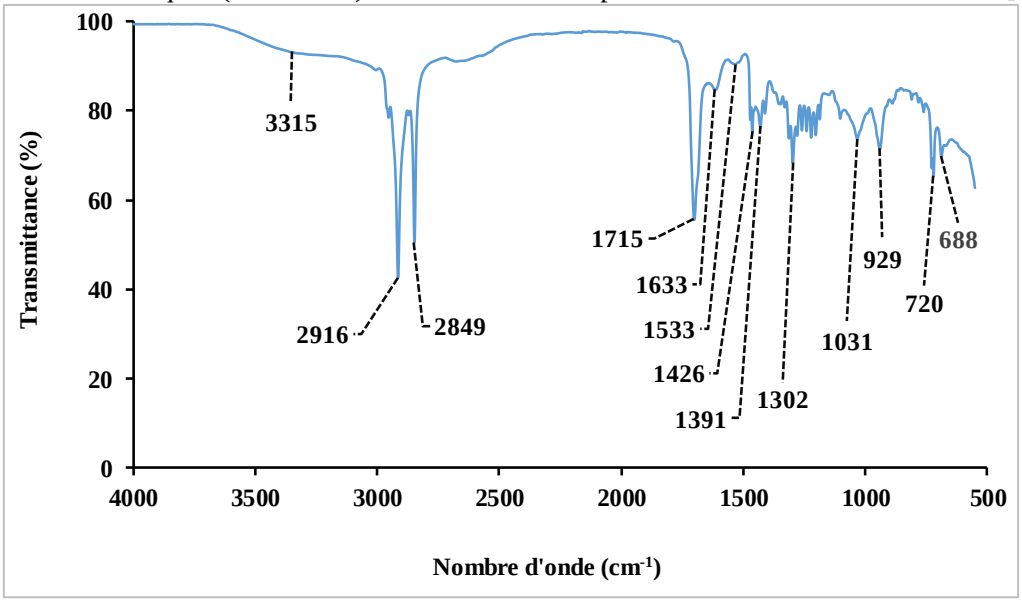


Figure 1 : Spectre IR des résidus de beurre de karité

Tableau 3 : Attribution des bandes de vibrations des résidus de beurre de karité

Bande (cm^{-1})	Attribution	Source
3315	Liaison O-H	Lipides et Polysaccharides
2916	C-H (élongation asymétrique)	Lipides
2849	$-CH_3$ et $-CH_2$ (élongation symétrique)	Lipides
1715	Groupe ester C=O (élongation symétrique)	Lipides et Polysaccharides
1633	C=O de la forme ionisée des groupes COO- des acides carboxyliques	Lipides
1533	C=C acides carboxyliques (élongation symétrique)	Lipides
1426	Déformation dans le plan de groupes C-H, CH_2- et -CH_3 (structures aliphatiques)	Lipides
1391	Déformation du groupe CH_2	Polysaccharides
1302	C-O cycle aliphatique	Cellulose
1031	C-O-C (élongation antisymétrique)	Polysaccharides
929	Vibration des liaisons C-CH glycosidiques	Polysaccharides
720	Groupement C-H aromatique	Polysaccharides
688	Déformation des liaisons C-OH	Cellulose

La présence de toutes ces bandes montre que les résidus du beurre de karité sont principalement composés d'acides gras (lipides), de polysaccharides (hydrates de carbone) et de cellulose.

Les courbes DSC-ATG des résidus de beurre de karité sont présentées sur la **Figure 2**. Le pic endothermique autour de 350 °C correspond à la décomposition d'éléments moins stables thermiquement tels que les lipides. Ce phénomène est associé à une perte de masse importante, indiquant que les lipides sont les composés majeurs des résidus de beurre de karité. Le pic endothermique autour de 420 °C pourrait être attribué à la pyrolyse de la cellulose. Ces résultats ont confirmé ceux des analyses FTIR.

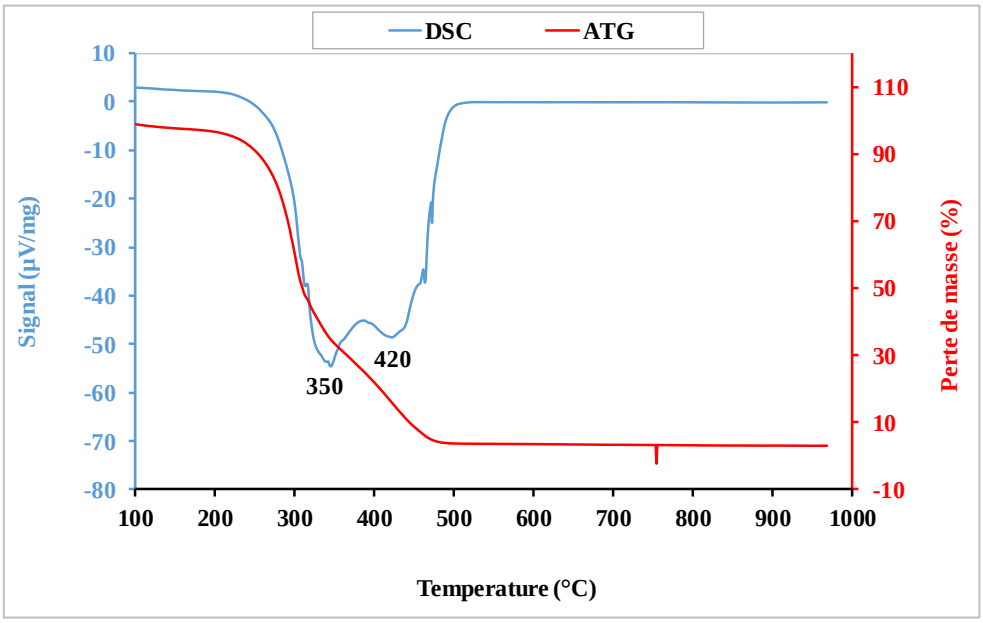


Figure 2 : Courbes DSC-ATG des résidus de beurre de karité

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) du SBR (**Figure. 3.a**) montre une surface rugueuse recouverte de substances grasses telles que des lipides. La présence de substances grasses est justifiée par la présence de taches blanches à la surface des résidus de beurre de karité. Elle montre également de longues fibres en faisceau qui proviennent des amandes de karité. L'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) effectuée sur les résidus de karité séchés et broyés (**Figure.**

3.b) montre qu'ils sont constitués principalement d'oxydes de potassium (48 % en masse), de calcium (35 % en masse) et également de trioxyde de soufre (17 % en masse).

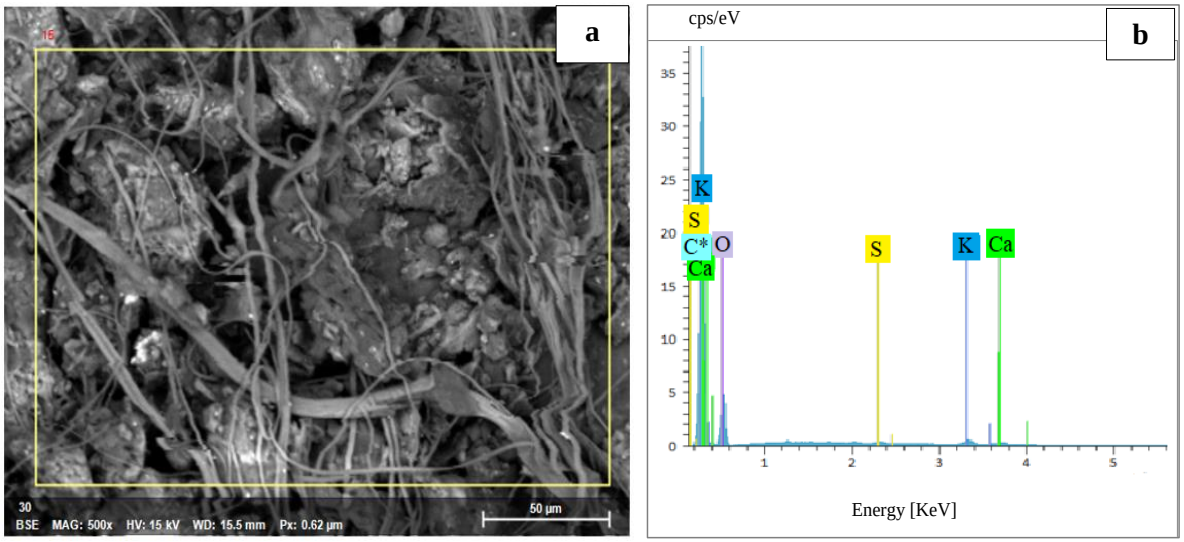


Figure 3 : Image au MEB (a) et Spectre EDS (b) des résidus de beurre de karité

La vidéo microscopie optique des résidus de beurre de karité (**Figure 4**) présente une surface recouverte due principalement à la présence des corps gras tels que les huiles. Ces molécules sont hydrophobes et influenceront considérablement les propriétés hydriques des enduits en terre amendés aux résidus de beurre de karité due à la teneur élevée des corps gras dans les résidus de beurre de karité. Cette image présente également des larges pores, donnant ainsi aux résidus de beurre de karité une bonne aptitude à retenir les particules argileuses.

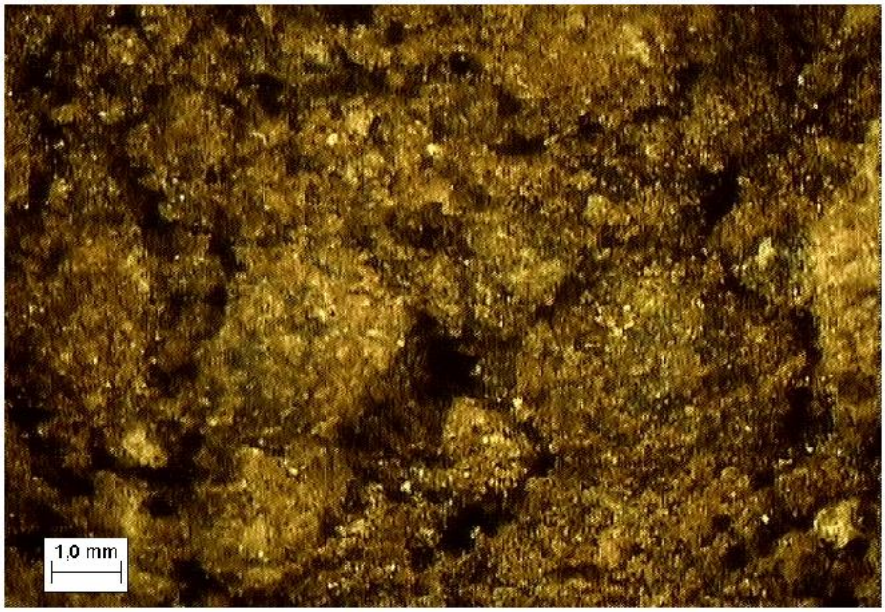


Figure 4 : Vidéo microscopie optique des résidus de beurre de karité

3.2. Effet des résidus de beurre de karité sur les propriétés physiques et mécaniques des enduits en terre

Le retrait linéaire des enduits en terre avec l'ajout des résidus de beurre de karité est donné sur la **Figure 5**. Comme nous pouvons l'observer, le retrait linéaire des enduits en terre diminue avec l'augmentation des résidus de beurre de karité. Ce résultat est dû à la présence des fibres végétales contenues dans les résidus. Comme le montre la **Figure 3**, les résidus de beurre de karité contiennent des fibres dont la surface est rugueuse, ce qui améliore l'adhérence avec la matrice argileuse. La présence de ces fibres réduit le retrait de séchage et limite la formation de fissures de retrait.

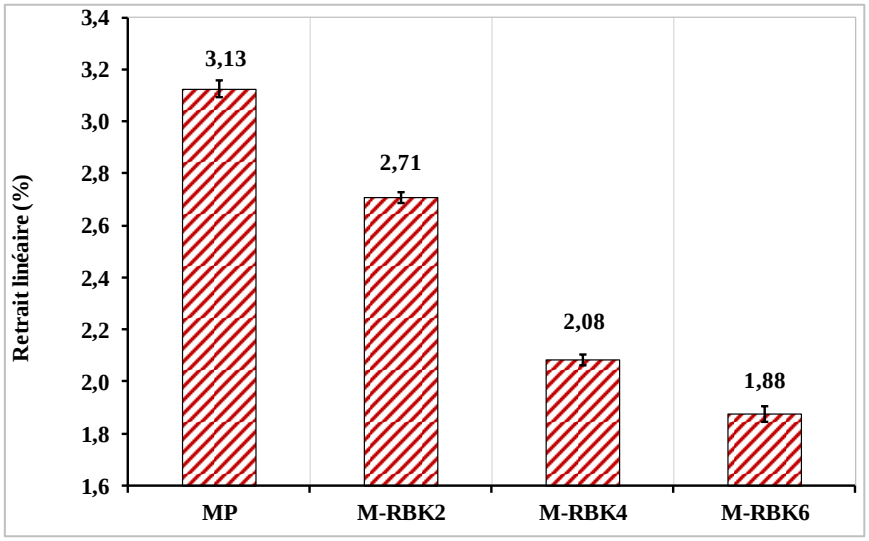


Figure 5 : Retrait linéaire des enduits en terre avec ajout de résidus de beurre de karité

La porosité et la conductivité thermique des différentes formulations d'enduits en terre sont présentées sur la **Figure 6**. Les résultats montrent que l'ajout de résidus de beurre de karité augmente la porosité des enduits de terre tandis que la conductivité thermique diminue. Ceci induit une diminution de la conductivité thermique de ces enduits, ce qui est plutôt un avantage car cela permet d'obtenir des matériaux plus isolants thermiquement. De plus, cette diminution de la conductivité thermique peut également s'expliquer par la présence de cellulose dans les résidus de beurre de karité, qui a une faible conductivité thermique.

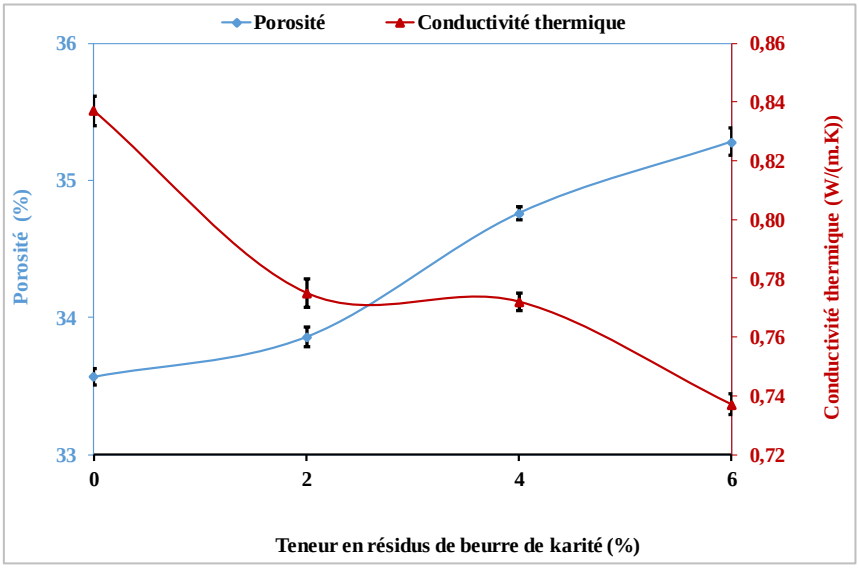


Figure 6 : Porosité et conductivité thermique des enduits en terre en fonction de la teneur en résidus de beurre de karité

Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité des échantillons d'enduits en terre avec ajout des résidus de beurre de karité est présenté sur la **Figure 7**. Les résultats montrent que l'ajout de résidus de beurre de karité diminue fortement le coefficient d'absorption d'eau par capillarité des enduits en terre. Cette diminution est principalement due à la nature hydrophobe des résidus de karité en raison de la présence de substances grasses (lipides) qui rendent les enduits presque imperméables à l'eau **[4]**. De plus, ce résultat est également lié à l'accumulation des résidus de karité dans la matrice argileuse qui réduit considérablement la cinétique de remontée capillaire de l'eau dans les matériaux composites **[7]**.

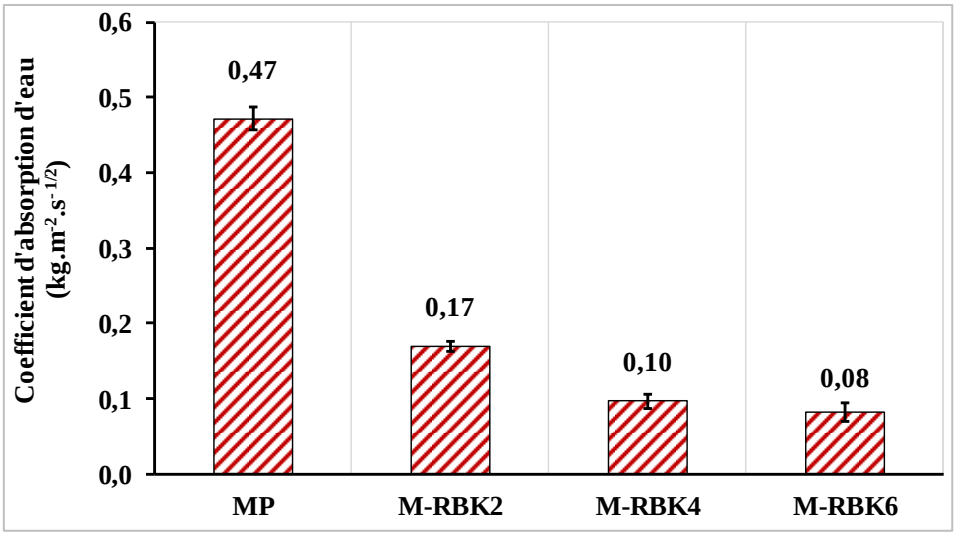


Figure 7 : Coefficient d'absorption d'eau par capillaire des enduits en terre avec ajout des résidus de beurre de karité

L'impact de la pluie sur les enduits en terre amendés aux résidus de beurre de karité a été évalué par le spray test en utilisant une pluie artificielle. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 8**. Ces résultats montrent que l'ajout de résidus de beurre de karité améliore considérablement la résistance des enduits à l'érosion hydrique : la présence de molécules hydrophobes (substances grasses) contenues dans les résidus de beurre de karité rend les enduits plus résistants à l'érosion hydrique **[4]**.

Les propriétés hydriques (absorption d'eau par capillarité et spray test) des enduits de terre de cette étude sont meilleures que celles des enduits de terre amendés avec de la bouse de vache **[3]**. Cette différence est justifiée par la présence de substances grasses, telles que les lipides, qui jouent le rôle de vernis de surface dans les résidus de beurre de karité.

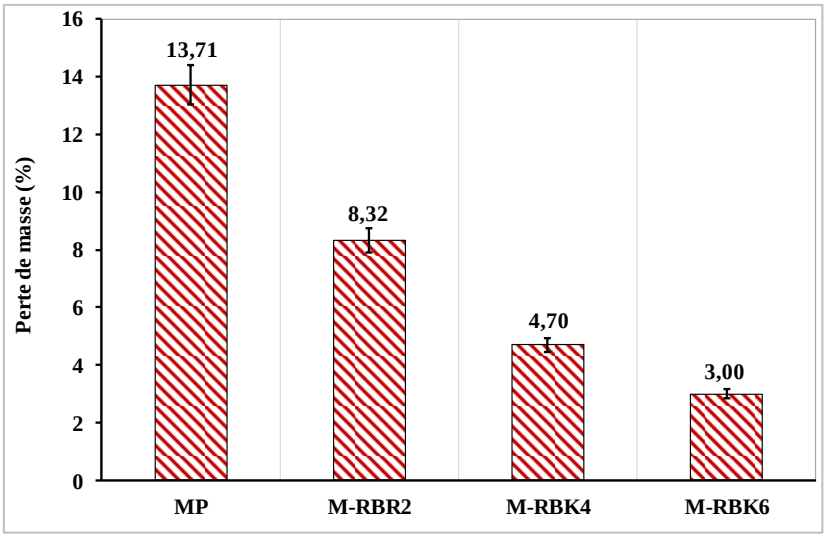


Figure 8 : Perte de masse des enduits en terre amendés aux résidus de beurre de karité

L'évolution du coefficient d'abrasion des enduits en terre avec l'ajout des résidus de beurre de karité est présentée sur la **Figure 9.** On constate qu'au fur et à mesure que la teneur en résidus de beurre de karité augmente, le coefficient d'abrasion augmente également. Cette augmentation est justifiée par l'absence de liaison entre les particules de terre isolées et les résidus de beurre de karité, qui agissent comme un vernis de surface dans ces derniers. En comparant ces résultats à la norme allemande **[5]**, les enduits de terre produits dans cette étude sont classés dans la catégorie d'abrasion (SI), qui est la moins résistante des deux catégories d'enduits considérées dans la norme.

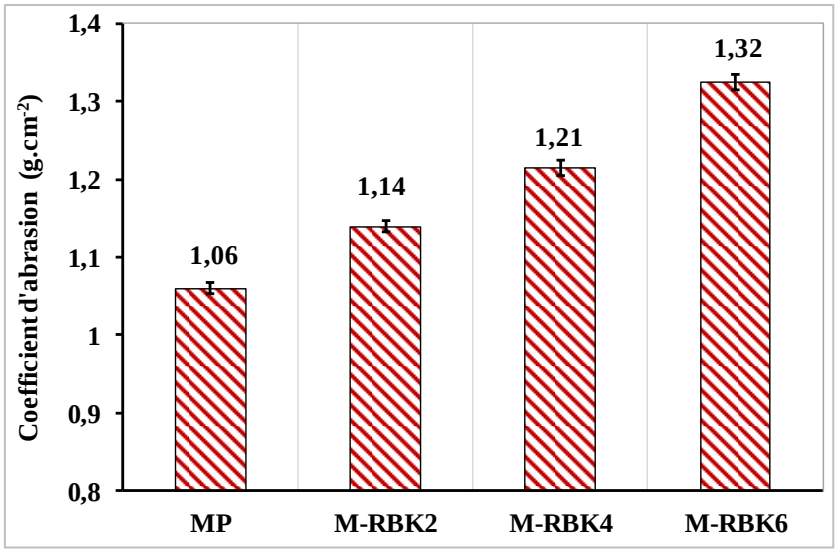


Figure 10 : Evolution du coefficient d'abrasion des enduits en terre avec l'ajout des résidus de beurre de karité

4. Conclusion

L'influence des résidus de beurre de karité sur les propriétés physiques et mécaniques des enduits en terre élaborés à partir de la terre argileuse de Kôdéni (Burkina Faso) composé de kaolinite (62 % en masse), de quartz (31 % en masse) et de goethite (2 % en masse) a été étudiée. Les résidus de beurre de karité sont les résidus noirs collants obtenus après l'extraction du beurre de karité. Il ressort de cette étude que les enduits renforcés avec des résidus de beurre de karité offrent une meilleure résistance à l'eau et une bonne tenue à l'érosion hydrique à cause de la présence de substances grasses (huiles) dans les résidus de beurre de karité qui ont des propriétés hydrophobes ainsi qu'une faible conductivité thermique. L'ajout des résidus de beurre de karité dans la matrice argileuse augmente la résistance à l'abrasion. Ceci est dû à l'absence de liaison entre les particules de terre isolées et les résidus de beurre de karité, qui agissent comme un vernis de surface dans ces derniers d'une part, et d'autre part à l'accumulation de ces résidus de beurre de karité dans la matrice argileuse qui crée des pores internes dans les enduits. Les enduits en terre formulés du point de vue de leur faible conductivité thermique et de leur bonne résistance à l'eau conviennent pour la protection des bâtiments durables dans la zone sub-saharienne.

5. Références bibliographiques

[1] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials 22:1305-1314, (2008).

[2] M.M. Hossain, M.R. Karim, M.K. Hossain, M.N. Islam, F.M.M. Zain. Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review. Construction and Building Materials 93:95-109, (2015).

[3] H. Bamogo, M. Ouedraogo, I. Sanou, K.A.J. Ouedraogo, K. Dao, J.E Aubert, Y. Millogo. Improvement of water resistance and thermal comfort of earth renders by cow dung: an ancestral practice of Burkina Faso. Journal of Cultural Heritage 46:42-51, (2020).

[4] A. Vissac, E. Colas, L. Fontaine, A. Bourges, T. Joffroy, D. Gandreau, R. Anger. Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale et végétale-Interactions argiles/biopolymères-Projet Paterre + CRAterre-ENSAG, p.402, (2013).

[5] DIN 18947 (Deutsches Institut für Normung E.V.). Earth Plasters-Terms and definitions, requirements, test methods, (2013).

[6] Y. Millogo, M. Hajjaji, R. Ouedraogo. Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks. Construction and Building Materials 22:2386-2392, (2008).

[7] M. Ouedraogo, K. Dao, Y. Millogo, J.E. Aubert, A. Messan, M. Seynou, L. Zerbo, M. Gomina. Physical, thermal and mechanical properties of adobes stabilized with fonio (Digitaria exilis) straw. Journal of Buildind Engineering 23:250-258, (2019)

[8] EN 15801:2009. Conservation of cultural property-test methods-determination of water absorption by capillarity. European Standard. Brussels, Belgium: CEN (2009).

[9] K.K. Pandey, A.J. Pitman. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Bioderioration Biodegradation 52:151-160, (2003).

[10] G. Ait Baddi, M. Hafidi, J. Cegarra, J.A. Alburquerque, J. Gonzalvez, V. Gilard, J.C. Revel. Characterization of fulvic acid by elemental and spectroscopic (FTIR and ^{13}C NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. Bioresource Technology. 93:217-232, (2004).

Valorisation des coques de noix de coco pour la conception d'un dispositif de stockage d'énergie

KOUTOUAN Djako Oscar Eric[1], DIABATE Donourou[12*], OSSONON Diby Benjamin[23], Ana C. Tavares[3]

1 : Laboratoire de Chimie Physique, 22 BP 582 Abidjan 22, Université Felix Houphouët-Boigny, Côte d'ivoire
2 : Université Peleforo Gon Coulibaly, UFR Sciences Biologiques, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire
3 : Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie Matériaux et Télécommunications 1650, boul. Lionel-Boulet Varennes (Québec) J3X 1P7 Canada
**Auteur correspondant : ddonourou@upgc.edu.ci*

Résumé : Les déchets agricoles tels que les coques de coco sont rejetés dans l'environnement et occasionnent la pollution. La nécessité de leur valorisation en vue de réduire l'impact de cette pollution apparaît comme une nécessité. Dans ce travail, du charbon actif à base de coques de noix de coco ainsi que du graphène ont été préparés pour être utilisés comme matériau d'électrodes de supercondensateur. Les deux matériaux obtenus ont subi diverses méthodes de caractérisations telles que la microscopie électronique à balayage, l'analyse ThermoGravimétrique, la spectroscopie raman etc. Les surfaces du charbon actif et du graphène observées par MEB ont montré respectivement un matériau poreux et un matériau flexible. Quant à l'ATG, elle donne un charbon actif qui se dégrade à 450°C et le graphène à 600°C. La spectroscopie raman quant à elle nous indique que le graphène obtenu est moins désordonné à cause du faible rapport $I_D/I_G = 0{,}1$.

Mots clés : valorisation ; coques de noix de coco ; graphène ; supercondensateur

Valorization of coconut shells for the design of an energy storage device

Abstract: Agricultural waste such as coconut shells are released into the environment and cause pollution. The need for their recovery in order to reduce the impact of this pollution appears to be a necessity. In this work, activated carbon made from coconut shells as well as graphene were prepared to be used as the material of supercapacitor electrodes. The two materials obtained underwent various characterization methods such as scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, raman spectroscopy, etc. The surfaces of activated carbon and graphene observed by SEM showed porous material and flexible material respectively. As for the TGA, it gives an activated carbon which degrades at 450°C and graphene at 600°C. Raman spectroscopy tells us that the graphene obtained is less disordered because of the low $I_D/I_G = 0{,}1$ ratio.

Keywords: valorization; coconut shells; graphene; supercapacitor

1. Introduction

Le stockage de l'énergie consiste à transformer l'énergie électrique sous une autre forme qui peut être : l'énergie mécanique, l'énergie chimique, l'énergie thermique ou l'énergie électrochimique. Selon la technologie utilisée, les dispositifs de stockage d'énergie peuvent être classés en six catégories à savoir : les systèmes de stockage mécaniques, les systèmes de stockage thermiques, les systèmes de stockage chimiques, les systèmes de stockage électrochimiques, les systèmes de stockage électriques et les systèmes de stockage hybrides [1]. Chaque système possède des caractéristiques distinctes en termes de : cycle de vie, temps de charge / décharge, densité d'énergie et puissance nominale etc. [2]. Ces dernières années, les supercondensateurs qui sont des dispositifs électrochimiques de stockage ont retenu l'attention de la communauté scientifique du fait de leurs propriétés particulières telles que la charge / décharge rapide, une forte densité de puissance, un cycle de vie illimité, une faible maintenance etc.

En vue de trouver des matériaux d'électrodes de supercondensateurs performants, stables, respectueux de l'environnement et avec une bonne rentabilité, une attention particulière a été portée sur le charbon actif à cause de sa bonne porosité [3]. Dès lors la recherche de nouveaux matériaux précurseurs de charbon actif peu coûteux, stable chimiquement et possédant une surface spécifique élevée s'est avérée plus que nécessaire [4]. Les déchets issus de la biomasse sont d'excellents précurseurs de matériau carboné selon plusieurs études rapportées par la littérature. Cette ressource abondante, disponible et peu chère peut donc servir à produire du charbon actif qui sera utilisé pour la préparation d'électrode de supercondensateur [5] au lieu d'être jetée et constituer ainsi une source de pollution de l'environnement.

Les coques de noix de coco qui font l'objet de notre étude sont selon la littérature d'excellents précurseurs de charbon actif [6] et donc de matériau d'électrodes [7]. En effet, comparé aux autres déchets issus de la biomasse, leur charbon actif possède des caractéristiques supérieures telles qu'une

grande surface spécifique, une bonne porosité et une haute conductivité [8] . Ainsi, plusieurs études sur les électrodes à base de charbon actif de coques de noix de coco sont rapportées par la littérature comme celle de Yin et al [9] qui porte sur une électrode de carbone poreux préparée à partir de coques de noix de coco en utilisant du dioxyde de carbone et l'hydroxyde de potassium comme activateur physique et activateur chimique. Le matériau présentait une surface spécifique de $2898\, m^2.g^{-1}$ et une forte capacité spécifique de $266\, F.g^{-1}$ à $0{,}1\, A.g^{-1}$. De même ASHRAF et al [10] ont conçu un supercondensateur à électrodes symétriques à base de charbon actif de coques de noix de coco avec un électrolyte organique. Les études électrochimiques avec un montage à deux électrodes donnent une capacité spécifique de $162\, F.g^{-1}$ et une densité d'énergie de $35{,}2\, Wh.kg^{-1}$ à $1\, A.g^{-1}$, une densité de puissance de $3967\, W.kg^{-1}$ à $10\, A.g^{-1}$ avec une bonne stabilité cyclique et un taux de rétention de 96 % après 5000 cycles à $10\, A.g^{-1}$. Cependant lors du processus de charge et décharge un gonflement de l'électrode est possible d'où la nécessité d'avoir une électrode flexible. L'utilisation d'un matériau comme le graphène capable d'apporter cette flexibilité s'avère donc nécessaire.

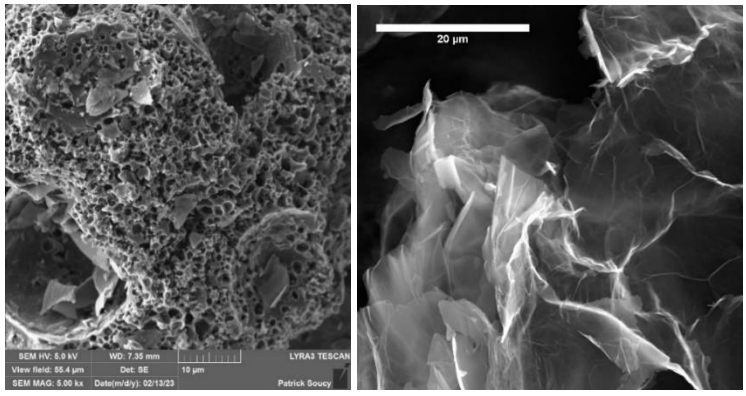
2. Matériel et méthodes

Dans le cadre de nos travaux, les coques de noix de coco que nous avons utilisées ont été rassemblées à Grand Bassam au Sud de la Côte d'Ivoire, une ville qui abrite d'importantes cocoteraies. Des produits chimiques tels que de l'hydroxyde de potassium (KOH), de l'acide chlorhydrique (HCl), du sulfate de sodium (Na_2SO_4) ainsi que du graphite ont aussi été nécessaires. Les coques de noix de coco ont été transformées en charbon actif en nous inspirant des travaux de Gueu et al. [11] et le graphène a été obtenu à partir du graphite naturel selon la méthode d'exfoliation électrochimique inspirée des travaux de Ossonon et al. [12]. Le charbon actif et le graphène obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), analyse ThermoGravimétrique (ATG), spectroscopie Raman, spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) etc. Des électrodes ont été préparées à partir d'un mélange composite de graphène et de charbon actif selon des proportions et des tests électrochimiques tels que la voltammétrie cyclique, la charge / décharge galvanostatique ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées sur ces électrodes.

3. Résultats et discussion

3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de la surface externe du charbon actif de coques de coco montre une bonne porosité repartie sur l'ensemble de la surface avec cependant la présence de cavités par endroit. Celle du graphène nous permet d'observer une surface transparente comportant des feuillets de graphène fins, flexibles et de différentes tailles.



(a) (b)

Figure 1 : (a) : image MEB du charbon actif de coques de noix de coco (b) : image MEB du graphène

3.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'analyse Thermogravimétrique de nos matériaux indique deux pertes de masses pour chaque matériau, la deuxième perte de masse correspond à la dégradation du matériau. Il ressort donc de ces deux thermogrammes que le charbon actif est thermiquement stable jusqu'à 450°C et le graphène jusqu'à 600°C.

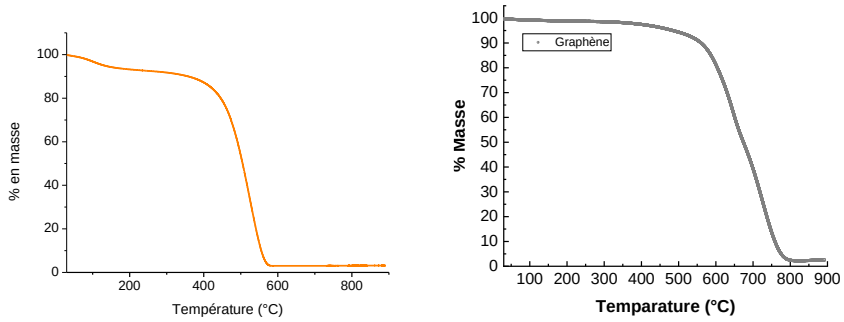


Figure 2 : courbes ATG (a) : charbon actif (b) : graphène

3.3 Spectroscopie Raman du graphène

Trois bandes caractéristiques du graphène à savoir la bande D à de 1340 cm^{-1}, la bande G à 1566 cm^{-1} [13] et la bande 2D à 2680 cm^{-1} sont observées sur le spectre Raman. Il ressort de l'analyse du spectre que le graphène est moins désordonné à cause de la faible valeur du rapport $I_D/I_G = 0{,}1$[14]. De même le rapport $I_{2D}/I_G < 1$ indique que notre structure est formée de1 à 2 feuillets .[15].

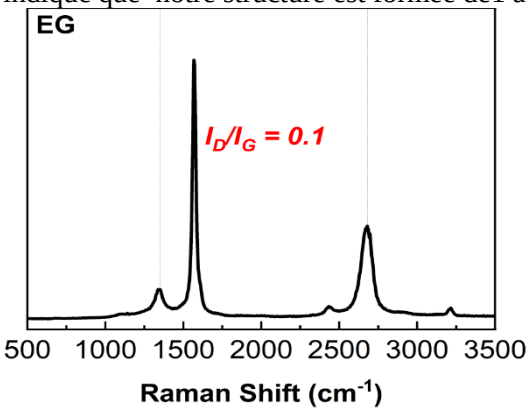


Figure 3 : spectre raman du graphène

3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier du charbon actif

Le spectre infrarouge à transformée de fourrier du charbon actif indique que des groupements $O-H$; $C-O$ et $C=O$ visibles respectivement dans les intervalles $3100-3600\,cm^{-1}$; $1000-1300\,cm^{-1}$ et $1750-1800\,cm^{-1}$. La présence de ces groupements s'explique par la structure lignocellulosique des coques de coco [16].

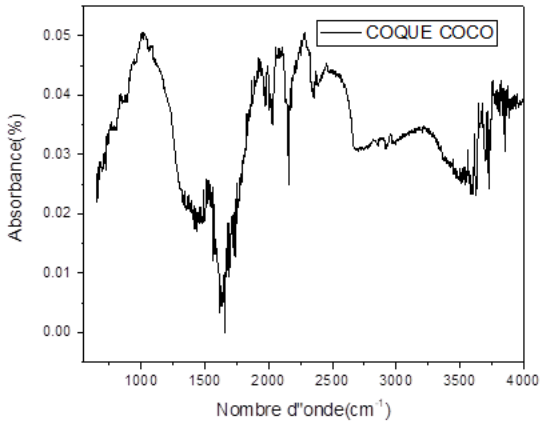


Figure 4 : spectre IRTF du charbon actif

4. Conclusion

Le charbon actif préparé à partir des coques de coco est un matériau poreux donc susceptible d'être utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur. Son mélange avec le graphène matériau flexible peut nous permettre de préparer une électrode flexible capable de résister à la diffusion des ions. Les tests électrodes électrochimiques de nos électrodes nous situeront sur les performances de chaque électrode et constituer ainsi une alternative dans la gestion des coques de coco

Références bibliographiques

[1] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, and A. Ayob, "Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, no. November 2018, pp. 771–789, 2017.

[2] W. Choi *et al.*, "Reviews on grid-connected inverter, utility-scaled battery energy storage system, and vehicle-to-grid application - Challenges and opportunities," *2017 IEEE Transp. Electrif. Conf. Expo, ITEC 2017*, no. June, pp. 203–210, 2017.

[3] Y. Yang, Y. Han, W. Jiang, Y. Zhang, Y. Xu, and A. M. Ahmed, "Application of the supercapacitor for energy storage in China: Role and strategy," *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 1, 2022.

[4] H. Liu *et al.*, "O−n−S self-doped hierarchical porous carbon synthesized from lotus leaves with high performance for dye adsorption," *ACS Omega*, vol. 5, no. 42, pp. 27032–27042, 2020.

[5] S. J. Rajasekaran and V. Raghavan, "Facile synthesis of activated carbon derived from Eucalyptus globulus seed as efficient electrode material for supercapacitors," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 109, no. February, p. 108038, 2020.

[6] V. Dhyani and T. Bhaskar, "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 695–716, 2018.

[7] A. Jain and S. K. Tripathi, "Effect of nano-filler on the performance of multiwalled carbon nanotubes based electrochemical double layer capacitors," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 1, 2014.

[8] K. Mensah-Darkwa, C. Zequine, P. K. Kahol, and R. K. Gupta, "Supercapacitor energy storage device using biowastes: A sustainable approach to green energy," *Sustain.*, vol. 11, no. 2, 2019.

[9] L. Yin, Y. Chen, D. Li, X. Zhao, B. Hou, and B. Cao, "3-Dimensional hierarchical porous activated carbon derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors," *Mater. Des.*, vol. 111, pp. 44–50, 2016.

[10] C. M. Ashraf, K. M. Anilkumar, B. Jinisha, M. Manoj, V. S. Pradeep, and S. Jayalekshmi, "Acid Washed, Steam Activated, Coconut Shell Derived Carbon for High Power Supercapacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 5, pp. A900–A909, 2018.

[11] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, and G. Ado, "Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 11–17, 2007.

[12] B. D. Ossonon and B. Daniel, "Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite," vol. 111, pp. 83–93, 2017.

[13] X. Wei, J. S. Wei, Y. Li, and H. Zou, "Robust hierarchically interconnected porous carbons derived from discarded Rhus typhina fruits for ultrahigh capacitive performance supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 414, no. November 2018, pp. 13–23, 2019.

[14] L. F. Chen, Z. H. Huang, H. W. Liang, W. T. Yao, Z. Y. Yu, and S. H. Yu, "Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3331–3338, 2013.

[15] S. Ben Salk, E. Pallecchi, V. Hoel, and H. Happy, "Croissance et caractérisation de graphène au Pôle CNFM de Lille," *J3eA*, vol. 18, p. 1003, 2019.

[16] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, and A. F. Alkaim, "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3381–S3393, 2014.

Diffractométrie des revêtements de nickel électrodéposés en fonction du potentiel de déposition en courant direct dans le bain de WATTS

ABRO Koutouan Désiré Martial[1*], DJASSOU Adjoavi Colette[1], ADJOUMANI Yao Joseph[1], SANOU Ali[1], YAO Kouassi Benjamin[1], KOUASSI KWA-KOFFI Edith [2]

[1] Institut National Polytechnique HOUPHOUET-BOIGNY, Département de Génie Chimique et Agroalimentaire, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

[1]Université Félix HOUPHOUET-BOIGNY, Faculté des Sciences, Structures de la Matière et de Technologie – Laboratoire de Chimie Physique,

*desire.abro@inphb.ci

GT1 (ReMOA) : Réseau des Matériaux Ouest-Africain –A 18 - SOACHIM 2023

Résumé : Les revêtements électrolytiques simples et composites de nickel sont des traitements de surface largement utilisés pour leur capacité à améliorer les propriétés magnétiques, mécaniques et anticorrosion des surfaces des matériaux [1]. Bien que ces propriétés améliorées soient fonction du type de nucléation et de croissance cristallographique de la phase en dépôt, très peu de travaux existent sur le mécanisme de ceux-ci. Dans ce travail, l'effet du potentiel de déposition des revêtements électrolytiques de nickel sur l'orientation cristallographique est étudié. Les revêtements ont été élaborés par chronoampérométrie pour des potentiels de déposition allant de -0,65 à -0,8 V/Ag/AgCl. L'étude cristallographique a été menée à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X. Les contraintes dans le revêtement augmentent avec le potentiel et les plans (1 1 1) et (2 0 0) restent les raies préférentielles sur la gamme de potentiel étudié. Le mécanisme global pourrait-être élucidé en utilisant le courant pulsé[2].

Mots clés : Electrodeposition ; Nickel ; Cristallographie

Diffractometry of electrodeposited nickel coatings as a function of direct current deposition potential in the WATTS bath

Abstract: Single and composite electrolytic nickel coatings are widely used surface treatments for their ability to improve the magnetic, mechanical, and anticorrosion properties of material surfaces [1]. Although these improved properties depend on the type of nucleation and crystallographic growth of the deposited phase, very little work exists on the mechanism of these. In this work, the effect of the deposition potential of electrolytic nickel coatings on crystallographic orientation is studied. The coatings were electrodeposited by chronoamperometry at fixed potentials ranging from -0.65 to -0.8 V/Ag/AgCl. The crystallographic study was carried out using an X-ray diffractometer. The results indicate that the stresses in the coating increase with the potential and the (1 1 1) and (2 0 0) planes remain the preferred lines over the potential range studied. The global mechanism could be elucidated by using the pulsed current [3].

Keywords : Electrodeposition, nickel, crystallography

1. Introduction

Les revêtements électrodéposés consistent à la production d'une matrice métalliques sur un substrat polarisé cathodiquement à travers une solution électrolytique dans laquelle baigne celui-ci. En raison de leurs propriétés particulières de résistance à la corrosion, de lubrification, de rugosité et d'amélioration du comportement mécanique, cette technique est beaucoup usitée [1], [3]–[5]. En outre, l'électrodéposition est peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et peut être transposée à l'échelle industrielle.

Plusieurs auteurs ont étudié, le mécanisme de l'électrodéposition du nickel en milieu acide par différentes techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique ou l'impédance électrochimique. Quel que soit le type de bain, en milieu tamponné ou non, les auteurs concluent à un mécanisme qui passe par la formation d'un intermédiaire qui s'adsorberait à la surface de la cathode pour y être réduit [6], [7]. La formation de l'intermédiaire qui s'adsorbe serait alors l'étape limitante du processus. Les propriétés des matrices électrodéposées dépendent du substrat ainsi que de la méthode d'élaboration. Ainsi, une surface possédant une topographie particulière peut être obtenue en choisissant les conditions d'élaboration optimales [8] ; de ce fait, ces couches minces peuvent être utilisées pour diverses applications allant de la tribologie au stockage magnétique de l'information.

Le dépôt de nickel est toujours accompagné de la réaction de l'évolution de l'hydrogène. Dans cette étude, l'incidence de la réduction des protons sur la diffractométrie des revêtements de nickel électrodéposés dans les bains de WATTS.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Préparation des revêtements

Tous les produits chimiques sont utilisés sans purification supplémentaire. De l'eau déionisée produite par un modèle Milli Q plus 185 de Millipore (Zug, Suisse) a été utilisée pour préparer toutes les solutions. Une cellule à trois électrodes est utilisée (figure 1).

L'électrode de travail consiste en une plaque d'acier carboné XC100 (Notz Metall) d'une surface totale de 8,32 ± 0,7 cm2. Deux feuilles de nickel (Alfa Aesar) ayant la même forme et les mêmes dimensions que l'électrode de travail sont employées comme anodes, une de chaque côté de la plaque d'acier afin d'avoir un champ électrique homogène et donc un dépôt de métal.

Le pH a toujours été ajusté à 3,7 ± 0,1 par l'ajout de H_2SO_4 10 mM. La température de l'électrolyte est maintenue à T= 50 °C à l'aide d'un bain thermostaté (Pharmacia Biotech).

Les revêtements de nickel ont été préparés dans un bain de WATTS de 50 mL dont la composition résumée dans le Tableau I.

Tableau I. Composition du bain de WATTS de Nickel.

Composition	Values
$NiSO_4$, $6H_2O$ (g/L)	250
$NiCl_2$, $6H_2O$ (g/L)	90
H_3BO_3 (g/L)	30
SDS (g/L)	0.14

Avant chaque expérience, les cathodes en acier sont nettoyées avec une solution d'acide oxalique $(CHO_2)_2$ 0,5 M à 50 °C pendant 5 minutes. Les pièces sont ensuite polies successivement avec des papiers de verre abrasifs et de la pâte d'alumine (1 micron). Enfin, les électrodes ont été lavées avec de l'éthanol et de l'eau désionisée sous sonication pendant 1 min et séchées par un courant d'azote avant chaque dépôt électrolytique.

2.2. Voltammétrie Cyclique

Les courbes de voltampérométries cycliques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostst Autolab (AUT 71755 Ecochemie). Pour toutes les expériences, un système à trois électrodes a été utilisé et disposé de manière que les deux contre-électrodes soient en position face à face par rapport à l'électrode de travail. Les LSV ont été enregistrés à partir du potentiel de circuit ouvert (OCP=0,5 V/ Ag/AgCl) jusqu'à -0,95 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Tous les potentiels sont pris en reference de l'electrode Ag/AgCl.

2.3. Caractérisation des revêtements

Les morphologies et les microstructures des surfaces déposées ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB, Philips XL-30 FEG). La structure cristalline des revêtements sont determinees par le truchement du diffractomètre DISCOVER D8, piloté par les logiciels DIFFRAC et XRD COMMANDER. Les tailles des cristaux ont été obtenues en utilisant l'équation de SCHERRER [9], Equation 1 :

$$D_{crist} = \frac{k\lambda}{f_{WHM} Cos\theta}$$

Avec D_{crist} *(nm)* : La taille des cristallites, k = 0,9 : Le facteur de forme, λ(*nm*) : Longueur d'onde, *WHM f* : Largeur à la mi-hauteur de la raie correspondant au plan (*hkl*).

3. Résultats

3.1. Voltammétrie Cyclique

La réponse en Voltammétrie cyclique de la réduction des ions nickel comparativement au blanc est présentée à la Figure 1.

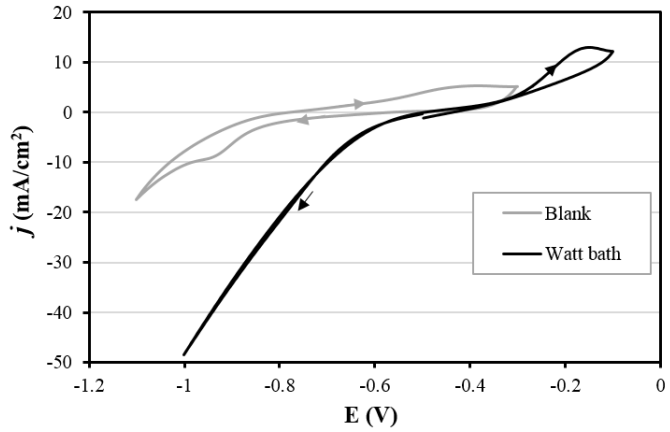


Figure 1. Voltammogramme cyclique dans le blanc et dans le bain de WATTS enregistrée sur acier XC100 à 100 mV/s; pH=3.7 et T=50 °C.

Dans le blanc, un plateau de réduction relatif à la réduction des protons apparaît pour - 0,93 V/Ag/AgCl, suivi par la réduction de la molécule d'eau en dihydrogène. Le pic débutant autour de - 0,6 V/Ag/AgCl est supposé être dû à une oxydation à aération différentielle puisque ce potentiel ne correspond à aucune espèce électroactive. Dans le bain WATTS, la réduction du nickel commence à un surpotentiel élevé, à savoir - 0,63 V/Ag/AgCl, comme indiqué dans la littérature[10][11]. La réduction du nickel ne présente pas de plateau de diffusion en raison de la concentration élevée de l'électrolyte et de l'agitation du bain. Un croisement qui caractérise l'électrodéposition métallique apparaît à - 0,72 V/Ag/AgCl [12]. Il indique un processus de nucléation et de croissance. La dissolution de l'électrodéposition a lieu autour de - 0,15 V/Ag/AgCl au balayage inverse.

Le courant cathodique relatif à l'évolution de l'hydrogène indiqué par le blanc augmente avec le potentiel comme le montre la Figure 1. Le pourcentage de courant relatif à la réduction des protons dans le processus cathodique déterminé pendant le balayage avant peut être évalué par le rapport R, Equation 1.

$$R = \frac{j_{H^+/H_2}}{j_{Ni^{2+}/Ni}} \times 100 \qquad \text{Equation 1.}$$

Le Tableau 2 présente le pourcentage du courant relatif à la réduction des ions hydrogène en fonction du potentiel de réduction.

Tableau 2: Pourcentage du courant relatif à la réduction des ions hydrogène.

E(V/Ag/AgCl)	R(%)
− 0.60 V	5.55
− 0.70 V	7.90
− 0.80 V	9.48
− 0.90 V	19.49

La proportion de la densité de courant par rapport à l'évolution de l'hydrogène augmente jusqu'à 20% pour -0,90 V/Ag/AgCl. À un tel potentiel, les revêtements deviennent poudreux[13] et sont sans intérêt technologique. Afin d'éviter l'impact de la réduction de l'hydrogène sur l'électrodéposition du nickel, la fenêtre de potentiel d'étude a été limitée à - 0,80 V/Ag/AgCl. A ce potentiel, la proportion de courant de dégagement d'hydrogène est équivalente à moins de 10 %, soit 9,48 %.

3.2. Etude cristallographique

3.2.1. Orientation cristalline

L'orientation cristalline des revêtements a été investigué par diffraction aux rayons X en mode 2θ. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous (Figure 3).

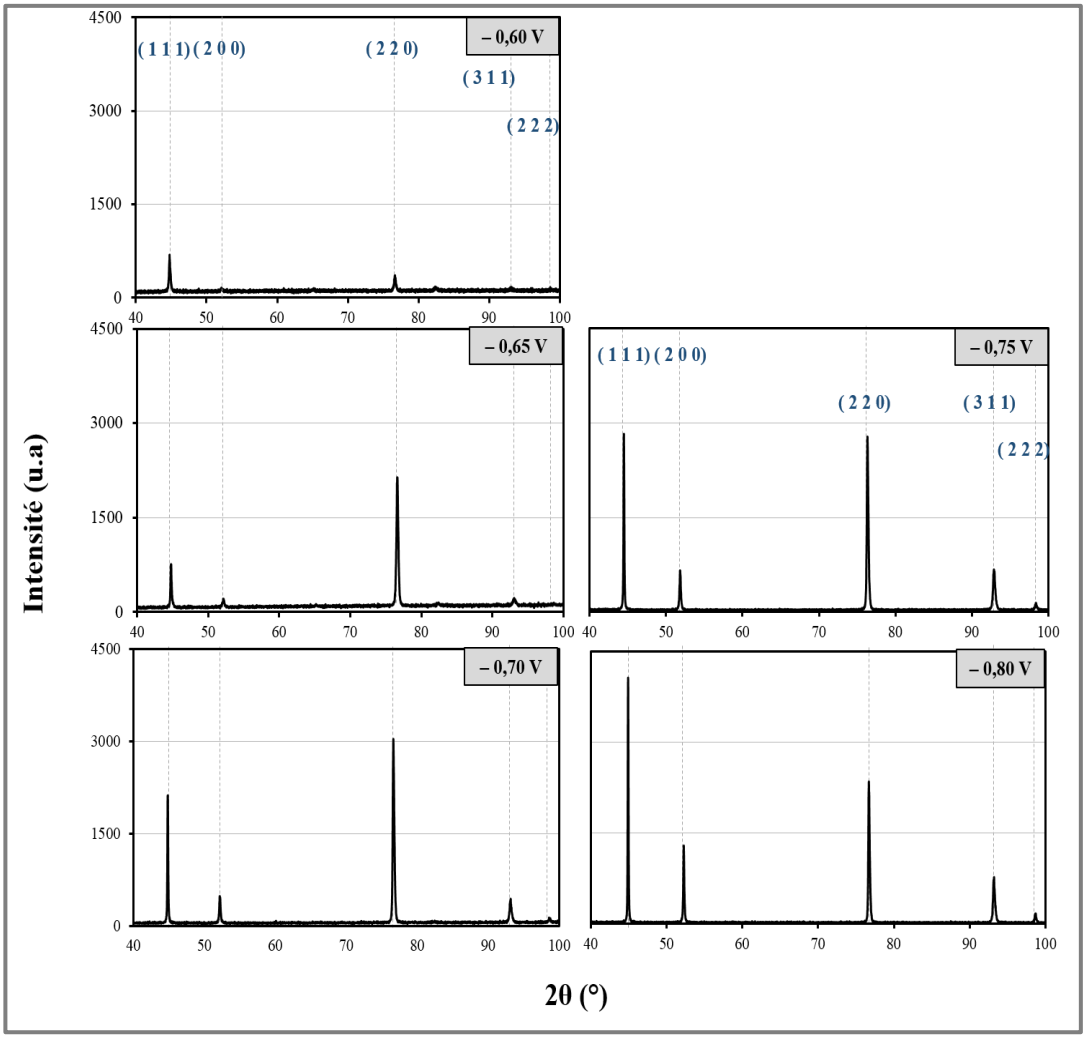


Figure 2 : Diffractogrammes présentant l'orientation cristalline sur XC 100 en fonction du potentiel de dépôt E_d.

Les revêtements ont tous été déposés par chronoampérométrie pour les différentes valeurs des tensions susmentionnées. Ils présentent tous la même structure cubique à faces centrées (CFC) caractérisées par les raies de réflexions et les valeurs de 2θ recopiés de la carte ICDD 04-0850 du nickel et consignées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Pics obtenus et les valeurs de 2θ correspondantes.

Pics	2θ	Raies
1	44,5066	(111)
2	51,8459	(200)
3	76,3701	(220)
4	92,9441	(311)
5	98,4456	(222)

Les revêtements obtenus sont donc tous polycristallins avec une bonne cristallinité en raison de la bonne définition des pics ; hormis celui élaboré à – 0,60 V/Ag/AgCl eu égard à la ligne de fond et aux pics moins bien définis.

Des orientations préférentielles se dégagent en fonction des tensions de dépôts.

Lorsque le potentiel de déposition augmente, la raie (1 1 1) devient de plus en plus intense passant de 684 u.a pour – 0,60 V à 4058 u.a pour – 0,80 V/Ag/AgCl. En revanche l'effet contraire est observé pour le pic représentant le plan (2 2 0). Il croît pour les faibles valeurs de tensions de dépôts (– 0,60 V ; – 0,65 V ; – 0,70 V) et décroît pour les tensions les plus élevées (– 0,75 V ; – 0,80 V).
Quant aux raies (2 0 0) et (3 1 1), leurs intensités croissent mais demeurent faibles comparativement à celles des raies (1 1 1) et (2 2 0). AMBLARD *et al.* ont démontré que ces raies ne sont que la dispersion de la raie (2 1 1) [14].
Ainsi, les plans (1 1 1) et (2 0 0) restent les raies préférentielles de croissance des revêtements électrolytiques élaborés dans ce travail comme pour les métaux de structure CFC [8], [15], [16].
Puisque le SDS semble avoir peu d'influence sur le mécanisme de croissance, les observations faites sur la structure cristalline des dépôts sont reliées à l'effet de la tension de réduction.
Lorsque le potentiel de dépôt croît, l'activité des protons est catalysée. Or le mécanisme de réduction des protons passe par l'intermédiaire adsorbé H_{ads} [17]. La présence de H_{ads} à la surface de la cathode fait obstruction aux autres sites de croissance et favorise la croissance selon les directions <1 1 1> et <2 2 0>. Cependant la croissance du plan (2 2 0) est plus rapide que celle du plan (1 1 1) pour les faibles valeurs de tensions (– 0,60 V ; – 0,65 V ; – 0,70 V). Au-delà, la croissance de (1 1 1) est privilégiée. Cela serait dû à l'alcalinisation de l'interface Cathode/électrolyte[18], [19]. En effet, pour le même temps de dépôt et pour les mêmes concentrations en protons, la consommation des protons est plus élevée pour les fortes tensions de dépôt. La quantité de protons diminue. La couche de diffusion s'en trouve appauvrie en ions H^+ ainsi que la quantité d'espèces adsorbées H_{ads}. La densité de sites disponibles pour la réduction des ions nickel nécessaires à la croissance du revêtement augmente. Celle-ci se fait préférentiellement selon la direction <1 1 1>.

De plus, dans la structure CFC, la densité atomique du plan (1 1 1) est plus élevée que celle du plan (2 2 0). L'énergie de surface du plan (1 1 1) est donc la plus faible. Les atomes lors de l'électrodéposition vont donc préférentiellement s'orienter selon le plan (1 1 1)[20].
L'intensité du pic (1 1 1) croît tandis que celle du pic (2 2 0) décroît (Figure III-2.12 ; -0,75 V et -0,80 V).
Ce résultat montre que la croissance libre du nickel électrodéposé s'opère selon la direction <1 1 1> comme l'a suggéré Nasipouri *et al.*[21]

3.2.2. Paramètres cristallographiques

L'arrête de la maille CFC, *a*, ainsi que la taille des cristallites obtenus en fonction de la tension de dépôt ont été calculées et consignées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres cristallographiques

Potentiel de dépôt E_d (V)	Arrête *a* (A^0)	Taille des cristallites (A^0)
– 0,60 V	3,502	399,639
– 0,65 V	3,515	301,444
– 0,70 V	3,516	368,518
– 0,75 V	3,525	397,152
– 0,80 V	3,512	497,409

Les valeurs de l'arrête du cube augmente dans le même ordre que E_d. La maille est donc en expansion. Seulement pour – 0,8 V, cette valeur décroît sensiblement corroborant ainsi une croissance libre du film à ce potentiel.
Quant à la taille des cristallites, elle décroît de – 0,60 V à – 0,65 V puis croît lorsque E_d croît.
Ces résultats montrent que des contraintes mécaniques existent dans le revêtement. Cet état de fait est corroboré par le déplacement des pics de croissance des plans (1 1 1) et (2 2 0) exposé à la Figure 3.

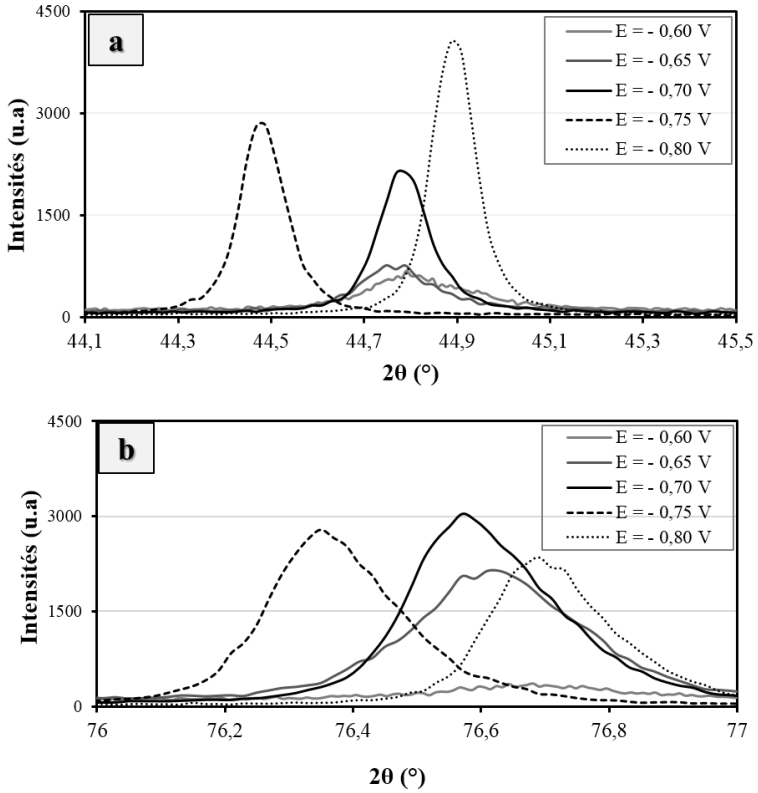


Figure 3: Déplacement des pics des plans de croissance a- (1 1 1) et b- (2 2 0) en fonction du potentiel de dépôt E_d.

De – 0,60 V à – 0,75 V, les pics se déplacent vers les faibles valeurs de 2θ. Cela traduit l'existence de contraintes uniformes dans le revêtement. A partir de – 0,75 V des contraintes de traction apparaissent eu égard au déplacement des pics vers les grandes valeurs de 2θ [22], [23]. Ainsi, le stress généré dans les matrices électrodéposées pourraient accélérer le vieillissement de ces matrices dans les conditions d'oxydation cyclique a haute température par exemple.

4. Conclusion

Dans cette étude, l'évolution des matrices cristallines de nickel électrodéposés au travers un bain de WATTS a été évaluée. Il ressort que pour les fortes surtensions, à partir de – 0,80 V/Ag/AgCl, l'évolution des ions hydrogène concerne plus de 10% du courant total de réduction. Aussi, l'augmentation de la surtension de dépôt est l'origine de contraintes mécaniques pouvant diminuer certaines propriétés de ces revêtements.

5. Bibliographie

[1] M. Lekka, A. Lanzutti, A. Casagrande, C. de Leitenburg, P. L. Bonora, and L. Fedrizzi, "Room and high temperature wear behaviour of Ni matrix micro- and nano-SiC composite electrodeposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 17, pp. 3658–3665, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.016.

[2] M. K. Das *et al.*, "Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Microstructure and Mechanical Properties of Ni – W / B Nanocomposite Coatings," *Nanomaterials*, vol. 12, p. 1871, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/ nano12111871.

[3] K. R. Mamaghani and S. M. Naghib, "The effect of stirring rate on electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings and their corrosion behaviors and mechanical characteristics," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 6, pp. 5023–5035, 2017, doi: 10.20964/2017.06.68.

[4] A. N. Correia, S. A. . Machado, and L. A. Avaca, "Direct observation of overlapping of growth centres in Ni and Co electrocrystallisation using atomic force microscopy," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 488, no. 2, pp. 110–116, 2000.

[5] C. R. Raghavendra, S. Basavarajappa, and I. Sogalad, "Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review," *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 48, no. 12, pp. 583–598, 2018, doi: 10.1080/24701556.2019.1567537.

[6] M. Fleischmann, "KINETICS OF ELECTRODEPOSITION WATTS BATHS OF NICKEL FROM," vol. 557, no. 2, 1983.

[7] I. Epelboin, M. Joussellin, and R. Wiart, "Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 119, pp. 61–71, 1981.

[8] L. N. MENDOME, "Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposées sur divers substrats de dépôt : Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques," 2007.

[9] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, vol. 26, pp. 98–100, 1918.

[10] R. T. C. Choo, J. M. Toguri, A. M. El-Sherik, and U. Erb, "Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, pp. 384–403, 1995.

[11] E. Rudnik, L. Burzyńska, and M. Gut, "The effect of Cs+ ions on codeposition of SiC particles with nickel," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 3, p. 575, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.01.025.

[12] E. Gómez, R. Pollina, and E. Vallés, "Nickel electrodeposition on different metallic substrates," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 386, pp. 45–56, 1995.

[13] E. Gómez, R. Pollina, and E. Vallés, "Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 397, no. 1–2, p. 111, 1995.

[14] J. Amblard, M. Froment, and G. Maurin, "Etude radiocristallographique de l'orientation préférentielle des dépôts électrolytiques de nickel.," *Electrodepos. Surf. Treat.*, vol. 2, pp. 205–222, 1974.

[15] N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan, and W. N. Lei, "Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density.," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 123–128, 2003.

[16] C. B. Nielsen, A. Horsewell, and M. J. L. Østergàrd, "On texture formation of nickel electrodeposits," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. 7, pp. 839–845, 1997.

[17] M. Moharana and A. Mallik, "Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis," *Electrochim. Acta*, vol. 98, pp. 1–10, May 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.031.

[18] J. Amblard, M. Froment, and N. Spyrellis, "Origine des textures dans les depots electrolytiques de nickel," *Surf. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 205–234, 1977.

[19] E. A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, and N. Spyrellis, "Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 4, pp. 385–394, 2006.

[20] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, and T. Xu, "Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al2O3 composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 599–605, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.12.008.

Optimisation de la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin de synthèse par la méthodologie de la surface de réponse

Saada Zoungrana[1], Issiaka Sanou[1,2], Moussa Ouedraogo[1,2], Halidou Bamogo[1,2], Younoussa Millogo[1,2].

[1] *Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables (LaCER), Unité de recherche en Physico-Chimie et Technologie des Matériaux (UFR/SEA), Université Nazi BONI, B.P. 1091 Bobo 01, Burkina Faso.*
[2] *Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Matériaux (LC2M), équipe de physico-chimie et de Technologie des matériaux UFR/SEA, Université Joseph KI-ZERBO 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

Résumé : Ce travail est une contribution à la valorisation des matières premières argileuses du Burkina Faso comme pouzzolane dans la construction d'habitat en association avec le ciment. Il s'est porté sur l'optimisation de la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin de synthèse par la méthodologie de la surface de réponse. Pour ce faire, une argile prélevée à Saaba a été caractérisée par diverses méthodes (ICP-AES, DRX, IR, ATD/TG) afin d'être utilisée comme matière première pour la production du métakaolin. Les résultats de la caractérisation ont montré que cette argile est composée de kaolinite (62%), quartz (30%) et la goethite (6%). Ensuite l'activation thermique à 700 °C avec un palier de 2 h et une vitesse de montée de 10 °C/min a permis la transformation de la kaolinite en métakaolinite. La réactivité pouzzolanique du métakaolin obtenu et son indice d'activité ont été déterminés. Il ressort que le métakaolin fixe plus de 90% de chaux à 28 jours avec un indice pouzzolanique supérieur à 75%. Ainsi la conception d'un plan composite centré à deux facteurs X_1 (température de calcination) et X_2 (taux de remplacement du ciment par le métakaolin) avec la résistance à la compression à 28 jours comme réponse a permis d'optimiser la réactivité pouzzolanique. L'analyse des fonctions de désirabilité a montré que, sur le plan écologique et économique, la température de calcination de 650 °C avec un taux de 22% de métakaolin constituent les conditions optimales de valorisation de l'argile de Saaba pour un indice pouzzolanique supérieure à 80%.
Mots clés : Métakaolin ; Indice pouzzolanique ; Optimisation ; Surface de réponse.

Optimization of the pozzolanic reactivity of a synthetic metakaolin using response surface methodology

Abstract: This work is a contribution to the valorization of clayey raw materials of Burkina Faso as pozzolan in the construction of habitat in association with cement. It focused on the optimization of the pozzolanic reactivity of a synthetic metakaolin by the methodology of the response surface. For this purpose, a clay taken from Saaba was characterized by various methods (ICP-AES, XRD, IR, ATD/TG) in order to be used as raw material for the production of metakaolin. The results of the characterization showed that this clay is composed of kaolinite (62%), quartz (30%) and goethite (6%). Then the thermal activation at 700 °C for 2 h with a rate of rise of 10 °C/min allowed the transformation of kaolinite into metakaolinite. The pozzolanic reactivity of the obtained metakaolin and its activity index were determined. It was found that the metakaolin fixes more than 90% of lime at 28 days with a pozzolanic index higher than 75%. Thus, the design of a two-factor centered composite design X_1 (calcination temperature) and X_2 (cement replacement rate by metakaolin) with the compressive strength at 28 days as the response has allowed to optimize the pozzolanic reactivity. The analysis of the desirability functions showed that, from an ecological and economic point of view, the calcination temperature of 650 °C with a rate of 22% of metakaolin constitute the optimal conditions of valorization of the Saaba clay for a pozzolanic index higher than 80%.
Keywords: Metakaolin; Pozzolanic index; Optimization; Response surface.

1. Introduction

Le ciment est un matériau nécessaire pour la réalisation des projets de construction. Malheureusement sa production est polluante et énergétivore. Le clinker, constituant majeur du ciment s'obtient après calcination d'un mélange finement broyé de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) à 1450 °C. Une tonne de ciment produit rejette 0,85 tonne de dioxyde de carbone dans l'atmosphère [1,2]. Également, les produits

cimentaires sont sujets à des problèmes de durabilité et cela est dû aux expansions délétères causées par les réactions alcali-silice, leurs perméabilités aux ions chlorures et les attaques aux sulfates [3]. Au Burkina Faso, à ces défis s'ajoutent les honoraires liés aux importations, aux transports, la cherté de l'énergie ainsi que la pollution due aux poussières. Il est alors nécessaire de trouver des matériaux innovants, surtout écologiques qui peuvent substituer en partie le ciment [1].

Les matériaux pouzzolaniques sont des candidats sérieux. En effet les pouzzolanes sont des matériaux capables de fixer la portlandite des matrices cimentaires en présence d'eau pour donner de nouveaux minéraux liants tels que les silicates et aluminate de calcium hydraté (CSH, CAH) ce qui augmente la durabilité et la résistance des produits formés [3,5]. Les matériaux pouzzolaniques intègrent à la fois les dimensions environnement, accessibilité et durabilité [1,3]. Parmi ces pouzzolanes, le métakaolin a fait l'objet de plusieurs études en vue de sa valorisation comme substituant partiel du ciment dans la construction [1,3,6]. Des auteurs ont monté, en étudiant séparément divers paramètres, que l'activé pouzzolanique du métakaolin dépend de la température de calcination, le palier, la taille des particules, le taux de substitution [1,3,5,6]. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce présent travail dont l'objectif général est d'optimiser suivant la température de calcination et le taux de substitution, l'activité pouzzolanique d'un métakaolin de synthèse par la méthodologie de la surface de réponse.

2. Matière première, méthodes et procédure expérimentale

2.1. Caractérisation de l'argile de Saaba

La matière première utilisée dans l'élaboration du métakaolin est une terre argileuse extraite à Saaba, une commune rurale située à l'Est de la capitale, Ouagadougou. Le site argileux de Saaba a pour coordonnés géographiques 12° 22' 21,7'' N et 1° 26' 30,9'' W.

L'analyse chimique par ICP-AES (tableau 1**)** de l'argile de Saaba montre que la somme des teneurs de SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3, égale 89,38 %, est supérieure à la valeur seuille de 70 % fixée par la norme ASTM C-618 [18] pour les matériaux destinés à usage comme pouzzolane. Ainsi, l'argile de Saaba pourrait avoir des propriétés pouzzolaniques après activation.

Tableau 4 : Composition chimique de l'argile de Saaba

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	P. F	Total
%	59,38	24,64	5,36	0,47	0,08	0,08	0,10	0,04	9,31	99,46

P.F : perte au feu

La composition minéralogique de l'argile a été déterminer en alliant les résultats de l'ICP et DRX et ATG/TG. Le dépouillement du diffractogramme de l'argile Saaba **figure 1 (a)** à l'aide des fiches ASTM a permis d'identifier la kaolinite le quartz et la goethite comme phases cristallines contenues dans cet l'échantillon [14].

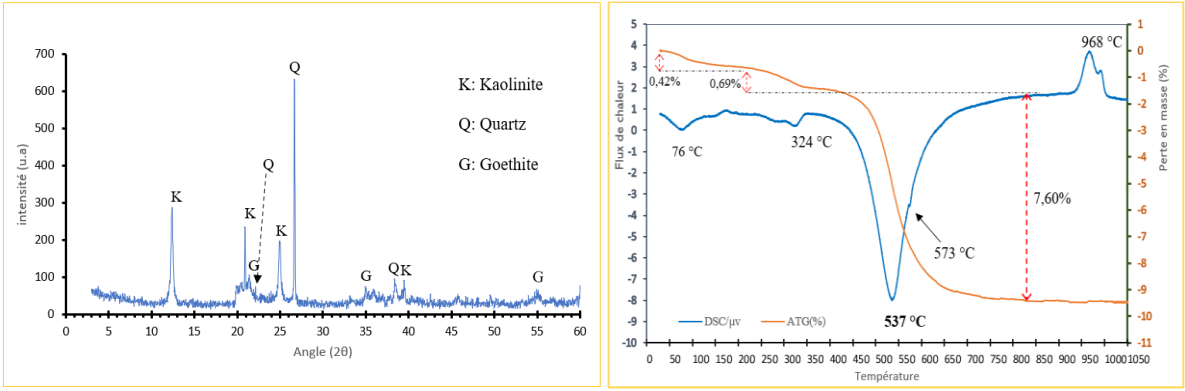


Figure 9: (a) DRX de l'argile de Saaba, (b) thermogramme ATD/TG

Les résultats de la DRX ont été confirmer par l'analyse thermique différentielle (ADT) couplet à l'analyse thermique gravimétrique (ATG) (**figure 1 (b**)). Le phénomène endothermique centré à 537 °C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et sa transformation en métakaolinite suivant l'**équation *1*.**

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4\,\text{(kaolinite)} \rightarrow (Al_2O_3, 2SiO_2)\text{(métakaolinite)} + H_2O \qquad \textbf{Équation 2.}$$

Cette transformation se produit avec une importante perte en masse de 7,60 %. La valeur élevée de la perte de masse serait due à une teneur importante de la kaolinite dans l'échantillon. Ceci est en accord avec la perte au feu qui indique une prédominance en minéraux argileux.

La composition semi quantitative a été déterminé en appliquant de la relation établie par **Yvon et al** [10], ainsi l'argile de Saaba est constituée majoritairement de la kaolinite (62 %) ainsi que des minéraux associés que sont le quartz (30 %) et la goethite (6 %). La kaolinite par un traitement thermique peut être transformé en métakaolinite.

Ainsi, pour synthétiser le métakaolin, l'argileuse a été broyée($\varphi \leq 106$ µm) puis calcinés pendant deux heures (02 h) avec une vitesse de chauffe de 10 °C par minute.

2.2. Activité pouzzolanique

2.2.1. Test de saturation à la chaux

L'activité pouzzolanique d'un échantillon est liée à sa vitesse de fixation de la chaux, la quantité de chaux qu'il peut fixer pour un temps donné et la nature des phases néoformées [4,8].

Le test de saturation à la chaux permet de déterminer la quantité de chaux fixable par une pouzzolane au cours du temps dans les conditions ordinaires. Le mode opératoire consiste à mettre en contact un gramme (1 g) de la pouzzolane (finement broyée) et soixante-quinze millilitres (75 ml) de solution de chaux saturée pendant des échéances de dosage de 1, 3, 7 et 28 jours. La solution saturée de chaux se prépare en dissolvant 2 g de chaux pur dans un litre (1 L) d'eau distillée sous agitation. La détermination de chaux libre dans le mélange se fait par dosage volumétrique à l'aide d'une solution de EDTA disodique 0,03 M avec l'indicateur Patton and Reeders.

La quantité de chaux fixée au cours du temps se détermine par la différence entre la concentration en ion calcium dans la solution saturée et celle déterminée dans le filtrat. Le taux de fixation est, le rapport entre la quantité d'oxyde de calcium fixée par la pouzzolane et celle disponible dans la solution de chaux saturée. Le test de saturation donne également des indications sur la cinétique de réaction pouzzolanique.

2.2.2. Indice pouzzolanique

L'expression de l'indice d'activité, notée « I », est donnée par la **relation 1** suivante [6] :

$$\text{I}\,(\%) = \frac{\text{R}}{\text{R}_{\text{réf}}} \text{x}100 \qquad \textbf{Relation 1}$$

Avec :

- R : est la résistance en compression d'une éprouvette normalisée de mortier de même âge, préparée avec un liant ciment-MK
- Rréf : est la résistance à la compression du mortier avec 100 % de ciment de référence.

Les essais de la flexion et de compression sont effectués conformément à la norme NF EN 196-5 [15] sur des éprouvette 4 x 4 x 16 cm^3 standards formulées suivant la norme NF-P- 15-403 [16].

2.3. Optimisation de la réactivité pouzzolanique

La méthodologie des plans d'expériences permet d'établir un modèle mathématique qui rend compte de la variation des réponses d'un système en fonction des facteurs influents de l'étude. Il existe des plans adaptés pour les exercices d'optimisation que sont les plans pour surface de réponse en occurrence le plan composite centré. Il s'applique bien aux variables continues et permet d'établir un modèle mathématique polynomial. Dans le cas de notre étude le modèle peut s'écrire suivant la **relation 4 [**7**]**.

$$\boldsymbol{Y_{théo} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2} \qquad \textbf{Relation 4}$$

$Y_{théo}$ étant la valeur théorique de la réponse. Les coefficients des composantes de l'équation sont déterminés à l'aide des résultats expérimentaux émanant d'un plan composite centré à cinq niveaux : -1,41 -1 0 +1 +1,41.

3. Résultats et discussions

3.1. Activité pouzzolanique de MK

3.1.1. Test de saturation à la chaux

Ce test permet de suivre la cinétique de la réactivité pouzzolanique. Les résultats obtenus sont illustrés par la **figure 2.**

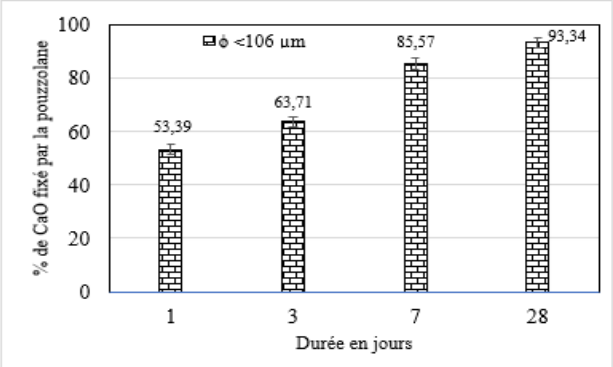


Figure 10: résultats du test de saturation à la chaux

Pour les premières 24 heures le métakaolin a fixé plus de 50 % de chaux. Cela dépasse le taux de fixation des métakaolins commerciaux dont la valeur est d'environ 35 % pour le même temps [4].
Le taux de fixation augmente rapidement entre 1 et 7 jours. Au moins 80 % des molécules de chaux sont fixées à 7 jours de traitement.
A 28 jours le taux de fixation atteint 90 %. Ces performances montrent que l'argile calcinée a une bonne réactivé pouzzolanique. Des résultats semblables ont été atteints par des auteurs au cours des études similaires [4,8]. L'échantillon de notre étude développe des performances voisines des résultats obtenus par Ganon et al [8] bien que contenant moins de kaolinite. L'échantillon référencié TIT étudié par ces auteurs renferme effet, 71 % de kaolinite et 10 % de goethite. Cela pourrait s'expliquer par l'effet conjugué de la température et de la teneur en oxyde de fer car l'échantillon TIT a été activé à 680 °C et renferme 9,75 % de Fe_2O_3.

3.1.2. Indice pouzzolanique.

Les essais de résistance mécanique à la compression à 28 jours réalisés sur les mortiers amandées, ont permis de calculer les indices pouzzolaniques. La **figure 3** présente les résultats obtenus.

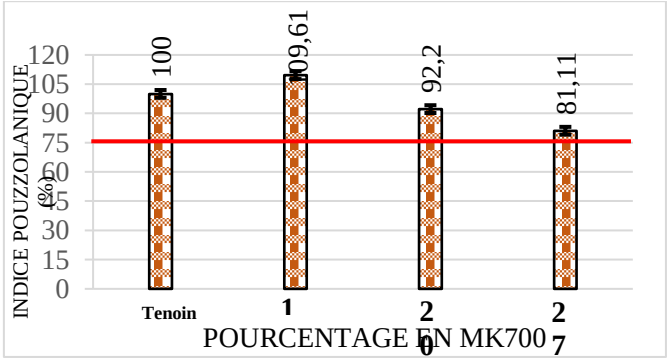


Figure 11: Indice pouzzolanique à 28 jours

Tous les spécimens analysés ont développé un indice d'activité supérieur à 75 %, valeur minimale fixée par la norme ASTM C-618 à 28 jours d'âge [12].

3.2. Optimisation

3.3.1. Présentation des résultats expérimentaux

L'exploitation des programmes du logiciel NEMRODW a permis de conduire l'étude des deux facteurs que sont la température de calcination (X_1) et le taux de substitution en MK (X_2) sur la réactivité pouzzolanique. Les résultats des tests mécaniques des éprouvettes formulées suivant le plan composite centré sont consignés dans le **tableau 2**.

Tableau 5: conception d'expérience et réponses mesurés

	Matrice		Variables		Réponses
Essai n°	Code		Température de calcination (°C)	Taux de substitution (%)	Y : Résistance à la compression à 28 jours (MPa)
1	-1	-1	650,00	15,00	41,93
2	1	-1	750,00	15,00	45,44
3	-1	1	650,00	25,00	34,05
4	1	1	750,00	25,00	35,63
5	-1,41	0	629,50	20,00	38,25
6	1,41	0	770,50	20,00	39,35
7	0	-1,41	700,00	12,95	47,22
8	0	1,41	700,00	27,05	34,94
9	0	0	700,00	20,00	40,33
10	0	0	700,00	20,00	39,72
11	0	0	700,00	20,00	37,97
12	0	0	700,00	20,00	38,58

Le modèle mathématique de la réponse s'écrit : **équation 2.**

$$Y_{théo} = 39{,}152 + 0{,}833\ X_1 - 4{,}389X_2 - 0{,}349\ (X_1)^2 + 0{,}798\ (X_2)^2 - 0{,}482\ (X_1X_2) \qquad \textbf{équation 2}$$

Avec : $R^2 = 0{,}966$. R^2 et R^2_A=0,937 sont acceptables car proche de 1 [11].

Le signe positif d'un coefficient un effet synergique, si non un effet antagoniste sur la résistance à la compression.

3.3.2. Etude du modèle

3.3.2.1. Etude graphique : courbe de contour et surface de réponse.

La relation entre chaque réponse et les variables peut être illustrée par des courbes d'iso-réponse encore appelées courbes de contour qui représentent des lignes de réponse constante dans le plan des deux facteurs. Ces courbes sont utiles pour étudier les effets sur chaque réponse des deux facteurs dans le domaine étudié. La surface de réponse nous aide à visualiser la réaction de la réponse à des modifications des facteurs expérimentaux.

Ces graphes (**figure 4**) montrent que la résistance à la compression à 7 jours augmente avec la température de calcination (X_1) mais diminue avec l'augmentation de la teneur en argile calcinée (X_2) dans le mélange.

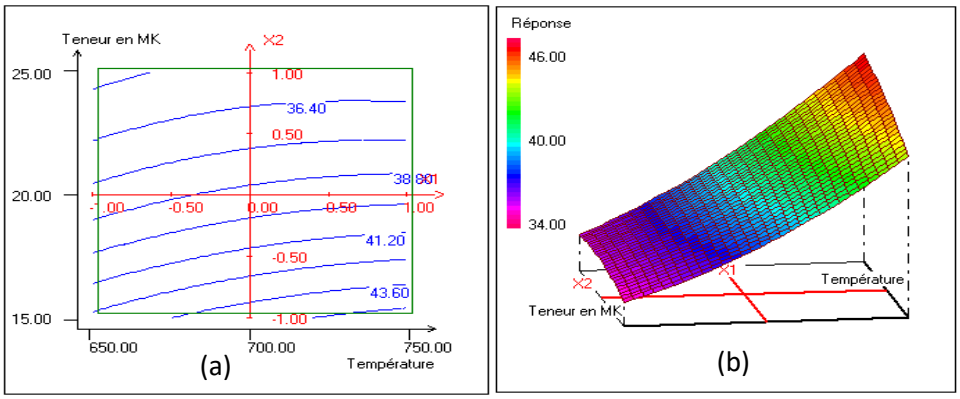


Figure 12: Variation de la réponse dans le plan X_1, X_2 :(a) courbe de contour ; (b) surface de réponse

L'effet de la température sur la résistance mécanique pourrait s'expliquer par le fait que la température est directement responsable de la déshydroxylation et de l'effondrement des phases cristallines de l'argile. L'augmentation de la température entraînerait ainsi une augmentation de la quantité des phases amorphes dans le produit obtenu[9]. Aussi la densité de ces matériaux augmente avec la température. De même, la surface spécifique des matériaux change pendant la calcination [13]. Quant à la diminution de la résistance mécanique avec l'augmentation du taux de substitution, serai du aux quartz (30 %) et à la goéthite (6 %) qui agissent comme diluant[3]. Les lignes de contour (**figure 4 (a)**) montrent également que pour maintenir une valeur de résistance on pourrait augmenter ou diminuer simultanément les deux facteurs X_1 et X_2. Ainsi en augmentant la température de calcination, il est possible d'augmenter la teneur de l'argile calcinée dans le mélange sans variés la tenue mécanique à la compression

3.3.2.2. Etude de la désirabilité : choix de l'optimum

L'objectif dans notre travail n'est pas la combinaison des facteurs qui permettent d'avoir une résistance maximale (le maximum) mais plutôt la formulation qui utilise une argile activée à basse température (moins d'énergie nécessaire à la synthèse) à une teneur optimale (utilise moins de ciment) et qui développe une tenue mécanique acceptable, au moins 80 % comme indice pouzzolanique. La fonction de désirabilité élémentaire de la réponse Y est donnée par la **figure 5 (a).** Les **figures 5 (b,c)** présentent les variations de la fonction de désirabilité de la réponse dans le plan des deux facteurs.

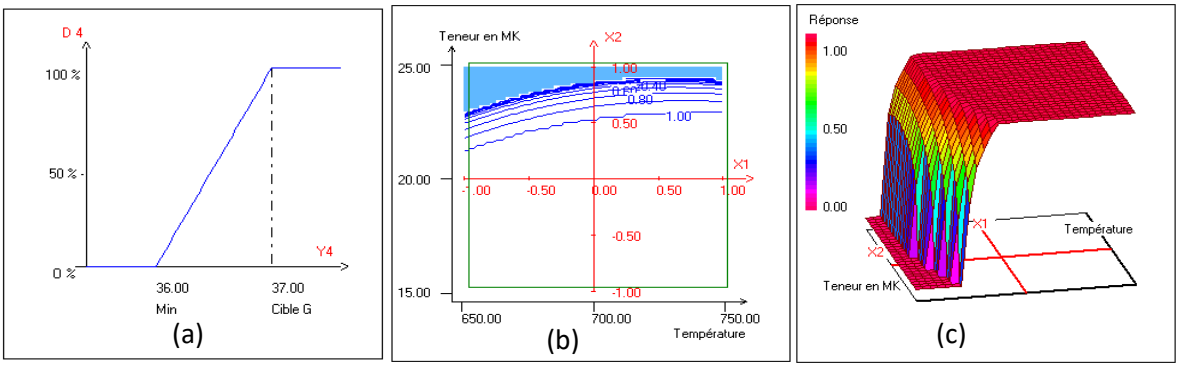


Figure 13 : (a) désirabilité élémentaire de la réponse. Variation de la désirabilité de Y dans le plan : X_1 et X_2 ; (a) : Courbe d'iso réponse, (b) surface de désirabilité

L'analyse des courbes de contour de désirabilité permet de distinguer l'espace du domaine expérimental qui conduit à une réponse souhaitée c'est-à-dire un indice pouzzolanique supérieur à 80 % à 28 jours de cure. Cet espace est le domaine enveloppé par la courbe de contour (ou de la surface de désirabilité) D =1 (**figure 7**). Les caractéristiques de l'optimum choisi, selon notre contexte sont regroupées dans le **tableau 3**.

Tableau 6: caractéristiques de l'optimum

		28 jrs	28 jrs	28 jrs
	≤106µm	**6,79**	**40, 30**	**94 %**
	2 heures			
	650 °C			
	X1= -1			
	22 %			
	X2=0,4			

4. Conclusion

Le présent travail a consisté à optimiser la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin de synthèse obtenu à partir d'une argile du Burkina Faso par la méthodologie de la surface de réponse. A cet effet une matière première argileuse du Burkina Faso a été caractérisée, activée thermiquement afin de produire le métakaolin puis sa réactivité pouzzolanique étudiée et optimisée à l'aide des fonctions de désirabilité. L'argile de Saaba est constituée majoritairement de kaolinite qui est susceptible de produire de la métakaolinite après activation. Après caractérisation, l'argile a été activée thermiquement à 700 °C développe de bonne aptitude pouzzolanique avec plus de 90% de chaux fixée et indice pouzzolanique supérieur à 75% à 28 jours.

L'optimisation a consisté à déterminer les résistances mécaniques des mortiers à 28 jours en maintenant le pallier de 2 h et variant la température de calcination et le taux de substitution. L'analyse des surfaces de réponse et des fonctions de désirabilité a permis de déterminer les conditions optimales de formulation sur le plan économique et écologique. Cette étude a établi qu'il est possible de substituer une partie du ciment (22 %) par la pouzzolane active abstenue par calcination à 650 °C avec 2 h de palier d'une argile du BURKINA Faso. Néanmoins certains aspects nécessitent d'être étudier, notamment la durabilité des mortiers améliorés.

Références bibliographiques

[1] Seynou, M. *et al*. Production and Characterization of Pozzolan with Raw Clay from Burkina Faso. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 04, 195–209 (2016).

[2] Millogo, Y. Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques: application au génie civil (bâtiment et route). *Univ. Ouagadougou Th Doct Chim. Minérale* 142, (2008).

[3] Chakchouk, A., Trifi, L., Samet, B. & Bouaziz, S. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Constr. Build. Mater.* 23, 1365–1373 (2009).

[4] Sanou I. :« Influence du mélange ciment-pouzzolane sur quelques propriétés physiques et mécaniques des adobes » ; thèse de Doctorat de l'Université Ouaga I Pr Joseph KI-ZERBO (2017)

[5] Salhi, K. Performance des mortiers et bétons a base des ciments contenant du metakaolin algerien. (université mohamed khider–biskra, 2021).

[6] Bouamrane, A., ELOuazzani, D. C., Barna, L. T. & Mansouri, K. Valorization of paper mill sludge as a partial replacement of Portland cement in mortar: the impact of incineration conditions on the strength of mortars. 10 (2014).

[7] Tinsson W. La notion de plan d'expérience. In: Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010 [cité 28 juin 2022]. p. 3-37. (Mathématiques et Applications; vol. 67). Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-11472-4_1.

[8] Ganon F, Yameogo A, Sorgho B, Zerbo L, Seynou M, Millogo Y, et al. preparation of pozzolan with a raw clay material from burkina faso. 2015;

[9] Shi C. An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. Can. J. Civ. Eng. 28 : 778–786 (2001) DOI: 10.1139/cjce-28-5-778

[10] J. Yvon, P. Garin, J. Delon, J. Cases, Valorisation des argiles kaolinitiques des Charentes dans le caoutchouc naturel, Bull Minér. 105 (1982) 431–7.

[11] Nair AT, Makwana AR, Ahammed MM. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. Water Sci Technol. 1 févr 2014;69(3):464-78.

[12] Norme, ASTM Standard, C 618 Standard Specification for coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, PA : Annual Book of ASTM standards, ASTM International (2008).

[13] Logiciel Nemrod (”Génération de matrices d’expérience en fonction des objectifs et traitement des réponses expérimentales”, Version 2000, Didier Mathieu, Jean Nony et Roger Phan-Than-Luu, LPRAI, Marseille, France) : http://www.nemrodw.com/

[14] ASTM (American Society for Testing and Materials): Standard ASTM C618-99 (Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete), 1999;

[15] AFNOR (Association Française de Normalisation): *Norme NF EN 196-5(Méthodes d'essais des ciments – Partie 5 : Essai de pouzzolanicité des ciments pouzzolaniques)*, 1987.

[16] NF P15-403 : "Sable normal et mortier normal" AFNOR-Paris (1996).

Etude des propriétés physiques et chimiques d'un bioplastique renforcé à la fibre de coco et/ou au métakaolin

Méité Namory[1*], Kouakou Lébé Prisca Marie - Sandrine[1], Kouassi Séka Simplice[2], Sanou Ali[3], Kouamé Niamien Alfred[1], Cissé Gaoussou[1], Sande Loua Sidibe Simplice[2], Konan Koffi Léon[1]

[1]*Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB), UFR SSMT, Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2]*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*

Résumé : L'utilisation croissante des matières plastiques issues de la pétrochimie s'accompagne de répercussions environnementales car la grande majorité de ces déchets plastiques n'est pas biodégradable. Par ailleurs, l'incinération de ces déchets est très polluante. En effet, ils libèrent des quantités importantes de dioxyde de carbone et d'autres gaz toxiques nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Il est donc nécessaire de développer des biopolymères biodégradables comme alternative aux polymères synthétiques. Dans ce contexte, compte tenu des propriétés de l'amidon, des matériaux argileux et des fibres de coco, la présente étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation physico-chimiques des films plastiques à base d'amidon de manioc renforcés au métakaolin et/ou à la fibre de coco. Les différents tests (test thermique, test d'absorption de l'humidité relative, test de dégradation, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge) ont mis en évidence une amélioration du comportement des bioplastiques renforcés. Toutefois, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les bioplastiques renforcés au métakaolin avec fibre de coco. Pour compléter cette étude, des tests tels que la résistance mécanique, le comportement en milieu acide et en milieu alcalin seront réalisés.
Mots clés : bioplastique, amidon de manioc, métakaolin, fibre de coco

Abstract:
The increasing use of plastic materials from petrochemicals has environmental repercussions because the vast majority of this plastic waste is not biodegradable. Moreover, the incineration of this waste is very polluting. This is because they release significant amounts of carbon dioxide and other toxic gases that are harmful to the environment and human health. It is therefore necessary to develop biodegradable biopolymers as an alternative to synthetic polymers. In this context, taking into account the properties of starch, clay materials and coconut fibers, the present study aims at the development and the physico-chemical characterization of plastic films based on cassava starch reinforced with metakaolin and/or coconut fiber. The various tests (thermal test, relative humidity absorption test, degradation test, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy) have shown an improvement in the behavior of reinforced bioplastics. However, the best results were obtained with bioplastics reinforced with metakaolin with coconut fiber. To complete this study, tests such as mechanical resistance, behavior in an acid medium and in an alkaline medium will be carried out.
Keywords: bioplastic, cassava starch, metakaolin, coconut fiber

1. Introduction

L'épuisement des ressources fossiles dont la conséquence est l'augmentation sans cesse croissante du prix du pétrole, la diminution drastique du nombre de décharges, le problème de pollution causée par les matériaux plastiques non-biodégradables à base de pétrole ou les matériaux composites et l'émission de gaz à effet de serre sont des préoccupations d'environnement et de développement durable qui ont suscité un intérêt croissant pour l'élaboration d'emballage avec des matériaux biodégradables **(Belibi, 2013).**

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement, en particulier pour les applications de matériaux d'emballage et de matériaux jetables (**Mutungi et *al.*, 2011**). Les principaux inconvénients des matériaux amylacés par rapport aux matériaux à base de polymères issus du pétrole, sont leur caractère hydrophile et leurs mauvaises propriétés mécaniques qui conduisent à une faible stabilité **(Belibi, 2013**). Pour dépasser ces limites liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont souvent renforcés pour combler les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. Les renforts les plus utilisés sont soit d'origine naturelle ou des minéraux (silice,

argiles.) etc (**Bouzidi,2017**). Les argiles de type kaolinitique, bien qu'abondamment disponibles en Côte d'Ivoire, restent très peu utilisées (**Sei et *al.*, 2004 ; Konan et *al.*, 2006**). En effet, les liaisons hydrogène interfeuillets et la faible charge permanente des feuillets leurs confèrent un caractère non expansible qui rend leur dispersion difficile dans la matrice polymérique (**Murray, 2000**). Pour obtenir une kaolinite moins cohésive, on procède par un traitement chimique avec le dimethylsulfoxide (DMSO) (**Mbey et *al.*, 2012**). Une autre voie pour la déstructuration de l'édifice cristallin de la kaolinite est la libération des groupements hydroxyles par traitement thermique (**Konan et *al.*, 2012**). La maitrise de l'utilisation des argiles kaolinitiques dans les films plastiques à base d'amidon de manioc nécessite la bonne connaissance des interactions physico-chimiques impliquées.

Dans le but de valoriser les argiles et les fibres végétales de Côte d'Ivoire, le présent travail vise à élaborer des films bioplastiques à base d'amidon, renforcés avec la fibre de coco et /ou du métakaolin en vue d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matières premières

L'amidon utilisé pour ce travail est l'amidon d'une variété de manioc appelé Bonoua qu'on retrouve sur toute l'étendue de la Côte d'Ivoire. Les tubercules sont lavés, épluchés puis lavés à nouveau avant d'être broyés. Après broyage, la pâte est mélangée à de l'eau et l'ensemble est essoré. Après décantation du jus d'essorage, l'amidon de manioc est récupéré puis séché à l'étuve à 52 °C durant 2 heures. L'amidon obtenu est placé dans un dessiccateur.

L'argile utilisée dans cette étude a été prélevée à Yaou (Département d'Aboisso) dans le Sud-Est de la Côte d'Ivoire (**Méité, 2019**). Le traitement thermique de l'argile a été réalisé à 700 °C pendant 1 heure à l'aide d'un four Eurotherm avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min (**Konan, et *al.*, 2010**). L'argile non traité est noté K et celle traitée est notée K_T.

La charge végétale utilisée dans ce présent travail est la fibre de coco brune traitée, récupérée dans la région du Sud de la Côte d'Ivoire. La fibre brune extraite des noix de coco mûre est lavée à l'eau froide afin d'éliminer les impuretés puis sécher pendant 3 jours. Les fibres sont ensuite immergées dans la solution de NaOH (0,1 M) pendant 24 heures et lavées plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les restes de NaOH à la surface des fibres. Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution d'eau distillée à 20% d'acide sulfurique durant 10 minutes et on lave avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. Ensuite les fibres sont séchées dans l'étuve à 52,5 °C pendant 24 heures. Puis, elles sont broyées. Enfin, elles sont tamisées par deux tamis de mailles différentes et obtient une fine poudre.

2.2. Préparation de films bioplastiques à base d'amidon / sans et avec charge (fibre de coco et ou métakaolin)

Nous avons d'abord préparé un film bioplastique sans charge selon les étapes suivantes. On a pesé 2,5 g de l'amidon qui sont dispersés dans 20 ml d'eau distillée. Ensuite nous ajoutons 2 ml de solution de glycérol sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Et pour assurer une bonne dissociation de l'amidon dans le mélange on a ajouté 3 ml d'HCl (0,1 mol/l). Le mélange obtenu a été chauffé à une température de 150 °C pendant 15 minutes à l'aide d'une plaque chauffante (figure 1).

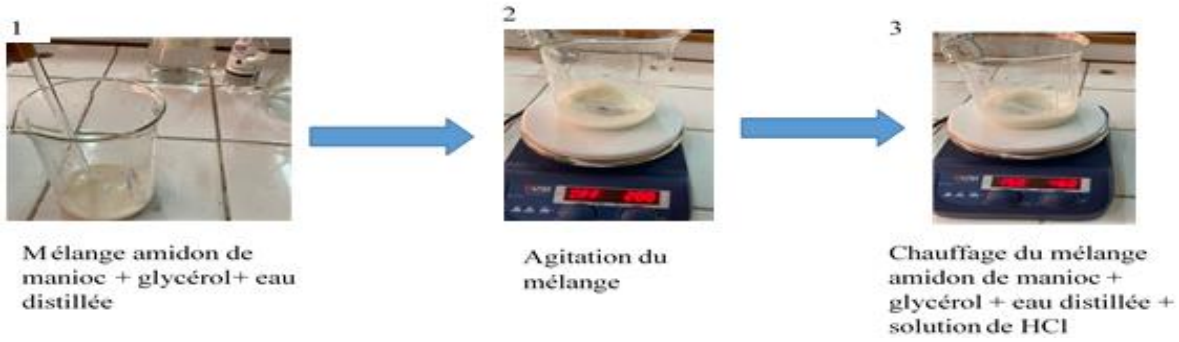


Figure 1. Protocole expérimental de la préparation des échantillons.

Après environ 15 minutes, 1 ml d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 mol/L) est ajouté au mélange pour réduire sa viscosité. Enfin le mélange est coulé puis étalé dans une boîte de pétrie (**figure 2**).



Figure 2. Film bioplastique sans charge naturelle après séchage

Les films sont placés dans l'étuve pendant 2 heures à 100 °C pour séchage. L'élaboration des différents composites a été réalisée de la même manière que celle de la matrice amidon thermoplastique (**Méité, 2019**). Dans ce travail le bioplastique non renforcé est noté BP, bioplastique renforcé au métakaolin, au fibre de coco et celui renforcé à la fois au métakaolin et à la fibre de coco sont notés respectivement BPK_T, BPF et BPK_TF (**figure 3**).

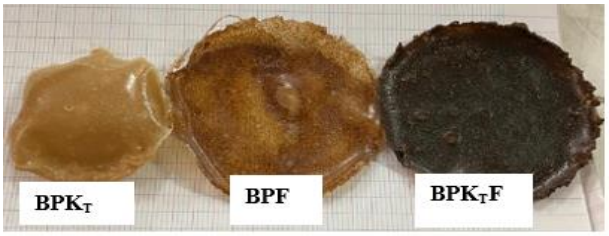


Figure 3. Bioplastique à base d'amidon/charge naturelle (métakaolin et ou fibre de coco)

2.3. Techniques de caractérisation

Toutes les caractérisations ont été réalisées sur un échantillon de métakaolin et de fibre végétale séché, broyé et tamisé à 100 µm. Les spectres Infrarouge ont été réalisés en réflexion diffuse, à l'aide d'un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum 1000 ; la résolution spectrale était de 4,0 cm^{-1}. Le microscope électronique à balayage (MEB) type « Cambridge Stereoscan 260 Instruments » a été utilisé pour observer la morphologie des particules de l'argile. L'analyse chimique qualitative et quantitative a été réalisée par la méthode ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, Iris instrument from Thermo Jarrell).

La stabilité thermique des films plastiques a été déterminée à différentes températures à l'aide d'un four Eurotherm. Les films plastiques sont déposés sur des supports métalliques et introduits dans le four. Les températures de 90 °C, 120 °C, 150 °C et 200 °C ont été retenues pour évaluer la stabilité thermique. Les échantillons sont photographiés après 1 heure de chauffe à chaque température.

Nous avons adopté la méthode de Suyatma pour le test d'absorption d'humidité (**Suyatma et *al.*, 2005**). L'absorption de l'humidité des échantillons a été calculée comme suit :

$$Absorption\ de\ l'humidité\ (\%) = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100$$

Où m_f et m_i sont respectivement la masse des échantillons après un temps t (heures) à 75% HR et la masse initiale des échantillons (**Muzzarelli R. et Chitin P., 1996**).

L'étude de la biodégradabilité a été réalisée en faisant des expériences avec les différents films mis dans différents milieux afin d'observer leur dégradation en suivant l'évolution de leur perte de masse.

Dans le but de confirmer le caractère biodégradable des films plastiques élaborés, les échantillons dans un premier temps ont été mis en terre, arrosés tous les deux jours avec de l'eau pour assurer un taux d'humidité assez élevé. Ils ont été photographiés chaque deux jours après la mise sous terre pendant deux semaines pour évaluer sa biodégradabilité (dégradation des échantillons).

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse chimique

La composition chimique des films plastiques exprimée sous forme d'oxydes est donnée dans le **Tableau 1**. L'oxyde de silicium est l'oxyde majoritaire dans tous les films composites (16,92 – 24,40%). La présence de la silice peut être un atout dans la résistance thermique et mécanique

des composites. La teneur en oxyde d'aluminium (Al_2O_3) varie de 07,260 à 10,06%. Pour les échantillons renforcés au métakaolin et à la fibre de coco (BPK_TF), une augmentation de la teneur en Al_2O_3 est observée. Les échantillons BPK_T et BPK_TF sont relativement riches en Fe_2O_3 et SO_3 avec des taux respectifs de (2,048% et 6,669%) et (2,111% et 3,23%). Cela se justifie par la présence de la matière argileuse (aluminosilicate). La teneur en oxyde de potassium (K_2O) diminue de 6,968 à 4,731% dans les films BPK_T et BPF. Cette diminution de la teneur en potassium dans le BPK_T pourrait s'expliquer par son absorption par le métakaolin. Cela suggère que le métakaolin est mieux dispersé dans la structure des films plastiques. Des auteurs ont montré que l'adsorption des ions potassium par le métakaolin génère une structure amorphe des polymères (**Zhang et al., 2016**).

Tableau 1. Composition chimique de BP, BPK_T, BPF et BPK_TF (% massique d'oxyde)

Composition chimique (%)	BP	BPK_T	BPF	BPK_TF
Na_2O	29,41	38,17	32,99	21,57
MgO	24,95	23,23	37,44	5,109
Al_2O_3	7,260	7,172	7,582	10,06
SiO_2	16,92	11,26	11,44	24,40
P_2O_5	3,573	2,214	3,333	2,134
SO_3	–	2,116	–	3,223
Cl	3,656	2,746	2,497	5,611
K_2O	6,968	4,389	4,731	9,090
CaO	5,383	2,673	–	5,977
TiO_2	1,877	2,487	–	6,149
V_2O_5	–	1,504	–	
Fe_2O_3	–	2,048	–	6,669
Total	100	100	100	100

3.2. Propriétés microstructurales

3.2.1. Spectroscopies infrarouges de l'amidon et des argiles

Le spectre infrarouge de l'amidon (**figure 4**) révèle plusieurs bandes d'absorption et de vibration. La bande d'absorption large et intense observée à 3291 cm^{-1} est généralement attribuée aux vibrations de déformation des groupements O-H en présence de liaison hydrogène (**Prabhu et Rao, 2012**). Le spectre présente une bande à 2922 cm^{-1} avec un épaulement correspondant aux vibrations caractéristiques des groupements C-H (**Koffi et al., 2015**). La bande de faible intensité qui apparait à 1647 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison de H_2O adsorbée. Dans le domaine 400 cm^{-1} – 1600 cm^{-1}, le spectre IR de l'amidon est caractérisé par les bandes de vibration à 1400 cm^{-1} ; 1350 cm^{-1}; et 1219 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation C-OH dues aux groupements alcooliques O-H et aux liaisons C-C. Les bandes de vibration à 1149 cm^{-1} ; 1079 cm^{-1} ; 1019 cm^{-1} ; 918cm^{-1} et à 749 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements C-O-C, C-O et C-H.

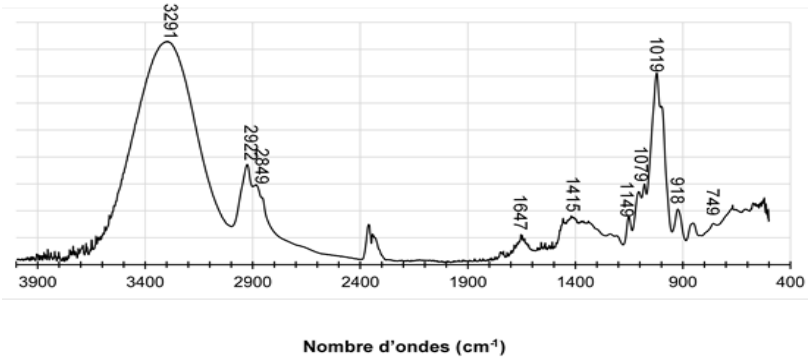


Figure 4. Spectre infrarouge de l'amidon

Dans le domaine 3000 – 4000 cm^{-1}, le spectre du kaolin brut (figure 5) présente des bandes à 3693 cm^{-1} ; 3648 cm^{-1} et 3622 cm^{-1} dues aux vibrations d'élongation des hydroxyles (**Madejova, 2003 ;**

Konan et *al.*, 2010). Aucune de ces bandes caractéristiques des groupements hydroxyles n'est observée sur le spectre du kaolin traité thermiquement. Cela montre qu'après un traitement à 700°C pendant 1 heure, le kaolin est déshydroxylé. Dans le domaine 600 – 1800 cm^{-1}, le spectre du kaolin brut met en évidence les bandes d'absorption à 1017 cm^{-1} (Si–O), 999 cm^{-1} (Si–O–Si), 907 cm^{-1} (Al-O-H) et 772 cm^{-1}. Le traitement thermique à 700 °C favorise la libération des groupements O-H. Ces changements structuraux dans la kaolinite suite à la montée en température influencent considérablement sa réactivité.

3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) des films plastiques

La microstructure des films plastiques BP, BPF, BPK_T et BPK_TF est représentée à la figure 6. L'image MEB du BP présente très peu de granule par contre l'image du BPF semble lisse et uniforme sans granulés d'amidon exposés. Ce résultat indique qu'il y a une meilleure adhésion des fibres de coco à la matrice d'amidon. Les images MEB du BPK_T et BPK_TF sont quasi-similaires et présentent des granules très peu visibles. L'ajout du métakaolin dans la matrice amidon n'empêche pas les granules d'amidon de s'hydrater et de solubiliser. Cela se traduit par une bonne dispersion du mélange malgré l'ajout du métakaolin. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Mbey et al. (2012**).

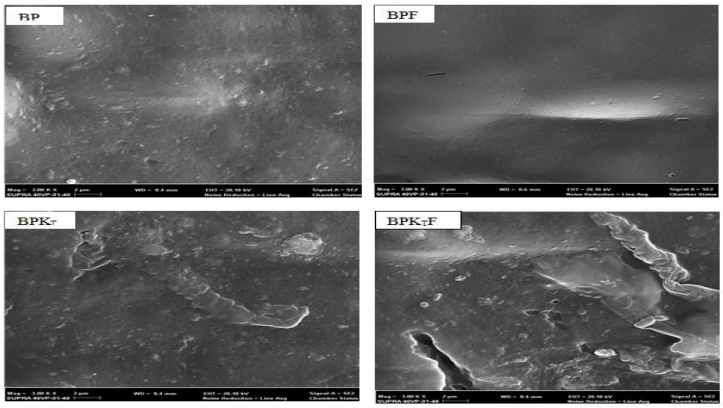


Figure 6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des films plastiques

3.3. Evaluation des propriétés physico-chimiques des bioplastiques élaborés

3.3.1. Propriété thermique

Les images de la **figure 7** révèlent des modifications morphologiques importantes. Pour un traitement thermique à 90 °C, un ramollissement est observé pour tous les films plastiques. A 120 °C, les films plastiques sont fortement déshydratés suivi d'un changement de coloration. A 150 °C, tous les films plastiques sont partiellement carbonisés à l'exception du film plastique BPK_T. L'argile constitue une barrière à la diffusion de la chaleur. A 200 °C, une carbonisation partielle est observée quel que soit le film plastique. Cette étape correspond à la température de dégradation thermique du matériau. Ce résultat est généralement conforme au processus de décomposition thermique pour la plupart des films plastiques à base d'amidon de céréales (**Garcia et *al.*, 2009**).

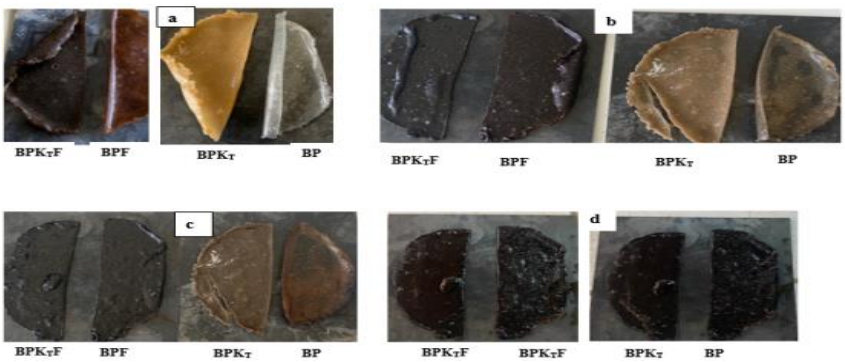


Figure 7. Morphologie des films plastiques à différentes températures : (**a**) 90°C, (**b**) 120°C, (**c**) 150°C, (**d**) 200°C

3.3.2. Propriété hydrique : absorption de l'humidité relative

Le **tableau 2** présente les capacités des films bioplastiques à absorber l'humidité. Les valeurs du taux d'humidité absorbée par les différents films varient. L'incorporation de renfort dans la matrice a induit une diminution du taux de l'humidité absorbée dans les films correspondants par rapport au film de contrôle (BP). Le film plastique BPF absorbe légèrement un peu plus d'eau que BPK_T et BPK_TF. Cette absorption serait due à la présence de groupement hydroxyles qui fixent les molécules d'eau plus facilement. Alors que dans les films plastiques BPK_T et BPK_TF, les interactions fortes entre les plaquettes de métakaolinite et les macromolécules ralentissent le phénomène d'absorption. Cependant la présence de fibre végétale dans le film BPK_TF fait qu'il absorbe moins d'eau que BPK_T.

Tableau 2. Résultat du test d'absorption d'humidité

Films bioplastiques	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Augmentation de la masse (g)	% humidité absorbée
BP	1,5690	1,8878	0,3188	20,32
BPF	1,6341	1,9308	0,2967	18,16
BPk_T	1,6800	1,97114	0,29114	17,33
BPK_TF	1,7029	1,9728	0,2699	15,85

3.3.3. Biodégradabilité des films bioplastiques

Les évolutions de la dégradation de chaque film enfoui sous terre selon une durée déterminée est présentée à la **figure 8**. Les bioplastiques sont intacts au début du test (figure 8 - 1). Les films plastiques changent de coloration et se ramollissent au bout de deux jours (figure 8 - 2). Après une semaine on relève l'apparition de nombreuses tâches sur les différents films mais en plus en grande quantité sur BPF (figure 8 - 3). Au cours de la deuxième semaine les tâches se prolifèrent au niveau de BPF, BPK_T, et BPK_TF (figure 8 - 4). Nous remarquons la fragmentation des films plastiques et la digestion de microparticules par les microorganismes. Ces tâches sont caractéristiques de moisissures avec des pigments noirâtres (**Nguyen, 2007**). Ces résultats dénotent l'influence de l'environnement sur la nature de l'activité des microorganismes. La présence de l'argile et fibre de coco dans les bioplastiques favorise donc la croissance des microorganismes responsables de la dégradation.

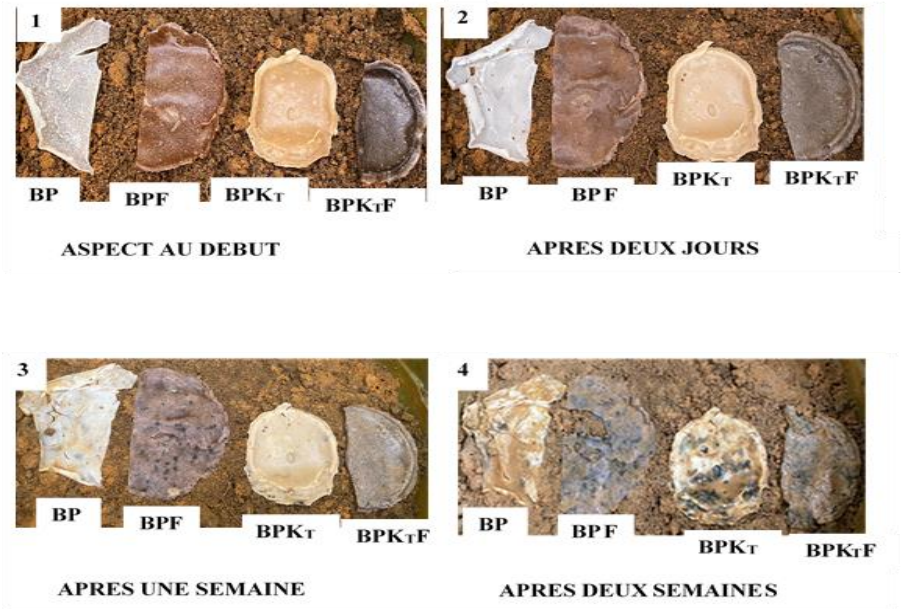


Figure 8. Dégradabilité des films plastiques dans le sol

4. Conclusion

La présente étude est une contribution à la recherche de solution à la problématique liée à la pollution plastique en proposant des matériaux plastiques biodégradables issus de ressources renouvelables. L'objectif principal de ce travail était d'élaborer et d'évaluer les propriétés physico-chimiques des films plastiques à base d'amidon de manioc renforcés au métakaolin et ou fibre de coco. Les différents résultats obtenus permettent de conclure une amélioration du comportement thermique des bioplastiques renforcés. De plus, l'ajout de renfort aux bioplastiques entraine une diminution du taux d'humidité relative. Par ailleurs, les films plastiques sont tous biodégradables sous terre avec une dégradation plus rapide des bioplastiques renforcés. En outre, la caractérisation des films plastiques par la microscopie électronique à balaye montre une bonne dispersion des renforts dans la matrice d'amidon. En perspective, nous étudierons des essais de vieillissement naturel et accéléré afin d'étudier le comportement des composites (mécanique, thermique, structural) et d'évaluer le temps effectif de leur utilisation (durée de vie).

Références

Belibi Pierre C., (2013) : Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles. Thèse de doctorat de l'Université de Haute-Alsace, France.

Bouzidi L., Chanoune S., (2017) : Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable, mémoire de master, Université Abderahmen Mira – Bejaia, Algérie.

García N.L., Famá L., Dufresne A., Aranguren M., Goyanes S., (2009): A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. Food Res. Int; **42**(8):976– 982.

Konan K. L., Peyratout C., Smith A., Bonnet J.-P., Rossignol S., Oyetola S., (2012): Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. Journal of Colloid and Interface Science, **339**: 103-109.

Konan L. K., Soro J., Andji J. Y.Y., Oyetola S., Kra G., (2010): Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente. J. Soc. Ouest-Afr. Chim., **030**: 29-39.

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'Azaguié-Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques. J. Soc. Ouest – Afr. Chim., **021**: 35-43.

Koffi A. A., Muralidharam S., Trokourey A., (2015): Mussaenda erythrophylla leaves as effective green corrosion inhibitor of carbon steel. Chemical Science Review Letters, 4(16): 1188-1198.

Mutungi, C., Onyango, C., Doert, T., Paasch, S., Thiele, S., Machill, S., Jaros, D. and Rohm, H. (2011) : Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion. Food Hydrocolloids, **25**(3), 477–485.

Madejová J., (2003): FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational spectroscopy, **31**: 1-10.

Mbey J. A., Hoppe S., Thomas F., (2012): Cassava-starch kaolinite composite Film. Effect of clay content and clay modification on film properties. Carbohydrate polymères, **88**(1): 213-222.

Méité N., (2019) : Contribution à l'élaboration et à la caractérisation physico-chimique de bioplastiques à base d'amidon de manioc renforcés à l'argile kaolinite. Thèse de doctorat de l'université Félix Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire.

Murray H. H., (2000) : Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, **17**: 207-221

Muzzarelli R.A.A , Chitin P. (1996) : Pergamon Press. Oxford : s.n., 1996. p. 88.

Nguyen M. T., (2007) : Identification des espèces de moisissures, potentiellement productrices de mycotoxines dans le riz commercialise dans cinq provinces de la région centrale du Vietnam -étude des conditions pouvant réduire la production des mycotoxines, thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, France.

Prabhu D., Rao P., (2012): Coriandrum sativum L.-A novel green inhibitor for the corrosion of aluminium in HCl solution. Corros. Sci., 64: 253-262.

Sei J., Touré A. A., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H., Staunton S., Jumas J. C., Womes M., (2004): Characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast (West Africa). Applied Clay Science, **27**: 235-239.

Suyatma, N. E., Tighzert, L., Copinet, A., Coma V., (2005) : Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. Journal of Agricultural and Food Chemistry. pp. 3950-3957.

Zhang Z. H., Zhu H. J., Zhou C. H., Wang H., (2016): Geopolymer from kaolin in China: An overview. Applied Clay Science, 119: 31-41.

Effets du polyéthylène haute densité sur les propriétés mécaniques et thermiques du béton

Dodo KAYENTAO[1], Moussa TAMBOURA[1], Antoine Padou DIARRA[1], Mah Fatoumata TRAORE[1], Adama COULIBALY[2], Aboubacar Sidiki TOURE[1], Mohamed L.O DIAWARA [1], Kélétigui DAOU[3]

[1]Faculté des Sciences et Techniques- Université des Sciences des Techniques et des Technologies de Bamako (Mali).
[2]Centre National de Recherche et d'Expérimentation en Bâtiments et Travaux Publics (CNREX-BTP) (Mali).
[3]Ecole nationale d'ingénieurs Abderhamane Baba TOURE (ENI-ABT).

Résumé
La valorisation des déchets plastiques comme agrégat dans le béton est un atout majeur pour réduire leur impact environnemental. Les effets de l'incorporation des copeaux des déchets de bouteilles en polyéthylène haute densité (HDPE) dans le béton sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques ont été évalués. Des échantillons de bétons modifiés avec HDPE (3, 7, 10, 15 % en volume) par la méthode de Dreux Gorisse ont été conçus à partir du ratio eau/ciment (0,50). Les propriétés mécaniques ont été déterminées à l'aide des presses Controlab et la conductivité a été déterminée à l'aide de la cellule de mesure EI700. Ces bétons modifiés ont montré une diminution continue de la masse volumique sèche (de 1,49 à 2,44%) avec le taux de remplacement en HDPE. La même tendance est observée sur les propriétés mécaniques et la conductivité thermique mais les résultats de la résistance à la compression se situent entre 17 et 30 MPa. Cependant, l'affaissement augmente avec le pourcentage de remplacement. Au regard des résultats, l'incorporation de HDPE dans le béton contribue à une bonne ouvrabilité, à l'allégement et apporte un certain confort thermique dans les structures en bétons. D'autres formes de plastiques peuvent être utilisées pour une étude complète.
Mots clés : Béton modifié, déchets plastiques, conductivité thermique.

Abstract
The valorization of plastic waste as an aggregate in concrete is a major asset in reducing their environmental impact. The effects of incorporating high-density polyethylene (HDPE) bottle waste chips into concrete on physical-mechanical and thermal properties were evaluated. Samples of HDPE-modified concrete (3, 7, 10, 15% by volume) were designed using the Dreux Gorisse method from the water/cement ratio (0.50). The mechanical properties were determined using Controlab presses, and conductivity was determined using the EI700 measurement cell. These modified concretes showed a continuous decrease in dry bulk density (from 1.49 to 2.44%) with the HDPE replacement rate. The same trend was observed in mechanical properties and thermal conductivity, but the compressive strength results ranged from 17 to 30 MPa. However, slump increased with the replacement percentage. Based on the results, the incorporation of HDPE in concrete contributes to good workability, lightening, and provides a certain level of thermal comfort in concrete structures. Other forms of plastics can be used for a more complete study.
Keywords: Modified concrete, plastic waste, thermal conductivity.

1. Introduction

Depuis le XXe siècle, les plastiques sont de plus en plus utilisés dans une large gamme de produits en raison de leurs propriétés favorables, notamment la faible densité, le rapport résistance/poids élevé, la grande durabilité, la facilité de conception et de fabrication des produits finis et leur faible coût [1].
Le béton étant l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde, l'utilisation des déchets plastiques en substitution de ses composants, notamment les granulats grossiers et fins, est devenue une opportunité [2].
Les matériaux à base de mélanges béton-polymère sont relativement nouveaux dans le domaine de la construction et ont une grande importance car ils possèdent un faible impact environnemental [3–6]. Le plastique est l'un de ces déchets potentiels et il existe trois façons possibles de l'inclure dans le béton et dans le mortier [2]. Le premier est sous forme de résine, pour produire des bétons et mortiers polymères après dépolymérisation [7]. Le deuxième sert de liant, après avoir été fondu avec du sable et de l'argile. Le troisième est sous forme de particules, de fibres, de copeaux ou de granulés, en remplacement des granulats fins ou grossiers. La troisième forme a été utilisée par saikia et *al* pour déterminer le comportement de résistance du béton contenant trois types d'agrégats plastiques de PET [8]. Plusieurs auteurs ont déjà publié des avis sur cette utilisation des plastiques dans le béton [9]. La plupart ont confirmé que leurs utilisations dans la formulation du béton est du à certaines de ses propriétés telles que la faible densité apparente, la faible densité spécifiques et la très faible absorption d'eau. Ces différentes propriétés ont été évaluées dans la majorité des études rapportées [10–14]. Siddique et *al* ont donné une revue sur l'utilisation des plastique recyclés dans le béton portant sur l'analyse des propriétés physiques et mécaniques (la densité apparente, la teneur en air, l'affaissement, la résistance à la compression, la résistance à la traction par fendage etc.) des bétons modifiés [15].

D'autres études ont porté sur les ratios eaux/liants et sur la quantité du polymère dans le mélange. Dans ce cadre, Akçaözoğlu et *al* [16] ont dressé une revue de l'utilisation de déchets de bouteilles PET broyés en qualité de granulat dans le béton léger. Les échantillons constitués uniquement d'agrégats de PET et ceux constitués d'un mélange de PET et de sable avec un ratio Eau/Ciment (E/C) de 0,45 ont été comparés au béton de référence. Les tests effectués ont montré que les échantillons peuvent être classés dans la catégorie des bétons légers structurels en termes de poids unitaire et de propriétés de résistance. Les travaux cités prouvent que les propriétés optimales des mélanges de bétons modifiés aux agrégats plastiques dépendraient du ratio eau /liant. Mais ces travaux ne précisent ni le ratio exact, ni la quantité de polymères pour ces ratios correspondants aux propriétés optimales pour une utilisation courante de ces bétons. Ainsi, l'objectif général dans cette étude est d'évaluer l'effet du polyéthylène haute densité sur les propriétés mécaniques et thermiques du béton.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

Le ciment Portland CEM II B-M 32.5 R illustré à la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** provenant de l'usine de Cimaf Mali a été utilisé. Ce ciment à une densité de 3,1g/cm^3 et d'une résistance à la compression de 37 MPa au28 jours. La composition chimique et minéralogique du ciment sont données dans le **Tableau 1.** Un gravillon concassé de dimension 5/15 de la carrière de Mountougoula a été utilisé en qualité d'agrégats grossiers. Le sable de fleuve Niger de Kalaban-Coro de dimension 0/2,5 a été utilisé comme agrégats fins naturels. Les déchets de HDPE ont été collectés dans la décharge de Badalabougou. Ils ont été triés, lavés, troués pour augmenter la rugosité puis découpés en copeaux illustré à la **Figure 2**





Figure 14. Le Ciment CEM II 32.5 R. **Figure 2.** Plastiques PET et HDPE**.**

Tableau 1. Composition minéralogique et chimique du ciment CEM II B-M 32.5 R.

Eléments	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	SO_3	Cl
Teneurs (%)	45	26	6,76	4,88	1,63	3,27	2,3	0,03

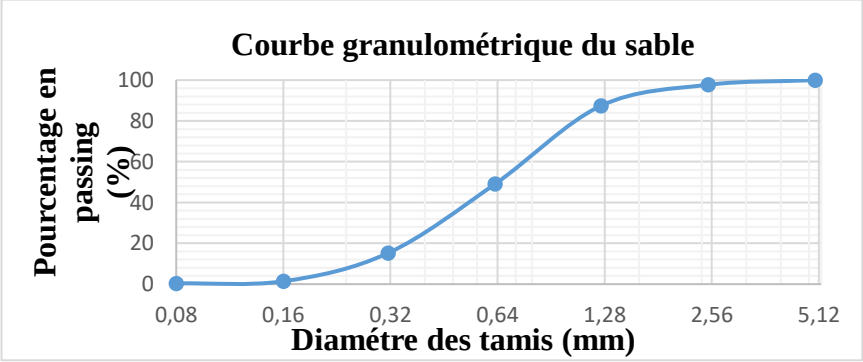


Figure 3. Analyse granulométrique du sable.

2.2. Méthodes

Les matériaux utilisés ont été caractérisés et les propriétés mécaniques ont été déterminées en utilisant les méthodes d'essais standard européennes, telles qu'indiquées dans le **Tableau 2** et **Tableau 3.**

Les échantillons de béton ont été préparés selon la méthode de formulation de Dreux Gorisse, qui utilise la courbe de mélange des granulats naturels pour déterminer les quantités volumiques des granulats. La quantité

de ciment et la teneur en eau ont été calculées à l'aide de la formule de Bolomey et de l'abaque pour estimer la quantité de ciment nécessaire. Les proportions des échantillons des bétons préliminaires, en fonction des variations du rapport eau/ciment (E/C), sont présentées dans le **Tableau 4**. Les échantillons de béton modifiés avec les copeaux HDPE ont été préparés par remplacement en volume de 3, 7, 10, 15% de granulat grossier par le HDPE. Les moules utilisés sont de dimensions de 16x32 cm. Les proportions des échantillons modifiés avec le HDPE sont indiquées dans le **Tableau 5**.

Tableau 2. Méthodes de caractérisations des matériaux utilisés.

Propriétés recherchés	Méthodes utilisés
La granulométrie	NF EN 933-1
La masse volumique absolue La massa volumique apparente	NF P 18-554
La propreté	NF EN 933-8
Coefficient de Los Angeles pour le gravillon	NF EN 1097-2
Coefficient de Micro Déval pour le gravillon	NF EN 1097-1
Résistance à la compression et à la flexion	NF EN 196-1

Tableau 3. Méthodes expérimentales utilisés pour la caractérisation du béton.

Propriétés cherchés	Méthode
Affaissement	NF EN 12350-2
Résistance à la compression	NF EN 12390-3
Résistance à la traction	NF EN 12390-6
Conductivité thermique	NF EN ISO 8990

La conductivité thermique a été déterminée à travers la cellule EI700 de la méthode de boite selon la norme ISO 8990.

Tableau 4. Proportions des constituants pour les échantillons de béton en fonction de rapport E/C.

Echantillon (Ech)	Ratio E/C	Eau (kg/m^3)	Ciment (kg/m^3)	Sable (kg/m^3)	gravillon (kg/m^3)
Ech-1	0,30	174	580	732,6	1041,3
Ech-2	0,35	174	497,14	732,6	1041,3
Ech-3	0,40	174	435	732,6	1041,3
Ech-4	0,45	174	386,66	732,6	1041,3
Ech-5*	0,50	174	350	732,6	1041,3
Ech-6	0,60	174	290	732,6	1041,3

Tableau 5. Proportion en kg/m^3 des constituants pour chaque échantillon de bétons.

Echantillon	Ciment (kg/m^3)	L'eau (kg/m^3)	Sable (kg/m^3)	Agrégat grossier (kg/m^3)	Plastique HDPE (kg/m^3)
Reference	350	174	732,6	1041,3	-
3% HDPE	350	174	732,6	1010,06	6,55
7% HDPE	350	174	732,6	968,409	15,28
10%HDPE	350	174	732,6	937,17	21,83
15% HDPE	350	174	732,6	885,105	31,25

Tableau 6. Proportions des constituants pour les échantillons formulés avec le HDPE.

Echantillon	Ciment (g)	Eau (mL)	Sable (g)	Gravier (g)	HDPE (g)
Reference	760	400	1600	2300	-
7%HDPE	760	400	1600	2120	33,46
10%HDPE	760	400	1600	2050	48

3. Résultats et discussion

Propriétés à l'état frais et à l'état durci

Le rapport E/C du béton de référence utilisé dans cette étude est de 0,50 (**Figure 4**). Les résultats de l'affaissement des bétons frais sont présentés par la **Figure 5.**

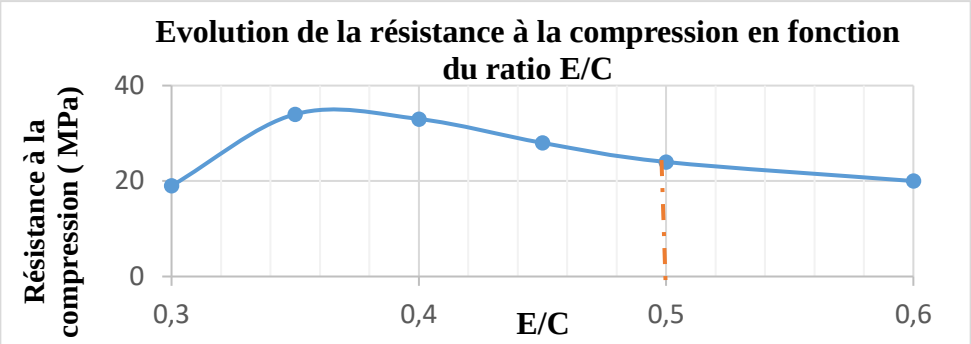


Figure 4. Variation de la résistance à la compression en fonction de la variation du ratio E/C.

La **figure 4** montre que l'optimum pour la résistance à la compression est obtenu avec un ratio légèrement supérieur à 0,35. Ce résultat est en accord avec celle indiqué dans le nouveau guide de béton de Dreux G., Fiesta J [17] qui stipule que le rapport optimal E/C est environ 0,4.
La variation de l'affaissement en fonction du pourcentage de remplacement en polyéthylène haute densité (HDPE) illustrée à la **Figure 5** montre une augmentation de la maniabilité des bétons en fonction du pourcentage de remplacement de ces granulats plastiques. Elle a augmenté de 15, 20, 30, 35 % respectivement pour 3, 7, 10, 15 % de HDPE comme pourcentage de remplacement par rapport au béton de contrôle qui est de 2 cm obtenue à travers l'essai d'affaissement au cône d'Abrams. Cette augmentation est due à la présence d'eau libre dans le mélange. C'est une propriété qui est en accord avec les résultats rapportés par Choi et *al* lorsqu'ils ont utilisés comme pourcentages en volume 25, 50, 75, 100% [18].

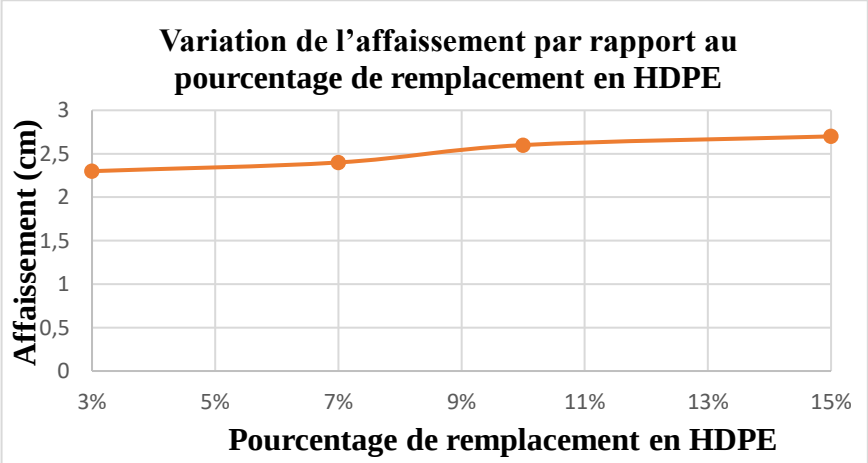


Figure 5. Variation de l'affaissement par rapport au pourcentage de remplacement en HDPE.

La masse volumique sèche à l'état de réception des bétons modifiés aux déchets plastiques de HDPE au 28ème jour illustrée dans le Tableau 7, diminue progressivement à l'état durci quand les pourcentages de remplacement en polymères augmentent. C'est une diminution logique car la masse volumique apparente de HDPE de valeur 0,310 g/ cm^3 est inférieur à ceux du sable et gravier concassé de valeurs 1,55 et 1,58 g/ cm^3. Pour un remplacement en termes de volume du gravier concassé par l'agrégat HDPE, allant de 3 à 15 % HDPE, un allègement entre 1,51 à 2,41 % a été obtenu par rapport au témoin. La même tendance a été observée par Saikia et *al*, [14].

Tableau 7. Masse volumique sèche des bétons modifiés à 28 jours

Formulations	Densité du béton durci à 28 jours d'âge (kg/m^3)
Référence	2530,0
3% HDPE	2492,3
7% HDPE	2484,6
10% HDPE	2482,4
15% HDPE	2468,2

La résistance à la compression des bétons modifiés aux plastiques HDPE à 28 jours illustrés à la **figure 6** montre une diminution quand le pourcentage de remplacement augmente. Cette diminution de la résistance à la compression est due à la très faible adhésion des déchets plastiques à la pâte de ciment. Comparativement au béton de référence, les mélanges avec le polymère HDPE à 3%, 7%, 10%, 15% présentent une diminution de la résistance à la compression de 5,68 %, 9,97 %, 17 %, 27,03 %.

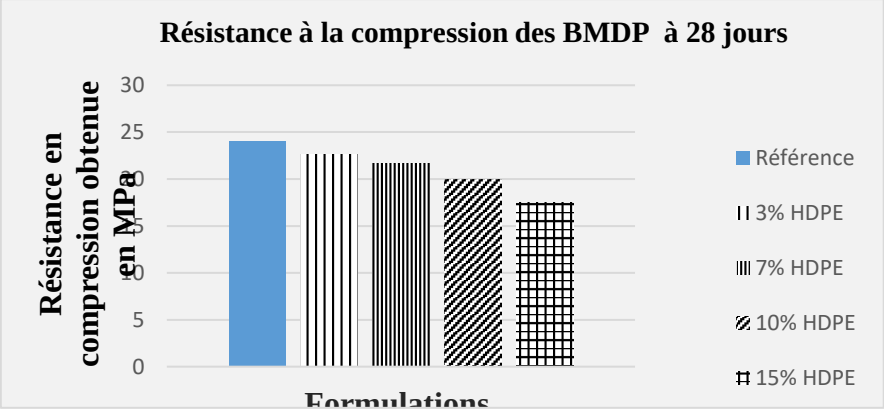


Figure 6. Variation de la résistance à la compression des bétons modifiés HDPE à 28 jours**.**

La **Figure 7** illustre la variation de la résistance à la traction des différents bétons en fonction du pourcentage de remplacement en HDPE. Il a été remarqué que la résistance à la traction de ces différents bétons décroît légèrement au fur et à mesure que le pourcentage de remplacement augmente. Cette réduction est due au même phénomène qui est à l'origine de la baisse de la résistance à la compression c'est-à-dire à cause de l'absence de liaison entre les copeaux et le ciment. Cette tendance corrobore les résultats des travaux rapportés par Saikia et *al.* [14], lorsqu'ils ont utilisés ces granulats plastiques en qualité de granulats grossiers. De tout ce qui précède, l'incorporation des granulats légers a une influence sur les propriétés mécaniques des bétons en particulier la résistance à la compression et à la traction.

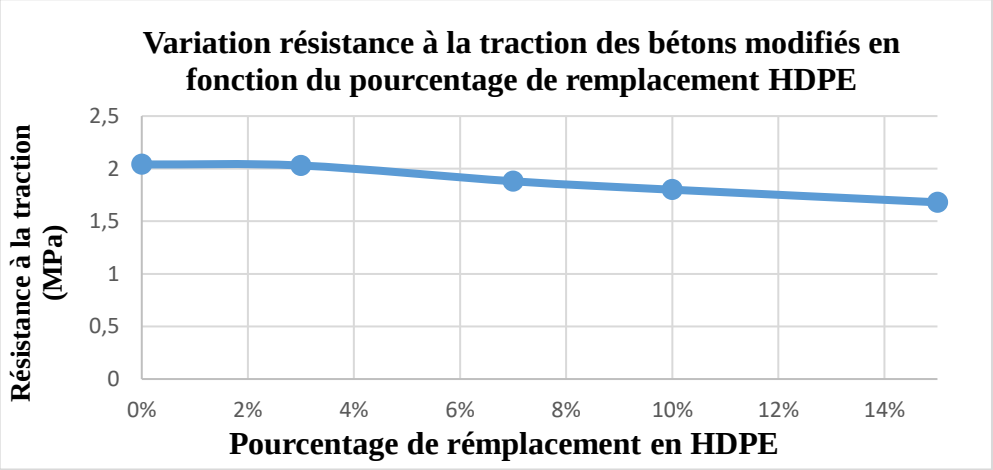


Figure 7. Résistance à la traction des bétons modifiés au HDPE à 28 jours.

Tableau 8. Conductivité thermique des bétons modifiés aux déchets PET et HDPE.

Echantillon	λ (W/mK)
Référence	1,620
7%HDPE	1,591
10%HDPE	1,587

Le **Tableau 8** montre que la conductivité thermique de référence (0% de HDPE) est en accord avec celle proposée par **energieplus en 2014** [19] qui indique que la conductivité thermique d'un béton ordinaire se situe entre 1,5 à 2 W/mK. L'incorporation des granulats plastiques apporte donc un certain confort thermique dans des bâtiments construits avec ces bétons.

Conclusion :

Un béton de dosage correspondant au ratio E/C égale 0,50 (350 Kg/m^3 de ciment) est un dosage classique pour les structures ordinaires.

Au regard des résultats obtenus des essais, l'incorporation des copeaux de HDPE en qualité de granulats dans le béton contribue à une bonne ouvrabilité des bétons, une diminution des propriétés mécaniques à savoir la résistance à la compression et à la traction uniaxiale des bétons, mais tout en restant conforme aux normes, un certain confort thermique lorsqu'ils sont incorporés dans le béton.

Malgré la détérioration légère des caractéristiques mécaniques du béton, les résultats ont confirmé que les déchets plastiques peuvent être incorporés dans le béton jusqu'à un taux de remplacement presque de 15% selon l'utilisation du béton sans conséquence majeure sur les propriétés mécaniques.

Le rapport eau/ciment de valeur égale à 0,50 est un ratio favorable à l'utilisation classique des bétons contenant les granulats plastiques.

Références

[1]L. Gu et T. Ozbakkaloglu, « Use of recycled plastics in concrete: A critical review », Waste Management, vol. 51, p. 19-42, mai 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.03.005.

[2]I. Mercante, C. Alejandrino, J. P. Ojeda, J. Chini, C. Maroto, et N. Fajardo, « Mortar and concrete composites with recycled plastic: A review », Science and Technology of Materials, vol. 30, p. 69-79, déc. 2018, doi: 10.1016/j.stmat.2018.11.003.

[3] C. Albano, N. Camacho, J. Reyes, J. Feliu L., et M. Hernandez, « Influence of scrap rubber addition to Portland I concrete composites: Destructive and non-destructive testing », Composite Structures, p. 439-446, 2005.

[4] M. Li, C. Qian, et W. Sun, « Mechanical properties of high-strength concrete after fire », Cement and Concrete Research, p. 1001-1005, 2004.

[5] F. Olivaresa et G. Barluengab, « Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete », Cement and Concrete Research, p. 109-117, 2004.

[6] N. Segre et I. Joekes, « Use of tire rubber particles as addition to cement paste », Cement and Concrete Research, vol. 30, no 9, p. 1421-1425, sept. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00373-2.

[7] F. Mahdi, H. Abbas, et A. Khan A., « Strength characteristics of polymer mortar and concrete using different compositions of resins derived from post-consumer PET bottles », Construction and Building Materials, 2010.

[8] N. Saikia et J. de Brito, « Waste polyethylene terephthalate as an aggregate in concrete », Mat. Res., vol. 16, no 2, p. 341-350, févr. 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000017.

[9] Z. Ge, R. Sun, K. Zhang, Z. Gao, et P. Li, « Physical and mechanical properties of mortar using waste Polyethylene Terephthalate bottles », Construction and Building Materials, vol. 44, p. 81-86, juill. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.073.

[10]Z. Z. Ismail et E. A. AL-Hashmi, « Use of waste plastic in concrete mixture as aggregate replacement », Waste Management, vol. 28, no 11, p. 2041-2047, nov. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.08.023.

[11] S. C. Kou, G. Lee, C. S. Poon, et W. L. Lai, « Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes », Waste Management, vol. 29, no 2, p. 621-628, févr. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.06.014.

[12] O. Y. Marzouk, R. M. Dheilly, et M. Queneudec, « Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites », Waste Management, vol. 27, no 2, p. 310-318, janv. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.03.012.

[13]P. Panyakapo et M. Panyakapo, « Reuse of thermosetting plastic waste for lightweight concrete », Waste Management, vol. 28, no 9, p. 1581-1588, janv. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.08.006.
[14]N. Saikia et J. de Brito, « Mechanical properties and abrasion behaviour of concrete containing shredded PET bottle waste as a partial substitution of natural aggregate », Construction and Building Materials, vol. 52, p. 236-244, févr. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.049.
[15]R. Siddique, J. Khatib, et I. Kaur, « Use of recycled plastic in concrete: A review », Waste Management, vol. 28, no 10, p. 1835-1852, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.09.011.
[16] S. Akçaözoğlu, C. D. Atiş, et K. Akçaözoğlu, « An investigation on the use of shredded waste PET bottles as aggregate in lightweight concrete », Waste Management, vol. 30, no 2, p. 285-290, févr. 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2009.09.033.
[17] Dreux, G., Festa, J. (1998). *Nouveau guide de béton et ses constituants*. Paris : Edition Eyrolles 1998, Nb de pages : 416 pages, collection blanche.
[18] Choi Y, W., Moon. D., Kim, Y., Lachemi. M. (2009). Characteristics of mortar and concrete containing fine aggregate manufactured from recycled waste polyethylene terephthalate bottles. *Construction and Build Materials*, 2829–2835.
[19] energieplus. (2014). Caracteristiques thermiques des sols. https://energieplus-lesite.be/donnees/enveloppe44/caracteristiques-thermiques-des-sols/, consulté le 24 novembre 2022.

Extraction en phase solide hautement sélective du plomb (II) par le- Silice mésoporeuse Superparamagnetique à empreinte ionique

Zoumana Sékou Traore[1,2], Syed Mazhar Shah[3], Yuan Gao[4], Faheem Muhammad[5] and Xingguang Su[4]

1 - Université des sciences des techniques et de la technologie de Bamako, faculté des sciences et des techniques, Mali ;
2 - Centre de recherche et de Formation pour l'Industrie Textile, Ségou, Mali ;
3 - Department of Natural Sciences & Humanities, RCET, University of Engineering and Technology, Lahore, 54890, Pakistan ;
4 - Université de Jilin, collège de chimie, département de chimie analytique, Changchun, Chine ;
5 - Department of Biomedical Engineering, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Chine.

Résumé
L'analyse des traces de métaux lourds demande très souvent leur préconcentration. Ce travail vise à écarter l'influence de la matrice sur les résultats de dosage du Pb(II). Pour cela, l'adsorbant à la silice mésoporeuse Superparamagnetique (SPMS) empreinté au Pb(II) fut synthétisé, fonctionnalisé au thiol puis caractérisé. L'équilibre d'adsorption est atteint en 20 minutes à pH 8,0. Les données isothermes d'adsorption correspondent au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 377,36 mg g^{-1}. Son coefficients de sélectivité pour Pb(II)/Cu(II) et Pb(II)/Bi(III) étaient 3,36 et 3,05 fois plus élevés que ceux de l'adsorbant non empreinté. Il a été utilisé pour l'extraction en phase solide du Pb(II) suivi du dosage de ce dernier par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GFAAS). Les paramètres affectant ce dosage ont été bien étudiés et optimisés. Une relation linéaire entre la concentration de Pb(II) et l'absorbance a été trouvée entre 0,8 et 500 ng mL^{-1} avec une limite de détection de 0,25 ng mL^{-1}. Il a été appliqué à la détermination du Pb(II) dans deux échantillons de sédiments certifiés avec des résultats satisfaisants, ce qui indique qu'il possède des caractéristiques prometteuses d'un adsorbant viable pour la préconcentration des ions Pb(II) dans des matrices complexes.
Mots clés : Extraction, Plomb (II), Silice, Superparamagnetique

Abstract
The analysis of heavy metals traces very often requires their preconcentration. This work aims to rule out the influence of the matrix on the results of Pb(II) determination. Therefore, the Pb(II)-imprinted Superparamagnetic Mesoporous Silica (SPMS) adsorbent was synthesized, thiol functionalized and then characterized. Adsorption equilibrium is reached in 20 minutes at pH 8.0. The isothermal adsorption data correspond to Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 377.36 mg g^{-1}. Its selectivity coefficients for Pb(II)/Cu(II) and Pb(II)/Bi(III) were 3.36 and 3.05 times higher than those of the unimprinted adsorbent. It was used for the solid phase extraction of Pb(II) followed by its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The parameters affecting this assay have been well studied and optimized. A linear relationship between Pb(II) concentration and absorbance was found between 0.8 and 500 ng mL^{-1} with a detection limit of 0.25 ng mL^{-1}. It has been applied to the Pb(II) determination in two certified sediment samples with satisfactory results, indicating that it has a promising characteristics as a viable adsorbent for the preconcentration of Pb(II) ions in matrices. complex.
Key words: Extraction, Plomb (II), Silica, Superparamagnetic

1. Introduction

L'extraction en phase solide (EPS) a été largement utilisée pour la séparation des ions métalliques en raison de ses divers avantages [1]. Divers adsorbants ont été utilisés dans la EPS, tels que le charbon actif, les résidus agricoles et la tourbe [2]. Au cours des dernières années, on s'est de plus en plus concentré sur l'application des nanomatériaux comme adsorbants [3-4]. Différents rapports existent sur l'utilisation de la silice fonctionnalisée pour la séparation et la préconcentration d'ions métalliques [5-6]. Yantasee et ses collègues ont étudié différents matériaux de silice mésoporeux fonctionnalisés pour l'adsorption d'ions de métaux lourds dans des échantillons biologiques [7]. Cependant, les longues procédures d'adsorption dans le cas de matériaux à base de silice peuvent être un problème sérieux. Un adsorbant hérité avec des propriétés magnétiques peut considérablement améliorer l'efficacité d'une procédure EPS. L'incorporation d'un noyau magnétique à la silice fonctionnalisée devrait donner de meilleures efficacités d'adsorption en raison des effets consolidés de la silice fonctionnalisée et des propriétés magnétiques. L'empreinte moléculaire a été utilisée pour améliorer la sélectivité et la capacité de reconnaissance de l'adsorbant [8]. Pour les ions métalliques, l'empreinte moléculaire peut être remplacée par l'empreinte ionique en suivant la méthodologie exacte. La présence de sites d'impression sur un matériau à empreinte ionique donne une impulsion à sa stéréosélectivité vis-à-vis de l'ion cible.

Dans cet article, nous avons synthétisé avec succès un adsorbant de silice mésoporeuse super paramagnétique (SPMS) imprimé au Pb(II). Le matériau a été caractérisé et son comportement d'adsorption pour le Pb(II) a été étudié en détail. L'adsorbant imprimé a été appliqué à la détermination du Pb(II) dans deux matériaux de référence certifiés avec des résultats satisfaisants.

2. Experimental

2.1. Apparatus

Un spectromètre d'absorption atomique Shimadzo (modèle : AA6800) a été utilisé pour l'analyse du Pb(II). Le SPMS à empreinte ionique a été caractérisé par FTIR, SEM et TEM. Le comportement magnétique a été étudié en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM-5-15, Toei, Japon) à température ambiante. Les images SEM ont été obtenues en utilisant JSM 6700F tandis que les images TEM ont été obtenues en utilisant JEOL JEM-1200EX. Les diagrammes XRD ont été enregistrés sur un diffractomètre à rayons X Rigaku D/Max 2550. Les mesures de pH ont été réalisées par un Mettler Toledo Delta 320. Les particules magnétiques ont été dispersées dans un ultrasonateur (modèle KQ2200E). Un aimant Nd-Fe-B a été utilisé pour la séparation magnétique.

2.2. Réactifs

Tous les réactifs utilisés tout au long de l'expérience étaient de qualité analytique et utilisés sans autre purification. Le bromure de cétyletriméthyle ammonium (CTAB), le mercaptopropyletriméthoxy silane (MPTS), le nitrate de plomb, le méthanol, l'éthanol et l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ont été achetés à l'usine chimique de Pékin. Le nitrate d'ammonium et l'éthylène glycol ont été obtenus auprès de l'usine chimique de Tianjin.

2.3. Préparation de la silice mésoporeuse Superparamagnetique à empreinte ionique (SPMS)

Le schéma du principe de la préparation de SPMS à empreinte Pb(II) est présenté à la figure 4.1. Les nanoparticules magnétiques ont été préparées par un procédé solvothermique de la même manière que celle décrite dans la littérature précédente [9]. En bref, 2,70 g de $FeCl_3.6H_2O$ et 7,2 g d'acétate de sodium ont été dissous dans 100 ml d'éthylène glycol sous agitation magnétique puis autoclavé à 200°C pendant 8 heures. Après séchage, les nanoparticules (0,1 g) obtenus ont été dispersés dans HCl 0,1 M pendant 10 minutes dans un ultrasonateur puis lavées et dispersées à nouveau dans un mélange d'éthanol, d'eau et d'ammoniac. Le mélange a été agité et de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, 0,03 g) a été ajouté au mélange puis agitation pendant 6 heures. Les particules magnétiques ont ensuite été séparées et lavées avec de l'éthanol et de l'eau et étiquetées Fe3O4@SiO2. Il fut redispersé dans un mélange de CTAB (0,3 g), d'eau distillée (80 ml), d'éthanol (60 ml) et d'une solution d'ammoniaque concentrée. Du TEOS (0,4 g) a été ajouté goute à goutte sous agitation. L'ensemble a été chauffé à reflux à 80°C pendant 15 heures. Le produit a été séparé et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau et de l'éthanol. Il a été étiqueté comme Fe3O4@SiO2@mSiO2. 0,7 g de nitrate de plomb ont été dissous dans 50 ml de méthanol et agités pendant 10 minutes. Ensuite, 50 µL de 3-mercaptopropyl(triméthoxysilane) (MPTS) ont été ajoutés goutte à goutte à ce mélange. Après 35 minutes d'agitation, ce mélange fut ajouté à 100 ml de dispersion méthanolique de Fe3O4@SiO2@mSiO2 puis chauffé au reflux à 60°C pendant 12 heures. La silice mésoporeuse magnétique à empreinte ionique a été obtenue par séparation magnétique, puis lavée à plusieurs reprises avec une grande quantité de HCl 1,5 M pour éliminer la matrice d'ions métalliques. Il a ensuite été séché sous vide à 60°C pendant 12 heures.

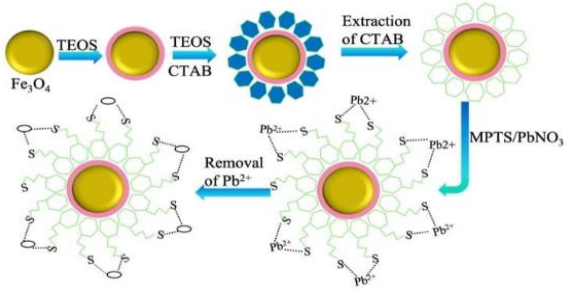


Figure 1 : Le schéma du principe de la préparation de SPMS à empreinte Pb(II)

2.4. Cinétique d'adsorption et isotherme de Langmuir

L'adsorption de Pb(II) à partir d'une solution aqueuse a été étudiée dans des expériences discontinues. Dans toutes les expériences d'adsorption, 20 mg d'adsorbant ont été équilibrés dans une solution de 50 ml et soniqués pendant 20 minutes à pH 8. Lorsque l'équilibre d'adsorption a été atteint, un champ magnétique externe a été utilisé pour séparer l'adsorbant de la solution et la concentration de Pb(II) dans la solution a été déterminée par GFAAS.
L'efficacité d'adsorption Q (mg g^{-1}) a été calculée en utilisant l'équation suivante [10]

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad \text{Eq (1)}$$

Où Co (mg/L) et Ce (mg/L) désignent respectivement la concentration initiale et d'équilibre de l'ion métallique dans la solution, V (L) est le volume de solution et W (g) est la masse de l'adsorbant.

2.5. Extraction en phase solide

20 mg de SPMS à empreinte ionique ont été dissous dans une solution de 50 ml contenant une certaine concentration de Pb (II) tamponnée à pH 8. La solution a ensuite été soniquée pendant 20 minutes, ce qui a entraîné l'adsorption de Ions Pb(II) sur SPMS. Il a ensuite été séparé par l'aimant puis élué dans 3 ml de HNO_3 0,5 M par sonication pendant 10 minutes. Enfin, l'aimant a été utilisé pour déposer les particules magnétiques et l'éluat a été analysé par GFAAS.

2.6. Préparation des échantillons

Deux matériaux de référence certifiés GSR-3 et GSR-4 ont été analysés pour vérifier la validité et l'exactitude de la méthode. 0,4 g de chacun des matériaux de référence ont été traités avec 2 mL, 2 mL et 6 mL d'acide nitrique (65 % p/v), d'acide fluorhydrique (48 % p/v) et d'acide chlorhydrique (36 % p/v) respectivement. Les échantillons ont été prélevés et refroidis à température ambiante après l'étape de digestion**.**

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de la silice mésoporeuse magnétique à empreinte ionique

Le SPMS à empreinte Pb(II) a été caractérisé par différentes techniques. Les images TEM et SEM présentées à la figure 2 ont démontré que le noyau magnétique interne a un diamètre d'environ 300 nm avec un revêtement de silice mésoporeux d'environ 100 nm. La surface BET de la silice mésoporeuse Superparamagnetique (SPMS) imprimée au Pb(II) s'est avérée être de 278 m^2 g^{-1}. L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 a également été illustrée sur la figure 3. L'isotherme ressemble à l'hystérésis d'adsorption qui est la caractéristique des structures mésoporeuses.

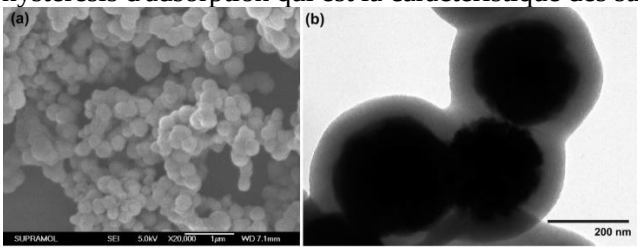


Figure 2. Images SEM (a) et TEM (b) du SPMS empreinté au Pb(II).

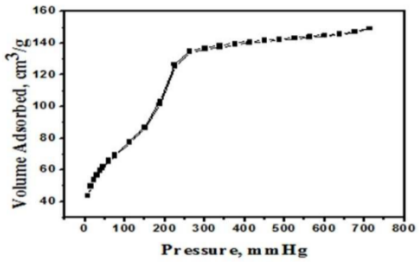


Figure 3. Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 par SPMS empreinté au Pb(II).

Les boucles d'hystérésis magnétiques (Figure 4.a) n'ont montré aucune réminiscence, confirmant ainsi la propriété Superparamagnetique de l'adsorbant synthétisé. Les particules sont facilement séparées (Figure 4.b).

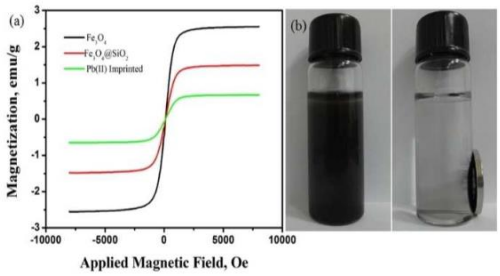


Figure 4. (a) Les boucles d'hystérésis magnétiques du Fe_3O_4, Fe_3O_4@SiO2 et du SPMS empreinté au Pb(II).
(b) Séparation et re-dispersion du SPMS empreinté au Pb(II)

3.2. Cinétique d'adsorption

L'effet du temps sur l'efficacité d'adsorption a été illustré sur la figure 5.a. La rapidité au début de l'expérience est attribuable à la grande disponibilité des sites d'adsorption au départ. Il ressort de la figure 4.a que l'équilibre a été atteint en 15-20 minutes.

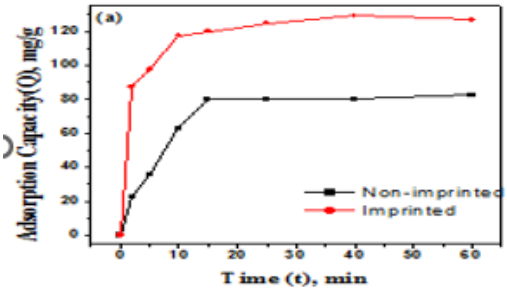


Figure 5 (a) Cinétique d'adsorption du SMPS non-empreinté et empreinté au Pb(II).

La forme linéaire de l'équation du pseudo-second ordre peut être écrite comme Eq. (2)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{KQ_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \qquad \text{Eq (2)}$$

Où t et K représentent respectivement le temps et la constante de vitesse de second ordre. Qt et Qe désignent respectivement la capacité d'adsorption à tout instant t et à l'équilibre.

3.3. Isotherme d'Adsorption

La forme mathématique de l'isotherme d'adsorption peut être écrite comme ci-dessous

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e}$$

Où Ce, Qe et Qm représentent la concentration à l'équilibre, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption maximale tandis que KL est la constante d'affinité.
Les données d'équilibre ajustées dans l'isotherme de Langmuir ont été présentées sur la figure 6. Le coefficient de corrélation s'est avéré être de 0,999 et la capacité d'adsorption maximale était de 377,36 mg g-1.

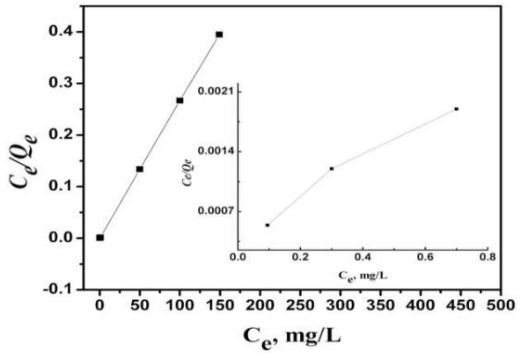


Figure 6 Isotherme d'adsorption de Langmuir pour le SMPS à empreinte Pb(II).

3.4. Optimisation des paramètres expérimentaux pour la séparation et la préconcentration du Pb(II) par extraction magnétique en phase solide.

Pour le pH les résultats sont illustrés à la figure 7. On peut voir qu'une adsorption quantitative peut être obtenue dans une plage de pH de 7 à 10. Par conséquent, les solutions ont été tamponnées à pH 8 pour obtenir les résultats d'adsorption optimaux.

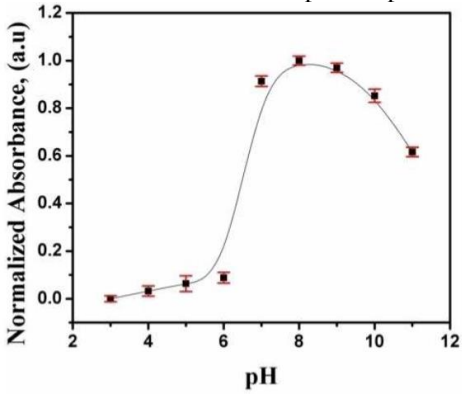


Figure 7 Effet du pH sur l'absorbance des ions Pb(II)

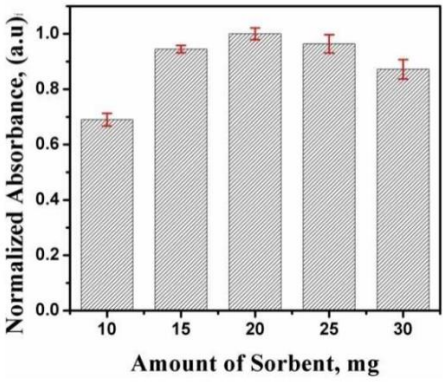


Figure 8. L'effet de la quantité d'adsorbant sur l'absorbance des ions Pb(II).

La quantité optimale de SPMS imprimé au Pb(II) a été enregistrée en variant sa concentration sur la plage de 10 à 30 mg dans une solution de 50 mL. La figure 8 indique clairement qu'il y a presque un plateau dans toute la plage de concentration. Nous avons utilisé une valeur optimale de 20mg/50mL pour assurer l'adsorption complète de l'analyte. L'expérience a prouvé clairement que l'équilibre d'adsorption a été atteint après 20 min de temps de sonication.

3.5. Test de Compétitivité d'Adsorption

Les résultats de l'expérience d'adsorption compétitive ont été résumés dans le tableau 1. On peut voir dans le tableau 4.2 que le matériau à empreinte ionique a eu un effet profond sur la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des ions Pb(II).

Tableau 1 : résultats d'expérience d'adsorption compétitive

Metal ion	Non-imprinted SPMS		Pb(II)-imprinted SPMS		
	K_d	K	K_d	K	K′
Pb(II)	12.2	-	33.21	-	-
Cu(II)	8.33	1.5	6.75	4.92	3.28

3.6. Réutilisabilité des SPMS à empreinte ionique

La réutilisabilité du SPMS à empreinte ionique a été étudiée en effectuant une série d'expériences d'adsorption/désorption. Cette expérience a été répétée cinq fois et la capacité de sorption a été étudiée en comparant l'absorbance relative du Pb(II) adsorbé après chaque expérience . Les résultats n'ont indiqué aucune diminution significative de la capacité de sorption après cinq utilisations.

3.7. Interférences

Les limites de tolérance ont été définies comme la concentration des espèces étrangères qui causent une erreur inférieure à ± 5 %. Les résultats ont montré qu'aucune interférence n'a été observée avec Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, K^{+}, Ni^{2+}, Sn^{2+} même lorsqu'ils étaient présents en excès de 1000 fois par rapport à Pb^{2+}.

3.8. Analyse des Paramètres

La plage de linéarité est 50 à 900 ng mL^{-1} ; L'équation de régression linéaire : A= 0,048+ 1,05 C_{Pb} (ng mL^{-1}) ; le coefficient de corrélation pour 7 mesures était de 0,998 ; la limite de détection était 15 ng mL-1.

3.9. Analyse des Echantillons

Deux matériaux de référence certifiés ont été utilisés pour étudier l'applicabilité de la procédure SPE. Les résultats ont été résumés dans le tableau 4.3

Tableau2 : Résultats d'analyse des échantillons

Sample	Certified (µg/g)	Found (µg/g)	RSD (%, n=3)
GSR-3	7.3	7.1	1.9
GSR-4	7.8	8.0	2.5

4. Conclusion

La silice mésoporeuse superparamagnétique (SPMS) imprimée au Pb (II) a été synthétisée par une technique d'impression de surface et utilisée comme adsorbant sélectif pour le Pb (II). L'absorbant a été caractérisé par différentes techniques, c'est-à-dire TEM, SEM, XRD, VSM, IR, surface BET. L'adsorbant imprimé fonctionnalisé au thiol présentait des caractéristiques frappantes de surface élevée, de superparamagnétisme, de sélectivité et de régénérabilité élevées. Le SPMS à empreinte Pb (II) atteignait l'équilibre en seulement 20 minutes à pH 8. La capacité d'adsorption maximale de 377,36 mg g^{-1} et un coefficient de corrélation de 0,999. Il est sélectivité vis-à-vis du Pb(II) par rapport à l'adsorbant non imprimé. Il a été appliqué pour la préconcentration de Pb(II) dans des échantillons aqueux. La procédure était t sélective, simple et reproductible. L'adsorbant préparé peut être utilisé 5 fois sans perte significative de son efficacité.

Références

1. . Y. Liu, Z. Liu, J. Gao, J. Dai, J. Han, Y. Wang, J. Xie, Y. Yan, J. Hazard. Mater. 2011, 186, 197–205.
2. A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J. P. Basly, J. Hazard. Mater. 2009, 171, 1001–1008.
3. . G. Tian, J. Geng, Y. Jin, C. Wang, S. Li, Z. Chen, H. Wang, Y. Zhao, S. Li, J. Hazard. Mater. 2011, 190, 442–450.
4. . Y. Cui, S. Liu, Z.-J. Hu, X.-H. Liu, H.-W. Gao, Microchim. Acta 2011, 174, 107.
5. H. Sepehrian, S. Waqif-husain, F. Rakhshanderu, L. Kamel, Chin. J. Chem. 2009, 27, 2171–2174.
6. . M. Mureseanu, A. Reiss, N. Cioatera, I. Trandafir, V. Hulea, J. Hazard. Mater. 2010, 182, 197–203.
7. . W. Yantasee, R. D. Rutledge, W. Chouyyok, V. Sukwarotwat, G. Orr, C. L. Warner, M. G. Warner, G. E. Fryxell, R. J. Wiacek, C. Timchalk, R. S. Addleman, ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 2, 2749–275.
8. G. Jin, B. Zhang, Y. Tang, X. Zuo, S. Wang, J. Tang, Talanta 2011, 84, 644–650.
9. X. Luo, S. Luo, Y. Zhan, H. Shu, Y. Huang, X. Tu, J. Hazard. Mater. 2011, 192, 949–955.
10. . Y. Prasanna Kumar, P. King, V. S. R. K. Prasad, Chem. Eng. J. 2007, 129, 161–166.

Synthèse et évaluation des propriétés anticorrosives d'un pigment jaune réfléchissant le proche IR respectueux de l'environnement pour des applications extérieures

Mamadou Ouédraogo* ; Tambi Ramdé ; Souleymane Kologo ; Boubié Guel ; Lucien Bonou

Equipe Chimie Physique et Electrochimie (ECPE) ;
Laboratoire Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M), UFR-SEA, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP : 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

Résumé : Cette recherche se concentre d'une part sur la synthèse et la caractérisation de pigments inorganiques respectueux de l'environnement $(Bi,Ca,Zn)VO_4$ et d'autre part sur l'évaluation des propriétés de protection, de résistance aux UV-B et de stabilité des couleurs du système de revêtement froid formulé en mélangeant 1% du pigment avec liant polymère polyuréthane. La poudre de $(Bi,Ca,Zn)VO_4$ a été synthétisée par la méthode sol-gel. Le pigment a été évalué du point de vue de sa structure, de sa couleur et de la morphologie de ses particules. La composition de phase du produit a été étudiée par l'analyse de la diffraction des rayons X. La couleur du pigment a légèrement changé avec la température de sa calcination, variant du jaune à l'orange. Le revêtement obtenu est un revêtement de couleur jaune qui peut réduire la température de surface du toit et conduire à des économies d'énergie. L'étude de l'application d'un tel pigment sur une peinture polymère polyuréthane démontre sa coloration ainsi que ses propriétés d'inhibition de la corrosion. Ces pigments présentent une forte stabilité chimique et une résistance aux UV-B. La résistance élevée à la corrosion et le renforcement des propriétés de barrière de protection du liant polyuréthane ont été obtenus grâce à une bonne dispersion du pigment dans la matrice polymère.
Mots clés: Pigment; revêtement; couleur; stabilité

Abstract: This research is focused firstly on the synthesis and characterization of environment-friendly inorganic pigment $(Bi,Ca,Zn)VO_4$ and secondly on the evaluation of barrier protection properties, UV-B resistance and color stability of cool coating system formulated by mixing 1% wt of the pigment with polymer acrylic binder. The $(Bi,Ca,Zn)VO_4$ Powder was synthetized by sol-gel method. The pigment was evaluated from standpoint of its structure, color and particle sizes. The phase composition of the product was studied by X-ray diffraction analysis. The color of the pigment slightly changed with temperature of its calcination, varying from yellow to orange. The coating obtained was a yellow colored coating which can reduce the surface temperature of the roof and lead to energy savings. Application study of selected pigment on polyurethane polymeric paint demonstrate its coloring as well as corrosion inhibition properties. These pigments exhibit strong chemical stability and UV-B resistance. High corrosion resistance and reinforcement of the protection barrier properties of polyurethane (PU) binder were achieved via well-dispersion of the pigment in the polymer matrix. Thus the developed pigments are potential candidates as environmentally friendly cool pigments for roofing applications.
Keywords: pigment; coating; color; stability

1-Introduction

Les pigments jouent des rôles divers et importants dans de nombreux domaines tels que l'architecture, l'automobile, la technologie... Les pigments inorganiques ont été largement utilisés par l'humanité pour produire de la porcelaine, des carreaux de céramique, des encres et des peintures, en raison de leurs avantages, par exemple, le pouvoir colorant, la résistance aux intempéries, et une meilleure stabilité thermique que les colorants ou pigments organiques [1]. Outre les aspects décoratifs et les propriétés de barrière protectrice associée à la capacité de réflexion de l'énergie sont également souhaités et recherchés dans les revêtements pigmentés. Les propriétés barrière et anticorrosion des revêtements de protection dépendent de différents paramètres tels que le prétraitement de la surface métallique [2], la compatibilité du pigment avec la matrice polymère, le type et la concentration du pigment anticorrosion, la méthode de dépôt du revêtement sur le métal, l'adhérence du revêtement à la surface métallique, et sur les propriétés mécaniques de l'ensemble du système de revêtement. Les pigments organiques peuvent obtenir des couleurs vives et audacieuses, mais leurs structures chimiques à base de carbone se dégradent généralement plus rapidement. Les pigments inorganiques profitent de l'amélioration des propriétés mécaniques d'un revêtement organique, mais ils fonctionnent simultanément comme un élément non homogène dans le système. A l'interface phase organique – phase inorganique, des espèces agressives pénètrent à travers le film, influençant ainsi la fonction protectrice du revêtement. Dans le cas d'applications sur des matériaux métalliques, ce même processus s'accompagne de corrosion du métal et de perturbation du film organique par les produits d'oxydation. Les pigments inorganiques à haute

réflectance IR conviennent à une application extérieure. Les pigments réfléchissants IR sont des pigments qui pourraient être utilisés pour formuler des revêtements à faible rétention de chaleur. Un revêtement froid réfléchit un pourcentage élevé de rayonnement infrarouge incident, tout en transmettant des niveaux élevés dans le spectre visible. Des matériaux colorés avancés, ayant des rayonnements IR hautement réfléchissants ont été développés, y compris la formulation de pigments réfléchissants IR dans les peintures de base. Mais les réglementations environnementales exigent des pigments réfléchissants IR non toxiques. Les pigments jaunes jouent un rôle important dans les pigments à haute réflexion IR industrielles et de nombreux chercheurs ont mené des recherches sur le développement de pigments inorganiques moins toxiques à haute réflectivité infrarouge. T. Masui et ses collaborateurs ont synthétisé et caractérisé les propriétés chromatiques d'une série de pigments jaunes inorganiques (BiCaZn)VO_4 [3]. Dans cette étude, nous avons synthétisé le pigment avec différentes températures de calcination. Les produits résultants ont été caractérisés par des analyses colorimétriques, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX). De plus, nous avons étudié l'influence de ces pigments sur les propriétés barrières d'un revêtement organique commercial ainsi que sur la stabilité de la couleur et les propriétés protectrices par le vieillissement UV-B.

2. Expérience

2.1. Matériel

Le liant utilisé est un liant polyuréthane dilué. Les plaques d'aciers ont été utilisées comme support pour déposer la peinture. Pour la synthèse, les produits concernés sont : métavanadate d'ammonium; nitrate de bismuth pentahydraté; nitrate de calcium tétrahydraté; nitrate de zinc hexahydraté (99%) ; acide nitrique (69%) et l'ammoniaque. Ces produits ont été fournis par SIGMA-ALDRICH.

2.2. Synthèse des pigments

Le pigment (BiCaZn)VO_4 a été synthétisé de la manière suivante : les différentes masses des produits ont été dissoutes dans l'eau distillée, de l'acide nitrique à 3 M a été ajouté à la solution et laissée sous agitation pendant 30 mn, NH_4VO_3 de masse 0,9g a été ajouté dans la solution. L'acide nitrique a été neutralisé par une solution d'ammoniaque pour obtenir un pH=6 et en agitation pendant 1 heure. La solution a été chauffée à 180°C pendant 3 heures pour faire vaporiser le solvant et le solide obtenu a été calciné à 500 ; 550 ; 600 et 650°C pendant 4 heures.

2.3. Dispositif expérimental

Les revêtements ont été soumis à la lumière UV-B en utilisant une enceinte UV173 Box (Co.Fo.Me.Gra, Milan, Italie), suivant la norme ASTM D4587-11. L'expérience a été menée en combinant des cycles de 240 heures chacun d'exposition à rayonnement UV-B (313 nm–60 °C) et pour une durée720 heures.

2.4. Caractérisation

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) ont été recueilli à l'aide du diffractomètre Rigaku D-Max III-D (Rigaku, Tokyo, Japan) utilisant la raie Cu-Kα (λ = 0,154056 nm). La microscopie électronique (LEO 435VP) a été utilisée pour examiner la morphologie des particules. Les mesures de couleurs ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre CM-2600d de Konica Minolta. Celles-ci sont conformes au système d'espace colorimétrique CIE L*a*b* et en accord avec la norme ASTM E805. L'écart de couleur ΔE^* peut être estimé par l'équation suivante : $\Delta \mathbf{E}^* = \sqrt{(\Delta \mathbf{L}^*)^2 + (\Delta \mathbf{a}^*)^2 + (\Delta \mathbf{b}^*)^2}$
La formulation des peintures a été effectuée avec un liant polyuréthane contenant 1% en masse du pigment. Le dépôt du revêtement sur les plaques d'aciers a été fait par la méthode de pulvérisation (pistolet). Les plaques ont été nettoyées soigneusement par de l'acide sulfurique à 1,8M. La microscopie optique est utilisée pour l'observation de la surface des plaques d'aciers peintes. La dégradation photochimique des peintures a été évaluée par spectroscopie IR-TF. Les propriétés protectrices des revêtements ont été étudiées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des pigments

Le spectre de diffraction de l'échantillon utilisé dans ce travail est représenté sur la **figure 1**. L'analyse du diffractogramme de la **figure 1** montre la structure cristalline de type scheelite monoclinique avec le

groupe d'espace I 112/b (Logiciel QualX ; base de donnée POWCOD n° : 00-901-3437). Les pics observés présentent des intensités élevées. Cela signifie que les échantillons ont été bien cristallisés et aucun pic caractéristique résiduel des impuretés n'a été observé. Cette observation a permis d'affirmer que le composé est constitué de phases pures. Le déplacement faible des pics vers des angles élevés conduit à la phase pure (BiCaZn)VO_4. La variation de la température n'affecte pas la cristallinité du composé. La plupart des composés de vanadate de bismuth synthétisés à une température supérieure à 400°C présente la structure scheelite monoclinique.

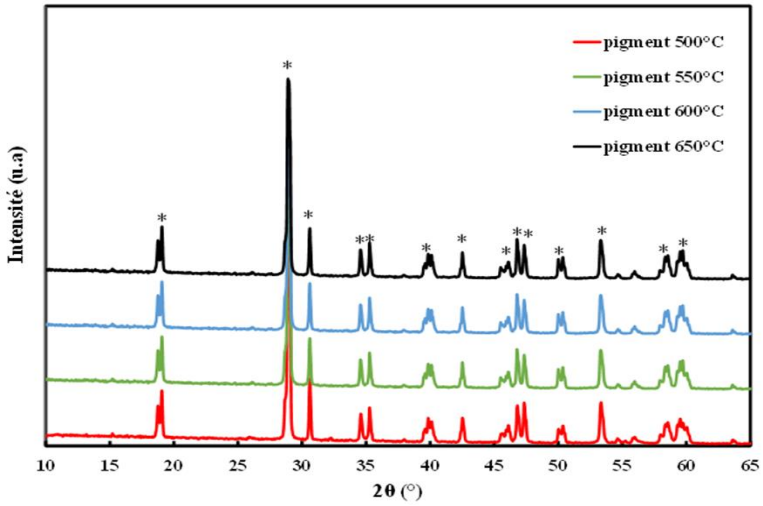
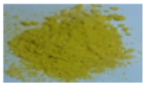
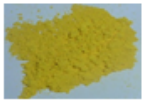


Figure 1 : spectre de diffraction des rayons X du composé BiCaZnVO

Le tableau 1 affiche les coordonnées de couleur dans le système CIE 1976. La composante b a une valeur élevée autour de 88,58 qui est supérieure à celle du pigment $BiVO_4$. Cette valeur est proche à celles de la littéraire. Dans la structure monoclinique du pigment $BiVO_4$, le phénomène de couleur dépend dans la transition électronique Bi_{6S} O_{2P}. Par conséquent, la couleur a augmenté en introduisant des autres éléments dans la structure $BiVO_4$. L'écart important des orbitales hybridées dans la bande de valence dépend de la distance inter-ionique entre les éléments Bi^{3+} et O^{2-}. Tous les échantillons de (Bi,Ca,Zn)VO_4 synthétisés ont montré des valeurs de jaunissement élevées (65,8≤ b* ≤88,60). Les données de couleur L*a*b* obtenues pour les pigments sont en bon accord avec celles obtenues par les chercheurs précédents.

Tableau 1 : coordonnées de couleurs de l'échantillon BiCaZnVO

Pigments	L*	a*	b*
500°C 	84,60 ± 0,04	5,20 ± 0,12	88,60 ± 0,05
550°C 	84,55± 0,04	5,15± 0,12	88,58± 0,6
600°C 	86,20 ± 0,05	3,20 ± 0,03	70,80 ± 0,04
650°C 	85,60 ± 0,07	2,30 ± 0,05	65,80 ± 0,09

La **figure 2** présente l'image MEB de l'échantillon. L'aspect microscopique de la poudre semble être affecté par l'augmentation de la température. Avec une calcination de 500 °C et 550 °C, quelques particules sous de forme de feuillets avec des tailles irrégulières peuvent être observés (figure 2a et 2b). Avec l'augmentation de la température de calcination, les cristallites ont tendance à s'agglomérer.

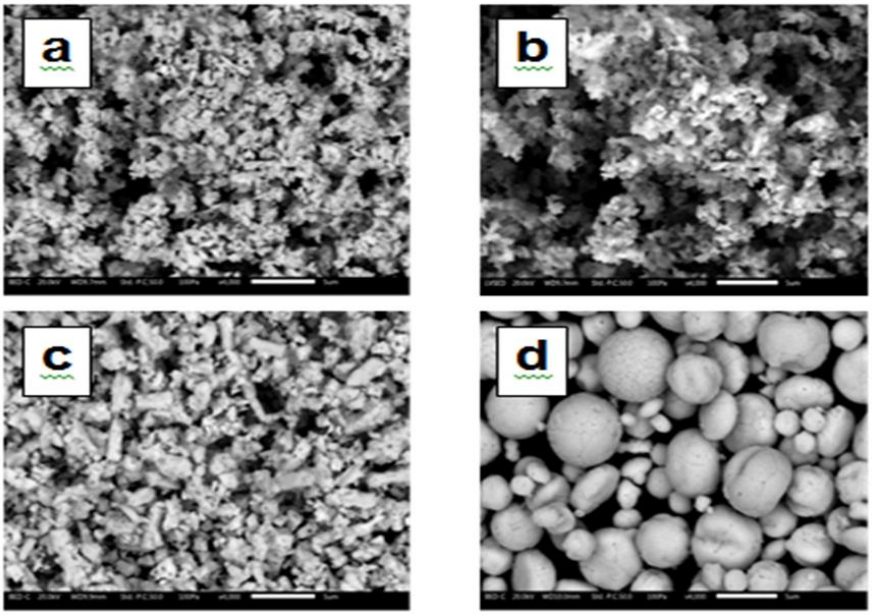


Figure 2 : Image MEB du pigment $(BiCaZn)VO_4$: (a) pigment 500°C; (b) pigment 550°C ; (c) pigment 600°C et (d) pigment 650°C

3.2. Caractérisation du revêtement pigmenté

De façon à caractériser l'aspect de surface des plaques peintes, des examens aux microscopes optiques ont été faits sur des plaques peintes sans pigment et avec pigment. Nous présentons ici les micrographies concernant ces échantillons aux **figures 3.** Ces micrographies montrent bien que la dispersion du pigment dans le revêtement conduit à la formation d'un film homogène peu poreux à la surface du matériau. Les défauts de surface, probablement dû aux procédés d'usinage, observés sur la **figure 3a**, disparaissent pour laisser la place à une surface lisse. Nous remarquons des bulles d'air qui sont dus à l'air piégé lors du séchage.

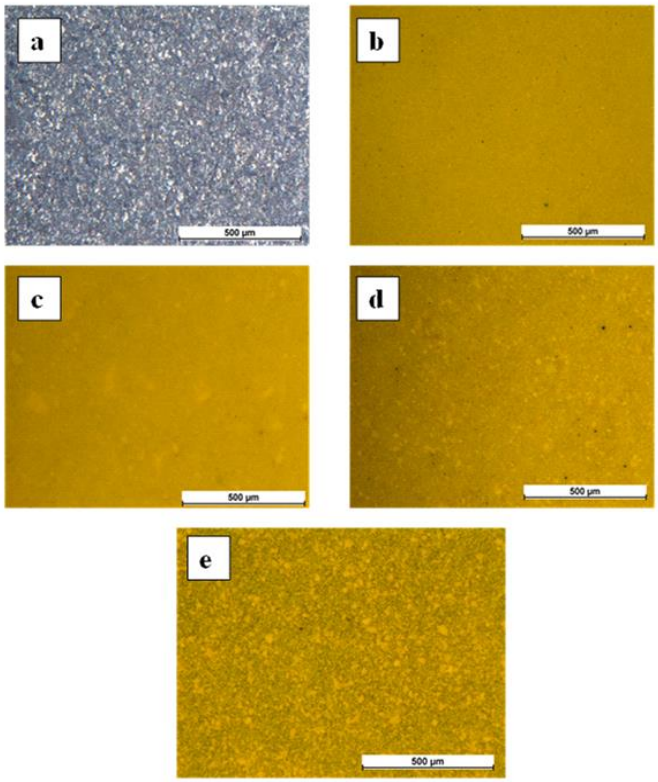


Figure 3 : (a) plaque revêtue sans pigment ; (b) 500°C ; (c) 550°C ; (d) 600°C et (e) 650°C

Pour étayer cette analyse, nous avons réalisé la colorimétrie et la spectroscopie IR-TF des plaques. L'incorporation du pigment jaune dans le liant a favorisé des modifications importantes de toutes les coordonnées de couleur avec des valeurs très prononcées dans les coordonnées L* et b*. Cela traduit une dépendance de couleur (**tableau 2**). Ces changements confirment le rôle du pigment. En effet, la concentration de pigment permettant cette observation était 1% en masse.

Tableau 2 : coordonnées CIEL*a*b*

	L*	a*	b*
revêtement transparent	43,56	0,45	1,95
revêtement + pigment 500°C	79,51	-4,17	78,22
revêtement + pigment 550°C	78,94	-4,41	78,49
revêtement + pigment 600°C	75,66	-1,8	73,81
revêtement + pigment 650°C	72,06	-0,97	67,72

Afin de mieux étayer ces observations, des spectres IR-TF des différentes peintures formulées ont été réalisés. Comme on peut le voir, aucun changement significatif des spectres IR-TF n'a été observé avec la charge de pigments, car tous les pics observés avaient une forme très similaire. Du fait de l'infime quantité de pigment utilisé, cela est bien justifié puisque les bandes d'absorption issues de la structure du pigment sont noyées par celles du polymère polyuréthane. Les pics observés à 2845,75 ; 2925,73 et 3030,49 cm^{-1} sont attribués à l'élongation CH aliphatique du polymère. La bande d'absorption entre 3400 et 3300 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement de la liaison NH, cette bande d'absorption est moins prononcée dans le polymère contenant les différents pigments. Tandis que les deux pics intenses vers 1724 et 1695 cm^{-1} peuvent correspondre respectivement aux vibrations carbonyle C=O et groupe carbamate (-NH-COO-). Les larges bandes observées à 1238 et 1153 cm^{-1} peuvent être attribués à la flexion N—H et aux couplages C—N et Vibrations d'étirement C—O.

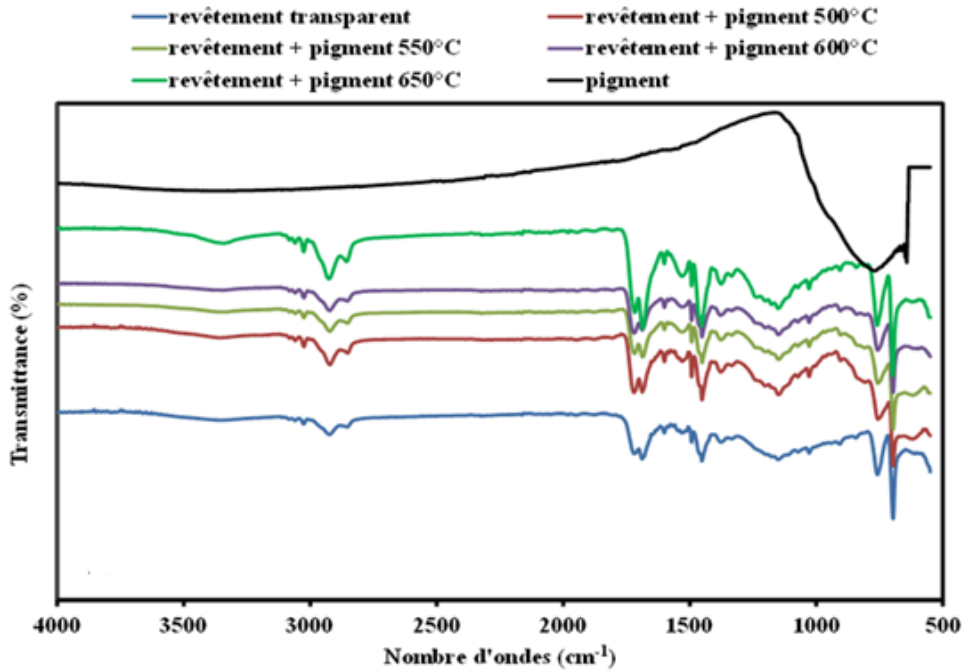


Figure 4 : Spectre IR du revêtement sans et avec pigment

3.3. Etude des plaques exposées

En termes de modifications de la perception de la couleur, une augmentation progressive de ΔE pour le revêtement polyuréthane non pigmenté a été observée pour une durée d'exposition de 480 heures. Cette

valeur était supérieure à celle des revêtements pigmentés pendant la durée sauf le revêtement pigmenté à 650°C. Après les 480 heures, une diminution de ΔE a été constatée jusqu'à la fin du test et la valeur trouvée était environ 2. Ces valeurs sont supérieures à la valeur limite (ΔE = 1) qui permet à l'œil humain de faire la différence de couleur. Néanmoins, Nous pouvons affirmer que les peintures jaunes contenant les pigments (BiCaZn)VO_4 calcinés 500°C et 550°C ont conservées leur couleur.

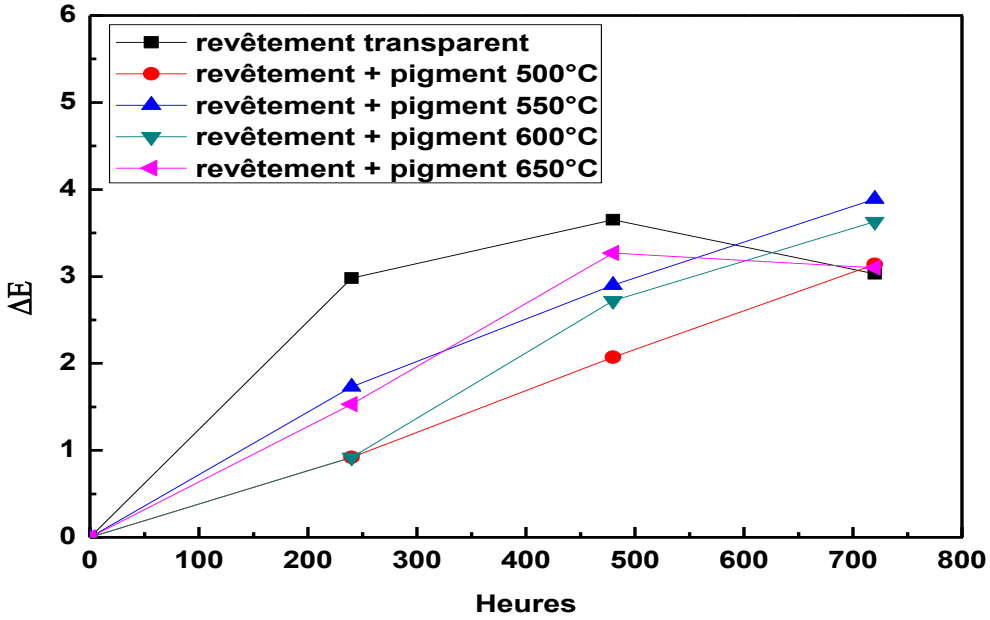


Figure 5 : évolution de couleur durant l'exposition UV-B

Une analyse IRTF a été réalisée afin de préciser les divers changements chimiques présents dans la structure des peintures. Les analyses IR des revêtements obtenus avec du revêtement transparent et pigmenté sont respectivement présentées à la **figure 6a** et **6b** car tous les revêtements pigmentés avaient des changements similaires. Ces différents spectres ont été collectés à quatre temps d'exposition (0 ; 240 ; 480 et 720 heures) de vieillissement UV et peuvent être décrits de la façon suivante : une fusion et une augmentation de l'intensité des pics dans la zone du carbonyle (1724 et 1695 cm^{-1}) attribuée la fonction chimique C=O, l'augmentation et l'étirement des bandes d'absorption correspondant respectives C=O et C—O supposeraient la formation des produits d'oxydation; la disparition du pic de C—H signifie une rupture de la liaison. Le revêtement polyuréthane transparent était sensible aux rayons UV-B et jaunissait après exposition, révélant une dégradation de la structure polymère. La couche transparente polyuréthane est susceptible de subir une dégradation photochimique conduisant à la formation de nouvelles fonctions des alcools et celle de l'ester. De plus, ces dégradations ont été moins prononcées dans les revêtements pigmentés par rapport au revêtement transparent. Ces observations sont bien ressenties lorsque le temps d'exposition est 720 heures.

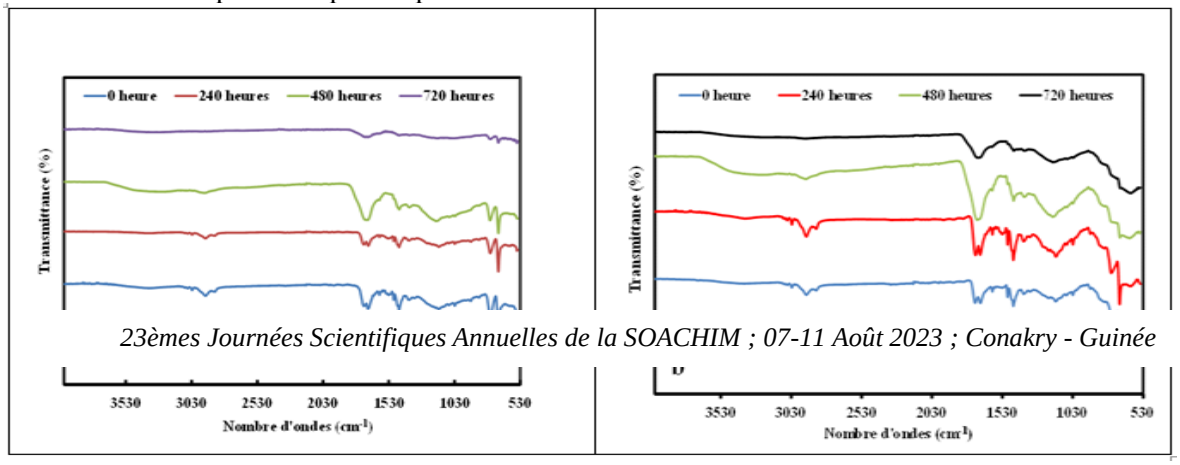


Figure 6 : spectre IR-TF : (a) revêtement transparent ; (b) revêtement pigmenté

Les changements dans la structure des revêtements transparents et pigmentés ont montré une dégradation par l'observation des spectres IR-TF, ce qui nous a amené à vérifier les propriétés protectrices des revêtements. Nous avons considéré les plaques revêtues exposées dans l'enceinte UV pendant 720 heures. L'effet barrière des revêtements a été suivi par la spectroscopie d'impédance électrochimique avec une solution de NaCl à 3,5%. Le modèle de Bode-Module a été utilisé pour l'étude comme l'illustre à la **figure 7**. La fréquence d'étude est comprise entre 10^{-2} et 10^{5} Hz. les pigments $(BiCaZn)VO_4$ calcinés à différentes température contenus dans le revêtement semblent offrir des garanties de protection plus importantes que le revêtement transparent. En effet, les diagrammes concernant le revêtement transparent présentaient des faibles valeurs du module à l'ordre de 10^{6}, par contre les revêtements pigmentés ont montré des fortes valeurs de l'impédance à l'ordre 10^{9} à 0,01 Hz pendant les mesures. Les résultats obtenus avec le revêtement poreux contenant les différents pigments ont permis de faire ressortir des hypothèses pour lesquelles les effets protecteurs du revêtement sont améliorés.

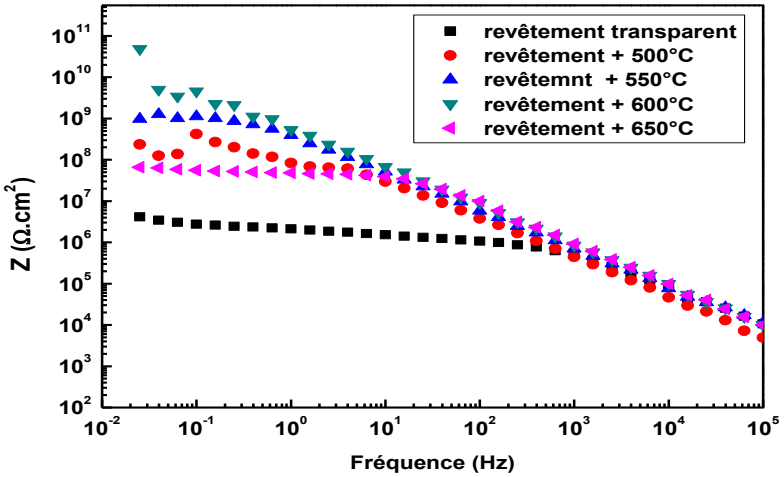


Figure 7 : spectre Bode-Module des revêtements

4. Conclusion

La stabilité de la couleur, la dégradation photochimique et les propriétés anticorrosion du revêtement à liant polyuréthane pigmenté ont été étudiées. Les plaques peintes ont été soumises à une exposition UV-B. Les résultats ont révélé une stabilité de la couleur des peintures durant les tests de vieillissement UV. Par contre, les spectres IR-TF montré des changements au niveau de la structure de toutes les séries de peintures. Les peintures contenant les pigments à base de Bi ont contribué à l'amélioration des propriétés protectrices du revêtement contre la corrosion des substrats métalliques, malgré les dégradations au niveau structural du revêtement.

5. Bibliographie

[1] M. Jansen, H.P. Letschert, Inorganic yellow-red pigments without toxic metals, Nature 404 (6781) (2000); 980–982, doi.org/10.1038/35010082

[2] G. Grundmeier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings: Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron; Corr. Sci. 48 (2006); 3716-3730; doi.org/10.1016/j.corsci.2006.01.007

[3] T. Masui, T. Honda, Wendusu, N. Imanaka; Novel and environmentally friendly $(Bi,Ca,Zn)VO_4$ yellow pigments; Dyes and Pigments 99 (2013) 636-641; .doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.06.030

Caractérisation physico-chimique des sables locaux de construction de la ville de Sikasso (Mali)

TRAORE Birama[1*], TOLOFOUNDIE Adama[1], DAMBE Souleymane[1], TRAORE Zoumana[2],

[1] Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Faculté des Sciences et Techniques (FST), Centre de mesure/Laboratoire de matériaux
[2] Centre de Formation et de Recherche en Industrie Textile (CERFITEX) de Ségou

Résumé : Les habitants de Sikasso troisième région du Mali utilisent des sables locaux de caractéristiques méconnues. Ce sont les sables alluvionnaires de Kléla, Nimporodioula et deux sables de carrière de Heremakono. Nous avons décidé d'étudier leurs caractéristiques physicochimiques afin de les valoriser. Cette étude est basée sur l'analyse granulométrique (AG) par laser et tamis, l'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (XRF) et l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Les études montrent que ces sables sont fortement silicatés avec une teneur en silice supérieure à 91%. Le rapport de silicium par rapport à l'aluminium est supérieur à 17, mais fortement prononcé pour les sables la carrière de Heremakono que dans les sables alluvionnaires de Kléla et Nimporodioula. Les quatre sables sont des sables moyens à tendance fines avec plus de 90% ayant un D_{90} supérieur à 480µm, mais celui de Kléla est de diamètre plus fin que les autres. Les quatre sables sont bien gradués, mais ceux de la carrière de Heremakono ont une granulométrie uniforme ($Cu < 2$), tandis que les sables alluvionnaires de Kléla et Nimporodioula ont une granulométrie étalée ($Cu > 2$).

Mots clés : Sable, caractérisation, granulométrie, analyse élémentaire, Sikasso.

Physicochemical characterization of local sands use for building Sikasso town (Mali)

Abstract : The inhabitants of Sikasso, the third region of Mali, use local sands of unknown characteristics. These are the alluvial sands of Kléla, Nimporodioula and two quarry sands of Heremakono. We decided to study their physicochemical characteristics in order to valorize them. This study is based on particle size analysis (GA) by laser and sieve, element analysis by X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. Studies show that the sands are highly silicated with a silica content of over 91%. The ratio of silicon to aluminium is greater than 17, but strongly pronounced for the Heremakono quarry than in the alluvial sands of Kléla and Nimporodioula. The four sands are medium-to-trend sands with more than 90% having a D_{90} greater than 480µm, but that of Kléla has a finer diameter than the others. The four sands are well graded, but those of the Heremakono quarry have a uniform grain size ($Cu < 2$), while the alluvial sands of Kléla and Nimporodioula have a spread out grain size ($Cu > 2$).

Keywords : Sand, characterization, grain size, elemental analysis, Sikasso.

1. Introduction

Le Mali est un pays en chantier, et la disponibilité des matériaux de construction est un enjeu capital pour la construction durable. Le cout des sables et leur disponibilité constitue un handicap pour la qualité des maisons. Les sables servent et continuent de servir comme matériau de construction associé ou non à d'autres matériaux. [1] Leurs qualités les prolifèrent de nombreuses propriétés physicochimiques et par conséquent de nombreux usages. Ils peuvent subir des traitements améliorant leurs propriétés physicochimiques. [2,3,4]

Les sables de construction du Mali viennent à priori du fleuve Niger qui engorge une grande quantité. [5,6] Le fleuve Niger est très éloigné de certaines grandes villes du Mali comme Sikasso. Ainsi, le sable du fleuve transporté à Sikasso est un matériau très cher qui n'est pas à la portée de tous. Les populations locales ont recours à des sables locaux disponible et à faible cout comparativement aux sables du fleuve Niger. Mais ces sables tout comme le sable du fleuve Niger sont méconnus du point de vue caractéristiques physicochimiques et teneur en polluants. [7, 8] La connaissance des caractéristiques des sables locaux permet de déterminer les compostions nécessaires en eau, ciment, sable et gravier pour le béton et le mortier. A Sikasso, troisième région du Mali, les habitants utilisent des sables locaux qui sont : les sables alluvionnaires de Kléla, Nimporodioula et deux sables de carrière venant de Heremakono. Nous avons décidé d'étudier les caractéristiques physicochimiques de ces sables afin de les valoriser. Cette étude est basée sur l'analyse granulométrique (AG) par laser et tamis, suivit de l'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (XRF) et une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Les teneurs en eau, soufre et matières organiques ont été mesuré et aussi le pH et la conductivité des solutions saturés de ces sables.

2. Matériel et méthodes

2.1. Site d'étude

Nous avons mené une enquête de terrain pour identifier les sables locaux couramment utilisés en construction à Sikasso, leurs bienfaits et les problèmes liés à leurs utilisations. Cette enquête nous a montré que les sables locaux couramment utilisés en construction mélangé au ciment sont :

- les sables blanc et rouge venant respectivement de la carrière de Heremakono repérée par la latitude N 11°19'22,56996'' et la longitude W 5°46'25,106616''. Ces sables blanc et rouge de Heremakono ont été codifié respectivement SKO-HCB et SKO-HCR,
- le sable venant de la rivière de Kléla codifié SKO-KC et repéré par la latitude N 11°43'51,96648'' et la longitude W 5°36'0,85572'',
- le sable venant de la rivière de Nimporodioula codifié SKO-NC et repéré par la latitude N 11°20'8,3652'' et la longitude W 5°47'30,48108''.

2.2. Matériel et méthodes

2.2.1. pH et conductivité

Le pH et la conductivité des solutions aqueuses de ces sables ont été mesuré respectivement avec le pHmètre de marque HI 2209 pH meter HANNA Instrument et le conductimètre de marque HI 8633 Conductivity meter HANNA.

2.2.2. Teneur en eau, en soufre et en matières organiques

Le four de marque Carbolite OWF 1200 Thermo a été utilisé pour la détermination des teneurs en eau, en soufre et en matières organiques. Les échantillons de sable sont séchés dans le four :

- à 105℃ pendant 24h pour déterminer leur teneur en eau,
- à 300℃ pendant 2h pour déterminer leur teneur en soufre,
- et à 500℃ pendant 3h pour déterminer leur teneur en matière organique.

2.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisé avec l'appareil de marque Mini-SEM SH-3000 Hirox Bruker avec les paramètres 15Kv, 110µA, grossissement 50, résolution 500 µm et HIGH Vac.

2.2.4. Analyses granulométriques :

2.2.4.1. Par laser

L'analyse granulométrique par laser a été utilisé pour déterminer la granulométrie de ces sables. L'appareil de marque FURBS Laser particule size analyser, model FBS987-ZXP numéro NKT25Y386 de limite de mesure en diamètre allant de 0,1µm à 2000µm en milieu liquide a été utilisé.

2.2.4.2. Par tamis

Les tamis Chinois de marque GB/T6003.1-2012 et de diamètre respectif : 2mm ; 1mm ; 0,5mm ; 0,25mm ; 0,125mm et 0,063mm ont été utilisé. La masse de chaque échantillon préalablement séché est 70g mesuré à la balance électronique model WA 3003 N.

2.2.5. Analyse élémentaire et moléculaire

Pour connaitre la composition en élément majeur et mineur de ces sables, l'appareil de marque Thermo Scientific Mobile test stand Niton XRF analyser Niton XL3t a été utilisé.

3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés physicochimiques

3.1.1. pH et conductivité

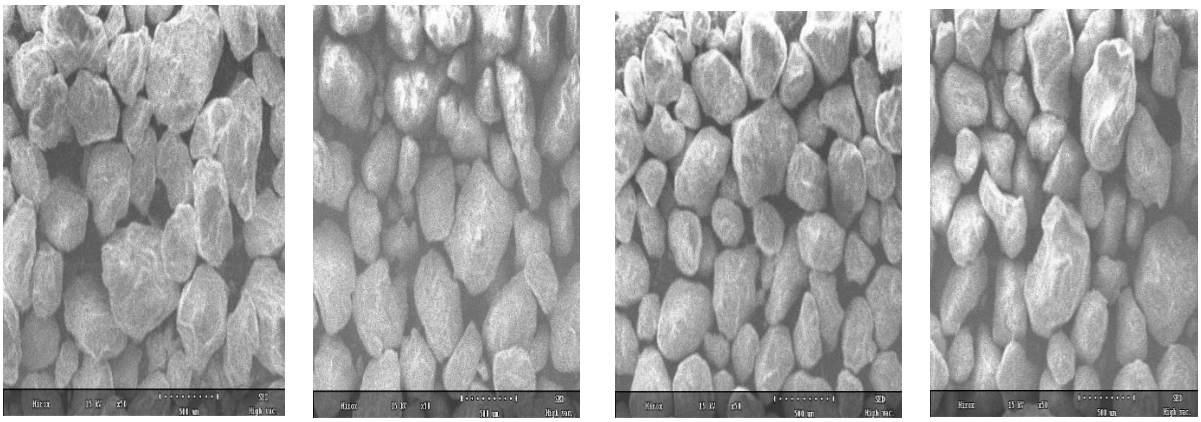
Le pH de ces sables est acide faible autour de 5,5 et la conductivité est basse autour de 8,5 mais légèrement élevé pour le sable de Nimporodioula.

3.1.2. Teneur en eau, en soufre et en matière organique

L'analyse des teneurs en eau, soufre et matière organique prouve que ces échantillons de sable ont une très faible teneur respectivement en eau (moins de 1%), en soufre (moins de 0,01%) et en matière organique (moins de 0,01%). En comparant ces sables, les teneurs sont légèrement plus grandes pour les sables alluvionnaires (SKO-KC et SKO-NC) par rapport aux sables de carrière (SKO-HCB et SKO-HCR).

3.2. Résultats des analyses microscopique à balayage

L'analyse morphologique montre que les grains de ces sables ne sont pas ronds comme en témoigne les photos MEB.



a) SKO-HCB_SECHE b) SKO-HCR_SECHE c) SKO-KC_SECHE d) SKO-NC_SECHE

Photo : *Images MEB des sables locaux séchés*

3.3. Résultats des analyses granulométriques :

3.3.1. Par laser :

Les résultats de l'analyse granulométrique par laser des quatre échantillons de sable sont énumérés dans le tableau 1.

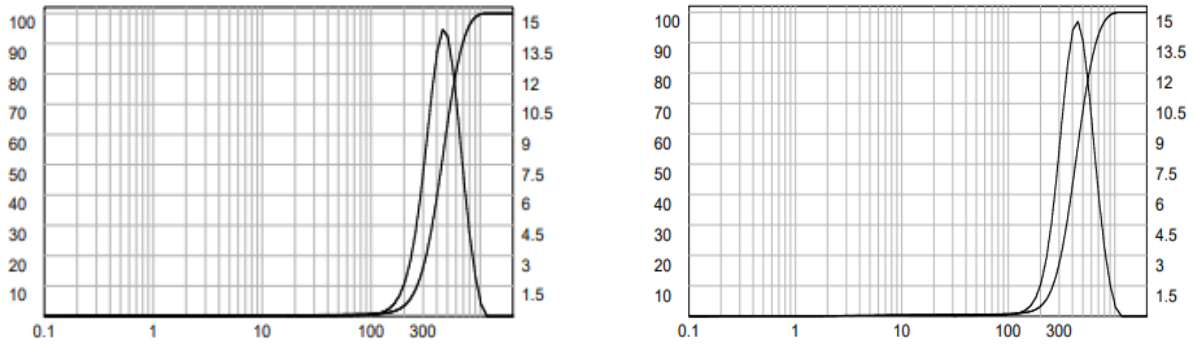
Tableau 1 : *Résultats de l'analyse granulométrique laser des sables locaux*

Echantillon de sable	D_{10} (mm)	D_{30} (mm)	D_{50} (mm)	D_{60} (mm)	D_{90} (mm)	Cu	Observations	Cc	Span	K (cm/s)
SKO-HCB	0,255	0,445	0,443	0,500	0,691	1,96	Sable séré	1,55	0,98	0,065
SKO-HCR	0,255	0,355	0,426	0,460	0,666	1,80	Sable séré	1,07	O,96	0,065
SKO-KC	0,115	0,210	0,278	0,310	0,483	2,69	Sable étalé	1,23	1,32	0,013
SKO-NC	0,169	0,267	0,349	0,390	0,556	2,31	Sable étalé	1,08	1,11	0,028

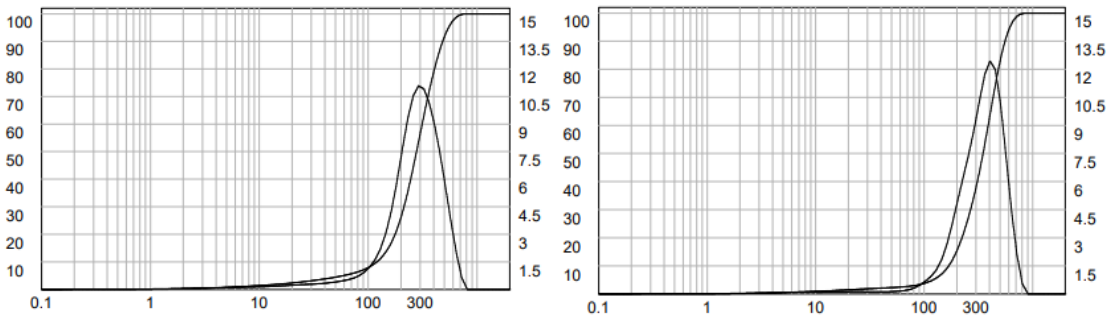
Les paramètres ont pour définition :

* D_{10} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 10% de la masse de l'échantillon.
* D_{30} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 30% de la masse de l'échantillon.
* D_{50} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 50% de la masse de l'échantillon.
* D_{60} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 60% de la masse de l'échantillon.
* D_{90} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 90% de la masse de l'échantillon.
* Cu = $\frac{D_{60}}{D_{10}}$: le coefficient d'uniformité.
* Cc = $\frac{{D_{30}}^2}{D_{60} \times D_{10}}$: le coefficient de courbure.
* Le span = $\frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$: donne une indication sur la largeur de la distribution granulométrique.
* K = $100(D_{10})^2$: la perméabilité ; elle caractérise la vitesse d'écoulement de l'eau au sein d'un matériau. [9]

La figure 1 montre les courbes granulométriques par laser obtenues à partir des quatre sables.



a) courbe granulométrique par laser de SKO-HCB b) courbe granulométrique par laser de SKO-HCR



c) courbe granulométrique par laser de SKO-KC d) courbe granulométrique par laser de SKO-NC

Figure 1 : *Courbes granulométrique par laser des quatre sables*

L'analyse des courbes granulométriques par laser montre que le diamètre des différents sables étudiés est compris entre :

* 0,944µm et 1179µm pour le sable SKO-HCB,
* 0,827µm et 1179µm pour le sable SKO-HCR,
* 0,448µm et 793,6µm pour le sable SKO-KC,
* 0,725µm et 905,6µm pour le sable SKO-NC.

Les sables de Heremakono montrent une richesse en grains fins avec une granulométrie uniforme ($Cu < 2$). Par contre, les sables de Kléla et Nimporodioula possèdent une granulométrie plus grande et moins uniforme. Les sables de Heremakono sont identiques avec le coefficient d'uniformité semblable et la perméabilité semblable.

La valeur des coefficients de courbure étant compris entre 1 et 3, alors Les sables étudiés sont bien gradués ou plus denses.

En analysant la perméabilité des échantillons, le tableau montre qu'elle est assez élevée chez ces quatre échantillons de sables étudiés.[9] Elle est identique pour les sables SKO-HCB et SKO-HCR issu de la même carrière mais de couleur différente. Par contre, la perméabilité du sable venant de Nimporodioula (0,028) est nettement supérieure à celle du sable venant de Kléla (0,013).

3.3.2. Par tamis :

Le tableau 2 donne les résultats de l'analyse granulométrique par tamis.

Tableau 2 : *Résultats de l'analyse granulométrique par tamis*

Echantillon	2mm	1mm	0,5mm	0,25mm	0,125mm		0,063mm	<0,063mm
SKO-HCB	0	0,138g	5,126g	56,584g	6,381g		1,220g	0,246g
SKO-HCR	0	0	2,622g	62,075g	4,208g		0,572g	0,337g
SKO-KC	0	0,015g	1,015g	43,368g	19,984g		4,048g	1,415g
SKO-NC	4,904g	1,945g	7,074g	42,619g	10,292g		2,292g	0,685g

En termes de pourcentage massique de grains ayant un diamètre des grains compris entre 2mm à 4,75mm ; 0,465mm à 2mm et 0,0625mm à 0,465mm, on a le tableau 3.

Tableau 3 : *Pourcentage massique de grains de sable*

Echantillon	> 2mm à < 4,75mm	> 0,465mm à < 2mm	> 0,0625mm à < 0,465mm
SKO-HCB	00%	7,520%	91,693%
SKO-HCR	00%	3,746%	95,507%
SKO-KC	00%	1,471%	96,286%
SKO-NC	7,006%	12,884%	78,861%

Les quatre échantillons de sables sont des sables moyens à tendance fines car ils contiennent plus de 75% en masse de grains de diamètre compris entre 0,0625mm à 0,465mm. Le sable de Nimporodioula (SKO-NC) contient plus largement par rapport aux trois autres un pourcentage élevé de grains moyens.

3.4. Résultats d'analyses chimiques des oxydes et éléments chimiques

La composition chimique en éléments majeurs des sables étudiés est dans le tableau 4.

Tableau 4 : *Composition chimique en éléments majeurs des sables locaux*

	Sables			
Oxyde	**SKO-HCB**	**SKO-HCR**	**SKO-KC**	**SKO-NC**
SiO_2	94,63	96,36	91,08	91,83
Fe_2O_3	0,42	0,51	2,89	2,18
Al_2O_3	4,21	2,67	4,72	4,36
K_2O	0,00037	0,00034	0,091	0,15
CaO	0,74	0,46	0,58	0,57
MgO	0,0005	0,0005	0,39	0,56
SO_3	0,00075	0,00071	0,08	0,1
Cr_2O_3	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
P_2O_5	0,00069	0,00064	0,17	0,29

Tous les sables étudiés ont une teneur en silice supérieur à 91%, mais elles restent inférieures aux 98% de la norme NF EN 197-1 de 2006 en termes de silice dans le sable. Les sables provenant de la carrière de Heremakono sont les plus riches en silice. Le deuxième élément majeur des différents sables étudiés est l'alumine. Le troisième élément majeur des sables SHO-KC et SKO-NC issu des rivières est l'hématite. Par contre pour les sables issus de la carrière de Heremakono, le troisième élément majeur est la chaux et après viens l'hématite.

Si nous comparons les sables locaux de Sikasso du point de vue composition chimique en éléments majeurs avec ceux du Congo, on constate que les sables locaux de Sikasso possèdent pratiquement les mêmes principaux oxydes que certains sables locaux du Congo (exemple le sable concassé et le sable Congo). Les sables locaux de Sikasso ont une teneur en silice inférieure à 98%. [10]

La teneur des sables locaux en silice étant inférieure à 98% fait ces sables locaux ne peuvent pas être utilisé en verrerie comme les dépôts de sables du territoire de Madimba (Kongo central) dont la teneur en silice est nettement supérieure à 98,9%. [11]

L'analyse élémentaire prouve une très forte teneur en silicium dans les quatre échantillons de sable. Le rapport de la quantité de silicium sur l'aluminium est de 19,84 pour le sable blanc de Heremakono, 31,83 pour le sable rouge de Heremakono, 17,05 pour le sable de Kléla et de 18,62 pour le sable de Nimporodioula.

Les autres éléments chimiques (Al, Fe, Ca, Mg, Ti, P, K, S, Ba, Zr) ont une teneur élevée plus dans les sables alluvionnaires de Kléla et Nimporodioula que dans les sables de carrière de Heremakono. Ces sables ne contiennent pas de métaux lourds.

La figure 2 met en évidence la courbe comparative des proportions en éléments chimiques des quatre sables.

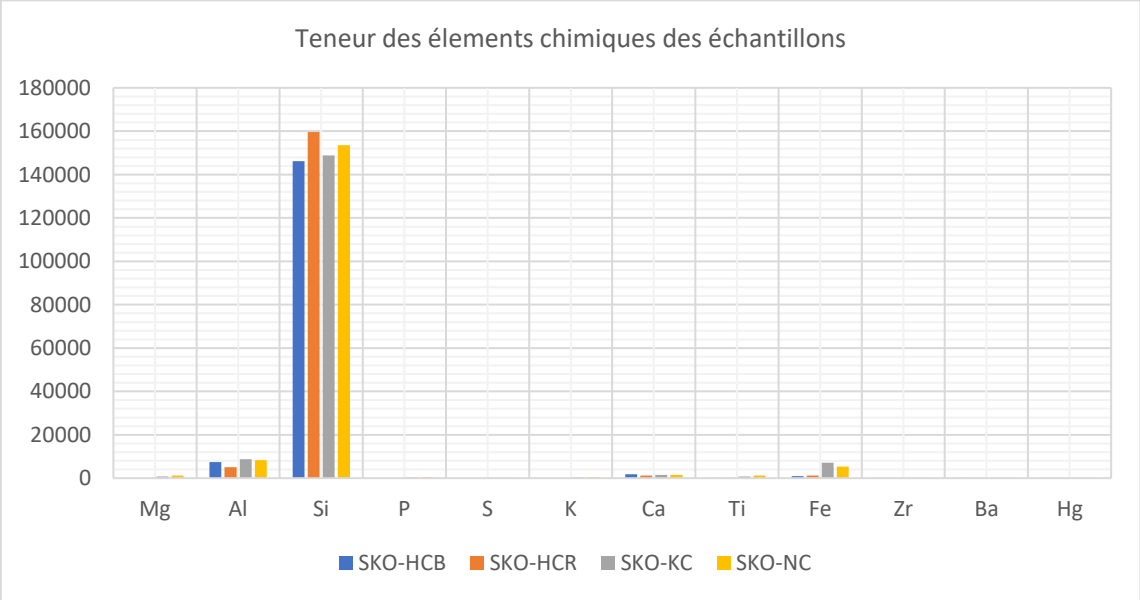


Figure 2 : *Proportions en éléments chimiques des quatre sables*

4. Conclusion

Les sables de Heremakono sont de granulométrie uniforme, tandis que ceux de Kléla et Nimporodioula sont de granulométrie plus grande et moins uniforme. Ces quatre sables sont constitués en majorité de silice à plus de 91% mais inférieure à 98%, suivit de l'alumine puis de l'hématite. Le rapport silice alumine est en moyenne supérieure à 17 pour tous ses quatre sables. L'analyse élémentaire prouve aussi que ces sables ne sont pas pollués en métaux lourd. Les sables locaux utilisés dans la construction venant de la carrière de Heremakono, de la rivière de Kléla et de Nimporodioula sont des sables moyens à tendance fine. Ces sables sont appropriés pour la construction, mais il serait souhaitable d'étudier les proportions sable ciment eau convenable pour les formulations de béton, brique, mortier…

5. Bibliographie

[2] Frank Neumann, Manfred Curbach, ≪*Thermal treatment of desert sand to produce construction material*≫, MATEC Web of Conferences 149, 01030, 2018.

[3] Moustapha Sawadogo, Issiaka Sanou, Yéri Dah, Boubacar Traoré, Youssouf Sawadogo, Drissa Samaké, Cheick Dembelé, Lamine Zerbo, Mohamed Seynou. ≪*Résistance aux chocs thermiques et aux attaques chimiques de briques réfractaires à base d'argile kaolinitique et de sable*≫ Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2021), 050 : 50-56, 26ème Année, 2021.

[1] Moussa Thiam, Mamadou Fall, M. S. Diarra, ≪*Mechanical properties of a mortar with melted plastic waste as the only binder : influence of material composition and curing regime, and application in Bamako*≫, Elsevier, Case studies in construction materials 15, e00634, 2021.

[4] Tatiana K. Djouman, Cherif B. Biryondeke, Grégoire Kandjo, François Ngapgue, ≪*Caractérisation physique des sables de rivières en vue de leur meilleure utilisation dans la confection des bétons*≫, International journal of innovation and scientific research, Vol 25, numéro 2, 517-527, ISSN : 2351-8014, Juillet 2016.

[5] Mathilde Collerie, Luc Ferry, ≪*Etude et cartographie des sites d'extraction et de dépôt de sable et graviers sur le Niger entre Ségou et Kona, et sur le Bani, entre Douna et Mopti. Caractérisation de la filière*≫, 26 mai-31 juillet 2008.

[6] Luc Ferry, Michel Mietton, Nadine Muther, Didier Martin, N'Tjie Coulibaly, Myriam Laval, Francois-Xavier Basselot, Youma Cisse Coulibaly, Mathilde Collerie, Kevin de la Croix, Jean-Claude Olivry, ≪*Extraction de sables et tendance à I'incision du Niger supérieur (Mali)*≫, Geomorphologie : relief, processus, environnement, n° 3, 351-368, 2012.

[7] Fatoumata Maiga, Abdoulkadri Oumarou Touré, Ahamadou Diya, Issa Ouattara, Sidiki Doumbia, ≪*Les effets de l'orpaillage par drague sur la biodiversité aquatique de la rivière Baoulé dans la commune rurale de Kémékafo, région de Dioila*≫, Revue Africaine des Sciences Sociales et de la Santé Publique, Volume 4 (1), 20 mars 2022.

[8] A. Laasri, S. Et-taleb, Y. Morad, M. Hilali, A. Benlhachemi, ≪*Etude physico-chimique des sables des eaux marines de la région de Sidi Ifni : granulométrie et détermination de la concentration des métaux lourds*≫, J. Mater. Environ. Sci. 7 (12), 4778-4785, 2016.

[9] R. Aba aaki, R. Aba aaki, M. Ez-zahery, S. Et-Taleb, R. El haouti, A. Bousskri, M. Abbaz, S. Lhanafi, N. El Alem , ≪ *Monitoring of heavy metals (Cd, Pb, Cr and Zn) of industrial wastewater by the process of infiltration percolation (case of sand of M'Zar and sand of Oued Souss)*≫, Mor. J. Chem. 2 (5), 494-501, 2014.

[10] Raymond Gentil Elenga, Louis Ahouet, Ngombé Itoua, Serge Konda, Guy Richard Mouengue, ≪*Propriétés des sables utilisés dans la construction au Congo et formulation d'un sable normalisé local*≫, RAMReS. Vol. 3 (1), 7-13, ISSN : 2312-8712, Décembre 2018.

[11] Daddy Patrick I. Lofongo, Candice K. Kaseme, Alex M. Kalambay, Arsene I. Batoko, Patrick M. Kant, ≪ *Propriétés Physico-Chimiques des Dépôts de Sables du Territoire de Madimba (Kongo Central), Favorables pour l'Industrie de la Verrerie* ≫, ACASTI and CEDESURK, ISSN : 2410-4299, 27 Juillet 2021.

Caractérisation Physico-Chimique de Deux Argiles de Dabou en vue de les utiliser dans le Traitement des eaux usées de teinture

Wilfried Aristide Atsé[1*], Marc Marie-Maurice Mélèdge Essi[1], Bi Irié Hervé Gouré Doubi[2], Mahamadou Kamagaté[3], Aké Pierre Aké[1], Alfred Niamien Kouamé[1], Segneninhinténin Bakary SORO[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[2]*Unité de Formation et de Recherche en Sciences Biologiques, Université Péléforo Gon Coulibaly, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire Central d'Analyses, Université de Man, Man, Côte d'Ivoire*
**wilfriedaatse@gmail.com*

Résumé
Dans le cadre général de la valorisation des argiles de Côte d'Ivoire afin de les utiliser dans la dépollution des eaux. Ce travail a pour objectif principal d'étudier les propriétés physico-chimiques de deux argiles de Dabou dans l'optique de les utiliser dans des procédés chimiques de traitement d'eaux usées de teinture. L'eau est indispensable à toutes les activités humaines quotidiennes. Les ressources en eau potable étan affectées et la quantité d'eaux usées étant de plus en plus importante, ce phénomène est à l'origine de la plupart des préoccupations environnementales [1]. Pour pallier ces inconvénients, l'utilisation de catal seurs solides est une solution intéressante [2].
Les argiles [3] sont les supports les plus utilisés dans la littérature. Les résultats de l'analyse chimique et de la diffraction des rayons ont montré que les échantillons DAB1et DAB2 sont des argiles constituées de kaolinite avec 51,17% pour DAB1 contre 65,81% pour DAB2 et de quartz avec respectivement 41,76 et 25,8% pour DAB1 et DAB2, de goethite avec 9,96% pour DAB1 et 12,8% pour DAB2. L'ensemble des résultats de la caractérisation physico chimique permettent de conclure qu'ils peuvent être utilisés dans des études d'adsorption et dans le phénomène fenton hétérogène pour le traitement des eaux.
Mots clés : argiles, physico-chimie, traitements des eaux

Abstrat
With in the general framework of the valorization of clays from Côte d'Ivoire in order to use them in the depollution of water. The main objective of this work is to study the physicochemical properties of two Dabou clays with a view to using them in chemical processes for the treatment of dyeing wastewater. Water is essential for all daily humain activities. Drinking water resources being affected and the quality of wastewater being increasingly important, this phenomon is at the origin of most environmental concerns [1]. To overcome these drawbacks, the use of solid catalysts in an interesting solution [2]. Clays [3] are the most widely used supports in the literature. The results of the chemical analysis and the ray diffraction showed that the DAB1 and DAB2 samples are clays made up of kaolinite with 51.17% for DAB1 against 65.81% for DAB2 and quartz respectively 41.76and 25.8% for DAB1 and DAB2 goethite with 9.96% for DAB1 and 12.8% for DAB2. All the results of the physicochemical characterization lead to conclusion that they can be used in adsorption studies and in heterogeneous fenton phenomenon for water treatment.
Keywords : Clays, physico-chemicals, water treatment

1. Introduction

L'eau est indispensable à toutes les activités humaines quotidiennes. L'eau est également un mo yen efficace de transport et de propagation de la pollution, car elle est impliquée dans plusie urs activités tels que les industriels (papier, agro-alimentaire, textile). Les ressources en eau p otable étant affectées et la quantité d'eaux usées étant de plus en plus importante, ce phénom ène est à l'origine de la plupart des préoccupations environnementales [1]. La directive europ éenne 2013/39 du 12 août 2013 commence par ce préambule : « La pollution chimique des e aux de surface constitue une menace pour le milieu aquatique, avec des effets tels que la tox icité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation de polluants dans l'éco système et la perte des habitats et de la biodiversité, et constitue également une menace pour la santé humaine. En priorité, les causes de la pollution doivent être identifiées et les émissi ons de polluants doivent être traitées à la source, de la manière la plus efficace sur le plan é conomique et environnemental. Il convient ensuite que pour réduire les coûts de traitement et améliorer la qualité de l'eau, « le développement de technologies innovantes de traitement de l'eau pourrait être stimulé ».Les procédés d'oxydation avancés (AOP) constituent une large cat égorie de procédés de traitement basés sur la production d'oxydants puissants, principalement

des radicaux hydroxyles. Le procédé Fenton est l'un des POA connus. L'utilisation du procédé Fenton en phase homogène présente plusieurs inconvénients, notamment son coût de traitement relativement élevé lié à la nécessité de conditions de réaction spécifiques (pH, température) et à la production de boues ferreuses. Pour pallier ces inconvénients, l'utilisation de catalyseurs solides est une solution intéressante [2].

Les catalyseurs Fenton hétérogènes peuvent être classés en deux catégories : les catalyseurs synthétiques et naturels.Les catalyseurs synthétiques sont généralement préparés en insérant du fer dans un matériau solide appelé support. Le choix du type de support pour les catalyseurs de Fenton hétérogènes est d'une importance primordiale car la capacité de l'ion fer à réagir avec le peroxyde d'hydrogène est affectée par la taille et la structure du support [3]. Différentes matrices sont utilisées comme supports. Les argiles [4] [5] [6], la zéolithe [7] [8] [9], le gel de silice [10] et le charbon actif sont les supports les plus utilisés dans la littérature. Il existe un grand intérêt pour l'utilisation des charbons actifs comme support de catalyseur hétérogène de Fenton. La recherche sur le charbon actif à faible coût, à grande surface et respectueux de l'environnement s'est intensifiée pour établir les avantages de son utilisation dans les technologies de traitement des eaux usées. Bien que le coût de production du charbon actif puiset être réduit, les méthodes d'imprégnation du fer sont coûteuses et onéreuses.

Les catalyseurs naturels, contrairement aux synthétiques, ne nécessitent pas l'étape d'insertion du fer avant d'être utilisés dans le procédé Fenton hétérogène. La latérite est un exemple de catalyseurs naturels. Il peut être utilisé directement comme catalyseur dans le procédé Fenton car il contient naturellement du fer. Contrairement au charbon actif, la littérature existante sur l'utilisation de la latérite comme catalyseur de Fenton hétérogène est limitée [11].

L'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des effluents aqueux est le charbon actif. Cet adsorbant est un produit importé dont le coût augmente celui du traitement des effluents. L'utilisation des argiles comme adsorbants présente un intérêt dans le traitement des eaux usées industrielles. Les argiles ont une grande variété d'utilisations en raison de leurs propriétés physico-chimiques [12] [13] [14]. Par ailleurs, des études menées de 1963 à 1969 par la Société pour le Développement Minier (SODEMI) ont montré que la Côte d'Ivoire regorge de nombreux gisements d'argile[15].Afin de promouvoir l'utilisation de ces argiles locales dans le traitement de l'eau, deux échantillons d'argile de Dabou, une ville située dans le sud de la Côte d'Ivoire, notamment dans la région des grands ponts, ont été utilisés dans cette étude. Ces argiles sont scientifiquement peu connues. En effet, les travaux sur l'utilisation de l'argile youhouill (Dabou) comme catalyseur hétérogène de Fenton sont quasiment inexistants dans la littérature. L'objectif de cette étude est donc de réaliser une caractérisation physico-chimique et minéralogique de cette argile afin de conclure sur la possibilité de l'utiliser dans la dépollution et le traitement des déchets industriels.

2. Matériels et techniques expérimentales

Les matériaux argileux utilisés dans cette étude proviennent de la région de Dabou située au sud de la Côte d'Ivoire. Les deux échantillons référencés DAB 1 et DAB 2 ont été prélevés dans le même puits à une profondeur de 4 m et 4,1 m respectivement. Le site d'échantillonnage est situé aux coordonnées 05˚21'29"N et 04˚3'18"W. Les échantillons ont d'abord été séchés puis broyés et tamisés à 100 µm avant de procéder aux différents tests de caractérisation physicochimique.

Le spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum 1000 a été utilisé pour enregistrer les spectres infrarouges des deux échantillons.L'analyse chimique élémentaire des échantillons d'argile a été réalisée par spectrométrie d'émission plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) à l'aide d'un spectromètre de type ANTON Paar.

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre multifonction GBC-EMMA. Elle a permis de déterminer les phases minérales présentes dans les deux échantillons d'argile. L'identification des phases minérales a été faite en comparant les diffractogrammes obtenus avec la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) à l'aide du logiciel EVA (Brukers AXS).

La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET. Les mesures ont été réalisées après dégazage des échantillons à 200˚C. pendant 16 h, avec l'appareil Micro meritics TriStar II.

3. Résultats et discussion

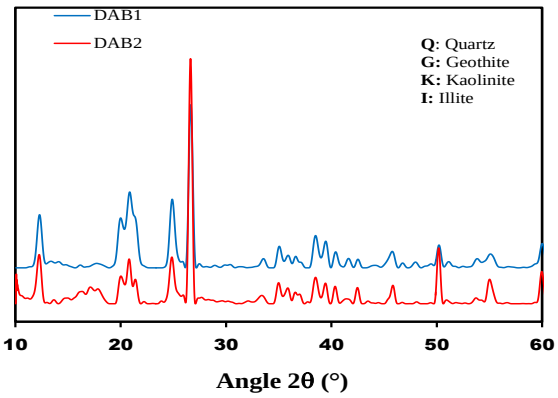
Le tableau 1 présente les résultats de l'analyse chimique des deux échantillons d'argile.
Le **tableau 1** présente les résultats de l'analyse chimique des deux échantillons d'argile.

Tableau 1 : Composition chimique (% massique d'oxyde)

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2	SiO_2/Al_2O_3
DAB 1	67,54	21,87	8,95	-	0,51	-	0,08	1,05	3,09
DAB 2	58,21	28,11	11,55	-	0,65	-	0,09	1,38	2,07

Les résultats de l'analyse chimique montrent que les deux échantillons contiennent des quantit és importantes de silice SiO2 avec respectivement 67,54% et 58,21% pour DAB 1 et DAB 2. Ils contiennent également de l'alumine Al2O3 avec 21,87% pour DAB 1 et 28,11% pour D AB 2. Les fortes teneurs en silice et alumine montrent que ces deux échantillons sont des al uminosilicates [18]. Le DAB 1 est plus riche en silice que le DAB 2. Cependant, il contient moins d'alumine Al2O3, d'oxyde de fer Fe2O3, d'oxyde de potassium K2O et d'oxyde de tita ne TiO2 que le DAB 2. L'absence d'oxyde de calcium CaO et d'oxyde de magnésium MgO suggère que les échantillons contiennent très peu ou pas de composés riches en calcium (calc ite, dolomite, smectites...) et en magnésium (chlorite). Outre ces deux oxydes majeurs, ils con tiennent une quantité relativement importante d'oxyde de fer, ce qui suggère la présence de p hases ferriques. Dans la littérature [19] [20]. Le fer se trouve dans les sols sous forme d'oxy des et d'oxyhydroxydes dont les plus importants sont l'hématite (-Fe2O3), la maghémite (-Fe2 O3), la goethite (-FeOOH), la lépidocrocite (-FeOOH) et la ferrihydrite (Fe2O3, H2O avec 0, 5 < < 2,5). Le DAB 2, qui contient environ 11,55 % de Fe2O3, peut être qualifié d'argile l atéritique. En effet, selon [21], une teneur en argile latéritique dans Fe2O3 est comprise entre 10% et 50%.

De plus, la forte teneur en fer de ces échantillons (8,95 % dans le DAB 1 % et 11,55 % da ns le DAB 2) pourrait, par la réaction de Fenton, induire la production de radicaux hydroxyl es [22]. De plus, les oxydes K2O, Na2O et TiO2 sont présents en faible quantité. Les valeur s des rapports SiO2/Al2O3 sont respectivement de 2,07 et 3,09 pour le DAB 1 et le DAB 2. Ces rapports sont élevés par rapport à ceux généralement rencontrés pour les kaolinites qui sont de 1,18 [23]. Ces rapports élevés suggèrent la présence de silice libre et de minéraux ar gileux de type 2:1 [13]. Les faibles teneurs en TiO2 et K2O pourraient suggérer la présence de faibles quantités de composés riches en titane (anatase et rutile) et en potassium (illite, m uscovite, etc.) dans les échantillons. La figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons étudiés.



Les diffractogrammes révèlent que les deux échantillons ont la même composition minéralogiq ue car les lignes caractéristiques des phases minérales mises en évidence sont parfaitement su perposées. Ce sont la kaolinite (12.48˚ ; 35.24˚ ; 55.5˚),

l'Illite (25,16° et 46,14°), quartz (26,98° ; 39,36° ; 50,18°) et goethite (21,06° et 54,4°).
Les résultats de l'analyse chimique combinés à ceux de la diffraction des rayons X ont permis de déterminer la composition minéralogique semi-quantitative des deux échantillons. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Compositions minéralogiques semi-quantitatives de DAB 1 et DAB 2.

Echantillons	Quartz	Kaolinite	Illite	Goethite	Total
DAB 1	41,76	51,17	4,32	9,96	107,21
DAB 2	25,08	65,81	5,51	12,80	109,20

Les résultats de la composition minéralogique révèlent que les deux échantillons sont principalement constitués de kaolinite (51,17 % et 65,81 %). Le DAB 2 est plus riche en kaolinite (65,81%), en illite (5,51%) et en goethite (12,80%) que le DAB 1. Cependant, il contient une teneur en quartz plus élevée. La présence de goethite en quantité relativement importante pourrait rendre les deux échantillons particulièrement adsorbants. En effet, les travaux de [19] [24] utilisant des matériaux argileux de Côte d'Ivoire pour éliminer les phosphates ont montré que la teneur en goethite améliorait la capacité d'adsorption des échantillons d'argile utilisés.
Le tableau 3 présente les mesures de la surface spécifique et de la masse volumique des deux échantillons.

Tableau 3 : Surfaces spécifiques et masses volumiques des échantillons DAB 1 et DAB 2

chantillon	**DAB 1**	**DAB 2**
Surface spécifique (m^2/g)	39,16	25,72
Masse volumique apparente (g/cm^3)	2,47	2,72

La surface spécifique du DAB 2 (25,72 m2 /g) se situe dans la gamme 10 - 30 m2 /g des kaolinites) [25] [26] ; ce qui confirme que cet échantillon est riche en kaolinite en se référant aux résultats de la composition minéralogique. La surface spécifique du DAB 1 (39,16 m2 /g) est légèrement supérieure à celle du DAB 2. Cette valeur plus élevée s'explique d'une part par la grande quantité de minéraux argileux (kaolinite et illite) car plus les particules sont petites. d'un sol, plus sa surface spécifique est grande [27]. En revanche, il serait lié au taux élevé de composés de fer dans cet échantillon (12,8 % de goethite). En effet, il a été montré dans la littérature une évolution très proche de la surface spécifique des argiles de type kaolinitique en fonction du taux de composés de fer [28].

4. Conclusion

L'objectif principal de cette étude était de déterminer les propriétés physico-chimiques de deux argiles locales afin de les utiliser dans le traitement des eaux usées de teinture.
Au terme de ce travail, il apparaît que les argiles DAB 1 et DAB 2 prélevées dans un même puits à des profondeurs différentes ont la même composition chimique et minéralogique. En effet, les résultats ont montré qu'il s'agit d'argiles de type kaolinitique constituées majoritairement de kaolinite (51,17% et 65,85% respectivement pour DAB 1 et DAB 2) et de quartz (41,76% pour DAB 1 et 25,08% pour DAB 2). La grande quantité de minéraux argileux (Kaolinite et Illite) montre que ces argiles peuvent être utilisées dans les études d'adsorption qui seront mises en œuvre dans le traitement des eaux usées de teinture. De plus, ces échantillons contiennent une quantité relativement importante de composés de fer (goethite) ce qui justifie une surface spécifique importante (>25%) dans chacun d'eux. La présence de goethite et la grande surface spécifique des échantillons permettent de conclure que ces argiles peuvent être valorisées dans le procédé hétérogène Fenton pour la dépollution des eaux usées de teinture.

Les références

[1] Kamel, R. et Habiba, D. (2019) Synthèse et caractérisation de l'hydroxyde double lamellaire (ZnAlHDL) et application à l'élimination des colorants anioniques
[2] JH Ramirez, FJ Maldonado - Hódar , AF Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.
A.Costa , LM Madeira, Appl . catal . B Approx. 2007, 75, 312-323.
[3] S. Navalon , M. Alvaro, H. Garcia, Appl . catal . B Approx. 2010, 99, 1-26.

[4] D. Tabet , M. Saidi , M. Houari, P. Pichat , H. Khalaf , J. Environ. Manage. 2006, 80, 342-346.
[5] N.k. Daud , B. H. Hameed, Desalination 2011, 269, 291-293.
[6] H. Bel Hadjltaief , P. Da Costa, P. Beaunier , ME Gálvez , M. Ben Zina , Appl. Clay Sci. 2014, 91-92, 46-54.
[7] BA Ünnü , G. Gündüz , M. Dükkancı , Desalination Water Treat.2016, 57, 11835-11849.
[8] AV Russo, A. Labourt , PG Bercoff , SE Jacobo , Optimization 2015, 4, 19-25
[9] ML Rache , AR García , HR Zea , AMT Silva, LM Madeira, JH Ramírez , 7th Int.Conf . About. catal . ICEC 2012 Lyon Fr. 2014, 146, 192-200.
[10] F. Martinez, G. Calleja , JA Melero , R. Molina, Appl. catal . B Approx. 2007, 70, 452-460.
[11] AR Khataee , SG Pakdehi , J. Taiwan Inst. Chem . Eng. 2014, 45, 2664-2672.
[12] Diawara SO. (2009) . Geotechnical, chemical and mechanical characteristics of the clay materials used in the construction of the current city of Djenné: reinforcement tests. Thesis of the University of the University of Bamako, Mali. p. 187.
[13] Sorghum B. (2013) . Characterization and valorization of some clays from Burkina Faso: application to water treatment and construction geomaterials . Doctoral thesis, University of Ouagadougou . p. 177.
[14] Keita I. (2014) . Clay geomaterials from Mali for construction . Mechanical properties, durability and role of tannins. Doctoral thesis, University of Technical and Technological Sciences of Bamako; University of Limoges. p. 209.
[15] E. EMERUWA "Raw materials for ceramic use in Côte d'Ivoire". Report by SODEMI, Abidjan, No. 634 (1993) 16
[16] Njopwouo D. (1984) . Mineralogy and physicochemistry of Bomkoul and Balengou clays (Cameroon). Use in the polymerization of styrene and in the reinforcement of natural rubber. State doctoral thesis from the University of Yaoundé, 300 p.
[17] Yvon J., Baudraco J., Cases JM and Weiss J. (1990) . Clay materials, Structure, Properties and Applications: Elements of quantitative mineralogy in micro-analysis of clays. A. Decarreau , Ed. French Society of Mineralogy and Crystallography (SFMC), Paris, 473-4
[18] Nirmala , G., and Viruthagiri , G. (2015) . A view of microstructure with technology behavior of waste incorporated ceramic bricks. Spectrochemistry Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 135: 76–80.
[19] Sei J., Jumas JC, Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H., Staunton S. (2002). Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the ivory coast. Clays and Clay Minerals , Vol. 50, No. 2, 219 - 224.
[20] Soro NS, (2003) . Influence of iron ions on the thermal transformations of kaolinite. Doctoral thesis from the University of Limoges, 176 p.
[21] Lacroix, A. 1913 . The laterites of Guinea and the weathering products associated with them. Flight. 10. Masson and co .
[22] Williams Lynda B., Shelley E. Haydel , Rossman F. Giese Jr. and Dennis D. Eberl (2008): Chemical and mineral characteristics of French green clays used for healing. Clays and Clay Minerals, Vol. 56 (4): 437–452
[23] Lecomte-Nana, G., Bonnet, J.-P., and Soro, N. (2013) . Influence of iron onto the structural reorganization process during the sintering of kaolins . Journal of the European Ceramic Society, 33(4), 661–668.
[24] Sorghum B. (2013) . Characterization and valorization of some clays from Burkina Faso, application to water treatment and construction geomaterials . Doctoral thesis, University of Ouagadougou . p. 177.
[25] Schwertmann , U., Cornel , RM , Iron Oxides in the laboratory - preparation and characterization . 2000 : Germany Wiley -VCH edition .
[26] Bentahar Y., (2016). Physico-chemical characterization of Moroccan clays: application to the adsorption of arsenic and cationic dyes in aqueous solution. Doctoral thesis from Abdelmalek Essaadi University of Tetouan and Nice Sophia Antipolis University, Morocco, 168 p.
[27] Fabien H. (2008) . Modeling of clay mineral diffractograms in complex assemblages in two temperate climate soils. Mineralogical and pedological implications. Doctoral thesis from the University of Poitiers, 205 p.
[28] Feller, C., Schouller , E., Thomas, F., Rouiller , J., and Herbillon , AJ (1992) . N2-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. Soil Science, 153(4), 293–299.

Étude des oxydations et réductions physiques et chimiques du graphène

Tamboura Mamadou, Gosteva Ekaterina Alexandrovna A, Chijov Maxim Vladimirovitch

National University of Science and Technology MISIS

Résumé : Le graphène est un matériau deux dimension composé de carbone disposé en nid d'abeille, qui possède des propriétés optiques et électriques prometteuses pour l'électronique et l'optoélectronique [1]–[3]. Cependant, l'obtention de ce matériau se fait généralement par des méthodes coûteuses en énergie et en temps, telles que le dépôt de vapeur de carbone (CVD) ou l'épitaxie[4]. Pour pallier cette limitation, l'utilisation de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde réduit du graphène (RGO) peut être envisagée. Dans cette étude, des oxydations et des réductions physiques et chimiques de nanoparticules de graphène ont été effectuées. Les produits obtenus ont été analysés par la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus ont permis de discuter de l'efficacité de ces méthodes, de leur impact environnemental et des mécanismes réactionnelles impliqués. En outre l'impact du degré d'oxydation sur les propriétés optiques et la conductivité électrique du graphène. La possibilité d'une oxydation contrôlée du graphène a été proposé dans nos perspectives de recherche.
Mots clés : Graphène, oxydation, réduction

Study of the physical and chemical oxidations and reductions of graphene

Abstract: Graphene is a two-dimensional material composed of carbon arranged in a honeycomb pattern, which has promising optical and electrical properties for electronics and optoelectronics [1]-[3]. However, obtaining this material is usually done by energy and time-consuming methods, such as carbon vapor deposition (CVD) or epitaxial grow [4]. To overcome this limitation, the use of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) can be considered. In this study, physical and chemical oxidations and reductions of graphene nanoparticles were performed. The obtained products were analyzed by scanning Raman spectroscopy. The results obtained allowed to discuss the efficiency of these methods, their environmental impact and the reaction mechanisms involved. In addition, the impact of the degree of oxidation on the optical properties and electrical conductivity of graphene. The possibility of tailored oxidation of graphene has been proposed in our research perspectives.
Key words: Graphene, oxidation, reduction

Introduction : Le graphène est un matériau deux dimension composé de carbone disposé en nid d'abeille, qui possède des propriétés optiques et électriques prometteuses pour l'électronique et l'optoélectronique [1]–[3]. Cependant, l'obtention de ce matériau se fait généralement par des méthodes coûteuses en énergie et en temps, telles que le dépôt de vapeur de carbone (CVD) ou l'épitaxie [4]. Pour pallier cette limitation, l'utilisation de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde réduit du graphène (RGO) peut être envisagée. Cette méthode de production du graphène consiste en l'exfoliation du graphite hautement orienté à l'aide de l'ultrason [5] et d'une oxydation chimique[6]. Ainsi, les matériaux obtenus diffèrent en structure et en propriétés du graphène pur. Ils contiennent des groupes chimiques tels que -COOH, -CO et -OH et sont appelés oxyde de graphène (GO) et oxydes de graphène réduits (RGO). Les oxydes de graphène réduits sont en fait des oxydes de graphène avec une concentration d'oxygène réduite. Selon certaines estimations, on considère que le graphène est réduit lorsque le rapport O/C est inférieur à 10%[7]. Ils peuvent être plus facilement distingués par leurs propriétés.

L'oxyde de graphène est hydrophile, un mauvais conducteur et est plus transparent que le graphène [8]. De plus, il peut être fonctionnalisé chimiquement et modifié pour obtenir des matériaux composites à base de polymères [9]–[11].

La réduction de l'oxyde de graphène permet de lui redonner des propriétés du graphène telles qu'une bonne conductivité, l'hydrophobie et une coloration plus sombre[12].

L'oxydation et la réduction chimique du graphène nécessite un grand nombre de produit chimique [13]. De ce fait la production à grande échelle entraine des problèmes environnementaux. Pour atténuer ses effet des méthodes physiques sont étudiés. Nair et al propose de réaliser ces processus à l'aide d'un four à pression atmosphérique [14]. Neustroev réalisa ces opérations à l'aide d'un four plasma couplé à l'oxygène et à l'azote[15]. Une comparaison de ces différentes méthodes est nécessaire pour comprendre les mécanismes mis en jeu et évaluer leur impact environnemental.

Objectif : Comparer et donner une évaluation de l'impact environnemental des différentes méthodes d'oxydation et de réduction du graphène

Matériel et Méthodes : Des nanoparticules de graphène ont été oxydé par une méthode simplifié de Hummers[16] pour atténuer l'impact de cette oxydation sur l'environnement. 2 g du graphite et 2 g du $NaNO_3$ ont été mélangés avec 90 ml de l'H_2SO_4 et agités pendant 30 minutes dans un bain de glace. Ensuite, 10 g du KMnO4 a été ajouté à la solution résultante, et la solution a été agitée à 50°C pendant 2 heures. 200 ml d'eau déionisée et 12 ml de H_2O_2 à 35% ont ensuite été ajoutés lentement à la solution ci-dessus, et la solution résultante a été lavée avec 300 ml d'HCl à 10%. Un lavage supplémentaire avec 200 ml d'HCl concentré à 37% a permis d'obtenir l'oxyde de graphène sous forme de poudre. Pour des raisons environnementales sa réduction à l'hydrazine n'a pas été effectué.
Les nanoparticules de graphène ont été soumis à des températures de 200, 400, 600, 800 et 1000°C à pression atmosphérique et sous la pression de 80 torrs en présence d'air pendant 5 min. Ils ont également été soumis à la pression de 80 torrs dans un plasma à oxygène. Les formes oxydées chimiquement et par plasma ont été soumis à 200°C sous une pression de 80 torrs.

Résultats et Discussion :

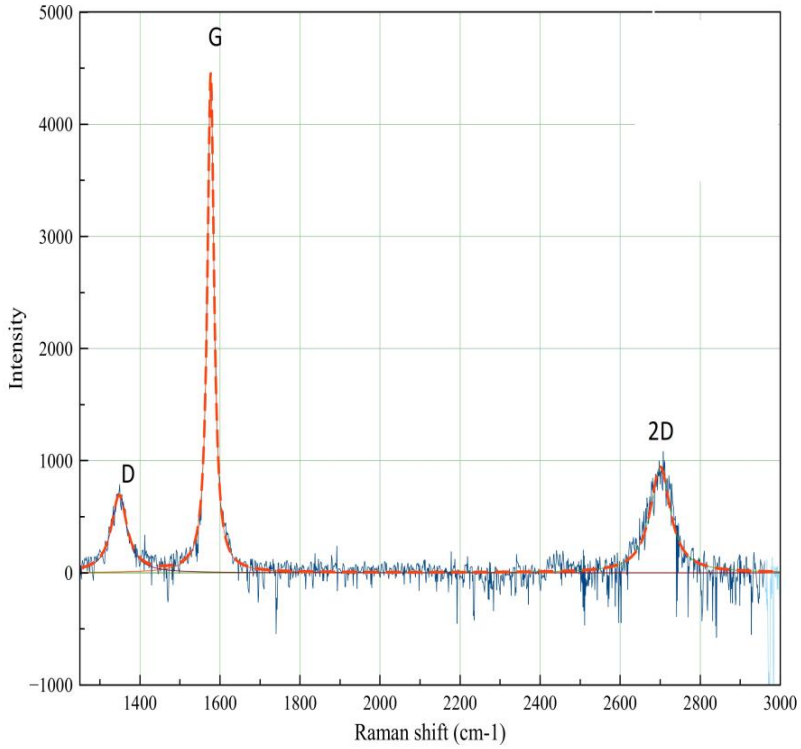


Figure 15: Spectre Raman des nanoparticules de graphène avant traitement

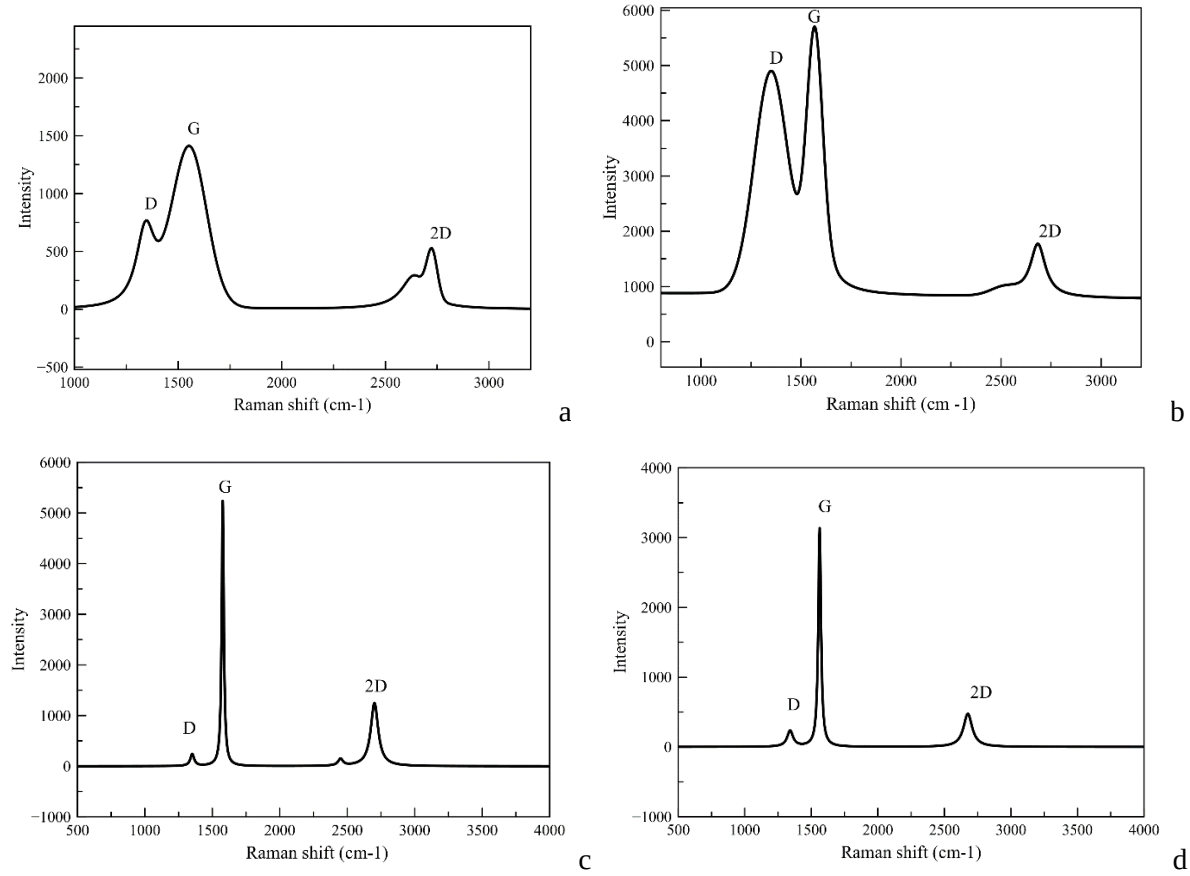


Figure 16: Spectres Raman a-graphène oxydé chimiquement, b-graphène oxydé par plasma en présence d'oxygène, c- graphène soumis à 400°C pendant 5 min, d- oxyde de graphène réduit thermiquement

Une similitude est observée dans l'oxydation du graphène par les méthodes chimiques et plasma qui se traduit par un élargissement du pic G et une diminution du rapport d'intensité du pic G sur le pic D. Toutefois l'oxydation du graphène par la méthode du plasma n'est pas totale et se passe uniquement à la surface.
Contrairement aux résultats de Nair et al, nous n'avons pas pu oxyder le graphène à la température de 400°C pendant 5 minutes mais avons plutôt assisté à sa réduction. A partir de 600°C une combustion a lieu à pression atmosphérique ce qui nous a pousser à limiter cette expérience à cette température.
Une réduction est observée à la pression de 80 torrs à toutes les températures.

Conclusion : L'oxydation par plasma peut constituer une alternative intéressante à l'oxydation chimique. Toutefois elle est limitée à la surface et reste moins efficace que l'oxydation chimique. Les méthodes thermiques de réduction sont efficaces et permettent de résoudre les problèmes environnementaux causés par l'utilisation de l'hydrazine. La possibilité d'une oxydation contrôlée du graphène a été proposé dans nos perspectives de recherche. Cet objective peut être atteint par une étude plus poussée des mécanismes mis en jeu lors des différents processus.

Références:

[1] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric field effect in atomically thin carbon films. », *Science*, vol. 306, nº 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
[2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, nº 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.

[3] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. C. Ferrari, « Graphene photonics and optoelectronics », *Nat. Photonics*, vol. 4, nº 9, p. 611-622, sept. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.
[4] J. Wu, W. Pisula, et K. Müllen, « Graphenes as Potential Material for Electronics », *Chem. Rev.*, vol. 107, nº 3, p. 718-747, mars 2007, doi: 10.1021/cr068010r.
[5] H. Gao, C. Xue, G. Hu, et K. Zhu, « Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO2/H2O medium », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, p. 120-127, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.01.001.
[6] N. K, V. Ramana G, S. D, et V. V, « Synthesis of Graphene Oxide by Modified Hummers Method and Hydrothermal Synthesis of Graphene-NiO Nano Composite for Supercapacitor Application », *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 05, nº 06, 2016, doi: 10.4172/2169-0022.1000284.
[7] L. Yang, « Carbon nanostructures », in *Nanotechnology-Enhanced Orthopedic Materials*, Elsevier, 2015, p. 97-120. doi: 10.1016/B978-0-85709-844-3.00005-7.
[8] G. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. Shen, et J. Yao, « Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method », *Carbon*, vol. 47, nº 1, p. 68-72, janv. 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.002.
[9] S. Stankovich *et al.*, « Graphene-based composite materials », *Nature*, vol. 442, nº 7100, p. 282-286, juill. 2006, doi: 10.1038/nature04969.
[10] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, et R. C. Haddon, « Graphite Nanoplatelet−Epoxy Composite Thermal Interface Materials », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, nº 21, p. 7565-7569, mai 2007, doi: 10.1021/jp071761s.
[11] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, et R. S. Ruoff, « Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets », *Carbon*, vol. 44, nº 15, p. 3342-3347, déc. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.06.004.
[12] Y. Yoon, H. Kye, W. S. Yang, et J.-W. Kang, « Comparing Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Blending Materials for Polysulfone and Polyvinylidene Difluoride Membranes », *Appl. Sci.*, vol. 10, nº 6, p. 2015, mars 2020, doi: 10.3390/app10062015.
[13] D. C. Marcano *et al.*, « Improved Synthesis of Graphene Oxide », *ACS Nano*, vol. 4, nº 8, p. 4806-4814, août 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
[14] S. S. Nair, T. Saha, P. Dey, et S. Bhadra, « Thermal oxidation of graphite as the first step for graphene preparation: effect of heating temperature and time », *J. Mater. Sci.*, vol. 56, nº 5, p. 3675-3691, févr. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05481-x.
[15] E. P. Neustroev, « Plasma Treatment of Graphene Oxide », in *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*, G. Kamble, Éd., InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.77396.
[16] J. Jo *et al.*, « Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- and K-ion secondary batteries », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, nº 4, p. 181978, avr. 2019, doi: 10.1098/rsos.181978.

Revêtement antistatique à base de nanoparticules de graphène pour l'amélioration de l'efficacité des modules photovoltaïques

Tamboura Mamadou, Gosteva Ekaterina A, Chichkov Maxim V

National University of Science and Technology MISIS

Résumé : L'énergie solaire est l'une des principales sources d'énergie verte en Afrique de l'Ouest, grâce aux conditions climatiques favorables de la région[1]. Cependant, la poussière et les autres dépôts qui s'accumulent à la surface des modules photovoltaïques peuvent réduire considérablement leur efficacité[2], [3]. Pour résoudre ce problème, des revêtements antistatiques à matrice PMMA (poly(methyl methacrylate)) contenant des nanoparticules de graphène ont été développé. Les nanoparticules de graphène sont particulièrement intéressantes pour leur conductivité électrique et leur résistance aux rayures, ainsi que pour leur potentiel en tant qu'agent antistatique[4]. Les proportions optimales de nanoparticules de graphène nécessaires pour satisfaire les conditions antistatiques selon la norme ISO 1853 :2018 ont été déterminées et ont contrôlé selon la norme ISO 2878 :2017. Les propriétés adhésives et optiques des revêtements, satisfaisant la norme ISO 1853 :2018 ont été évaluées. Dans les perspectives, ces revêtements antistatiques seront testés dans un environnement réel pour évaluer leur contribution pratique à l'amélioration de l'efficacité des modules photovoltaïques en Afrique de l'Ouest. De même l'évaluation d'autre type de matrice polymère et de nanoparticules est envisagée.
Mots clés : Revêtement antistatique, Energy solaire, PMMA, Graphène

Graphene nanoparticle-based antistatic coating to improve the efficiency of photovoltaic modules.

Abstract: Solar energy is one of the main sources of green energy in West Africa, thanks to the region's favorable climatic conditions [1]. However, dust and other deposits that accumulate on the surface of photovoltaic modules can significantly reduce their efficiency [2], [3]. To solve this problem, antistatic PMMA (poly(methyl methacrylate) matrix coatings containing graphene nanoparticles have been developed. Graphene nanoparticles are particularly interesting for their electrical conductivity and scratch resistance, as well as for their potential as antistatic agents [4]. The optimal proportions of graphene nanoparticles required to meet the antistatic conditions according to ISO 1853:2018 were determined and checked according to ISO 2878:2017. The adhesive and optical properties of the coatings, satisfying the ISO 1853:2018 standard was evaluated. In the future, these antistatic coatings will be tested in a real environment to evaluate their practical contribution to improving the efficiency of photovoltaic modules in West Africa. Similarly, the evaluation of other types of polymer matrix and nanoparticles is envisaged.
Key words: Antistatic coating, solar Energy, PMMA, Graphene

Introduction : La demande croissante en énergie et les préoccupations liées aux changements climatiques ont stimulé la recherche de solutions modernes dans le domaine des énergies renouvelables. L'intérêt pour les sources d'énergie renouvelables est renforcé par une prise de conscience de l'épuisement des ressources, la volatilité des prix du pétrole sur le marché international et l'augmentation importante des gaz nocifs dans l'atmosphère. Parmi les sources d'énergie renouvelable, l'énergie solaire demeure la plus utilisée en Afrique de l'ouest, en raison des conditions climatiques favorables dans la région[1].

Cependant, cette région est confrontée à un problème majeur de dépôt de poussière[2], [5]. De nombreuses études démontrent que ces dépôts à la surface des modules photovoltaïques entraînent une baisse de leur productivité[2], [3], [6]–[8], pouvant atteindre jusqu'à 55 %[9]. Afin de résoudre ce problème, de multiples méthodes de nettoyage ont été développées, comprenant des approches passives[9] et actives[10].

Les méthodes passives visent à modifier la surface des modules pour réduire la quantité de poussière déposée. Malgré l'angle d'inclinaison des modules photovoltaïques, qui est ajusté en fonction de la latitude de la localité d'exploitation [11], [12], des dépôts de poussière persistent en raison de l'effet triboélectrique. Une des solutions consiste à utiliser des revêtements antistatiques ou dissipatifs. Selon la norme ISO 1853:2018, les composites dissipatifs sont ceux dont la résistance linéaire varie de 10^5 à 10^{10} Ω.m, tandis que les composites antistatiques ont une résistance de 10^{10} à 10^{12} Ω.m.

L'ajout de certaines formes allotropiques de carbone permet de réduire la résistance de 10^{13} à 0,01 Ω.m. Parmi ces formes allotropiques, le graphène se distingue par ses propriétés électriques hautement conductrices et sa résistance aux rayures, ce qui en fait un excellent candidat en tant qu'agent

antistatique[4]. Dans cette perspective, un revêtement à base de matrice PMMA (poly(methyl methacrylate)) contenant des nanoparticules de graphène a été développé.

Objectif : Déterminer les proportions optimales de nanoparticules de graphène à insérer dans une matrice PMMA

Matériel et Méthodes : Les nanoparticules de carbone ont été caractérisées à l'aide de la spectrométrie Raman. Par la suite, ces nanoparticules ont été introduit dans une matrice PMMA à l'aide d'une solution d'acétone. Différentes proportions de nanoparticules ont été ajoutées à la solution, représentant respectivement 2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 %, 12,5 % et 15 % en masse du PMMA.

Les revêtements résultants ont été déposés sur des substrats en verre préalablement nettoyés selon les méthodes prévues pour l'électronique, en utilisant une technique de spin-coating à une vitesse de 1500 tours par minute.

Ensuite, les propriétés des revêtements ont été évaluées selon les normes ISO 1853:2018 pour la mesure de la résistance et ISO 2409:2013 pour l'évaluation de l'adhésion. L'absorbance des revêtements a également été contrôlée conformément à la norme GOST 26302-2021.

Résultats et Discussion :

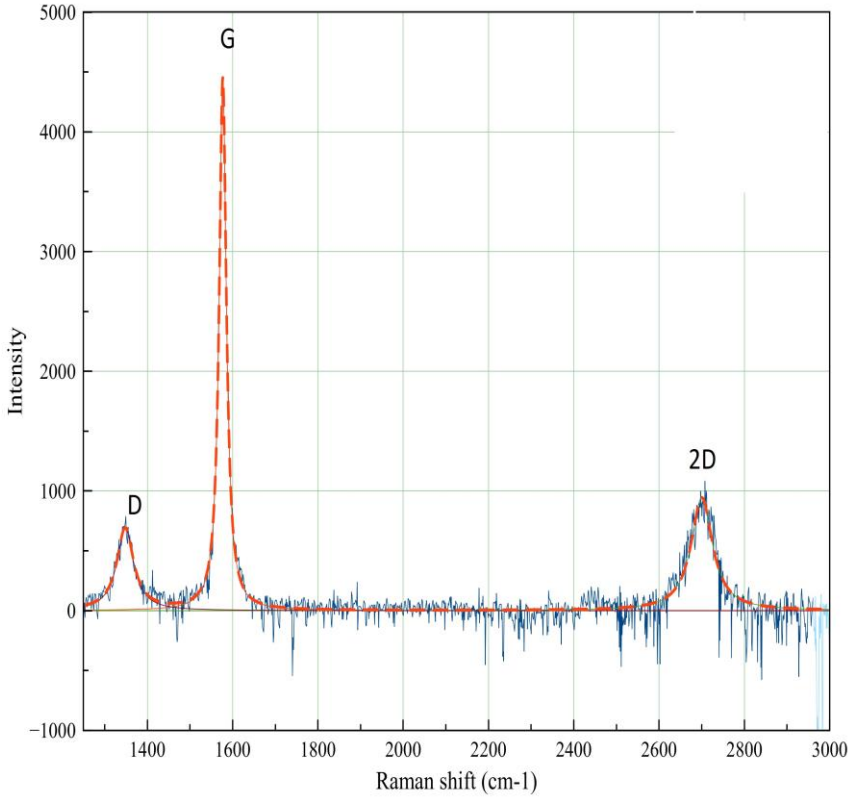


Figure 17: Spectre Raman des nanoparticules de graphène

Tableau 7: Résultats des essais sur les revêtements

% massique	0%	2,5%	5%	7,5%	10%	12,5%	15%
Adhésion	3	1	1	0	0	0	0
Resistance	-	-	-	-	7.10^9	4.10^9	6.10^7
Absorption	3%	5%	8%	10%	13%	20%	30%

La spectrométrie Raman a confirmé la nature des nanoparticules comme étant du graphène, avec la présence d'un pic D indiquant la présence de défauts. Cette présence de défauts pourrait expliquer l'amélioration de l'adhésion du revêtement au substrat.

Concernant les concentrations massiques inférieures à 10%, l'absence de données s'explique par la limite de détection de l'appareil utilisé dans l'analyse.

Les données de résistance pour les concentrations supérieures à 7,5% ont montré que les revêtements ainsi obtenus sont dissipatifs et pourraient être utilisés comme revêtements antistatiques. Cependant, il

est important de noter que ces revêtements présentent une absorption élevée, comprise entre 13% et 30%. Cette absorption a un impact sur la productivité des modules photovoltaïques.

Conclusion : les nanoparticules de graphène ajoutées dans la matrice PMMA ont permis d'obtenir des revêtements dissipatifs, potentiellement utilisables comme revêtements antistatiques. Cependant, leur forte absorption peut affecter la productivité des modules photovoltaïques. D'autres travaux sont en cours pour essayer de remplacer le type de nanoparticules utilisé. L'utilisation d'autre type de matrice polymère est envisagée. Ce revêtement doit être tester dans les conditions réelles pour évaluer la résistance à l'abrasion et son apport à la productivité surtout en milieu aride.

Références:

[1] I. D. Ibrahim *et al.*, « A review on Africa energy supply through renewable energy production: Nigeria, Cameroon, Ghana and South Africa as a case study », *Energy Strategy Rev.*, vol. 38, p. 100740, nov. 2021, doi: 10.1016/j.esr.2021.100740.

[2] E. Aljdaeh *et al.*, « Performance Enhancement of Self-Cleaning Hydrophobic Nanocoated Photovoltaic Panels in a Dusty Environment », *Energies*, vol. 14, nº 20, p. 6800, oct. 2021, doi: 10.3390/en14206800.

[3] A. Sayyah, M. N. Horenstein, et M. K. Mazumder, « Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels », *Sol. Energy*, vol. 107, p. 576-604, sept. 2014, doi: 10.1016/j.solener.2014.05.030.

[4] Z. Wang *et al.*, « A Review of Graphene-Based Materials/Polymer Composite Aerogels », *Polymers*, vol. 15, nº 8, p. 1888, avr. 2023, doi: 10.3390/polym15081888.

[5] M. R. Maghami, H. Hizam, C. Gomes, M. A. Radzi, M. I. Rezadad, et S. Hajighorbani, « Power loss due to soiling on solar panel: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, p. 1307-1316, juin 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.01.044.

[6] M. Mani et R. Pillai, « Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: Research status, challenges and recommendations », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, nº 9, p. 3124-3131, déc. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2010.07.065.

[7] W. Javed, Y. Wubulikasimu, B. Figgis, et B. Guo, « Characterization of dust accumulated on photovoltaic panels in Doha, Qatar », *Sol. Energy*, vol. 142, p. 123-135, janv. 2017, doi: 10.1016/j.solener.2016.11.053.

[8] H. P. Garg, « Effect of dirt on transparent covers in flat-plate solar energy collectors », *Sol. Energy*, vol. 15, nº 4, p. 299-302, avr. 1974, doi: 10.1016/0038-092X(74)90019-X.

[9] Alghamdi, Bahaj, Blunden, et Wu, « Dust Removal from Solar PV Modules by Automated Cleaning Systems », *Energies*, vol. 12, nº 15, p. 2923, juill. 2019, doi: 10.3390/en12152923.

[10] I. Arabatzis *et al.*, « Photocatalytic, self-cleaning, antireflective coating for photovoltaic panels: Characterization and monitoring in real conditions », *Sol. Energy*, vol. 159, p. 251-259, janv. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.10.088.

[11] E. Abdeen, M. Orabi, et E.-S. Hasaneen, « Optimum tilt angle for photovoltaic system in desert environment », *Sol. Energy*, vol. 155, p. 267-280, oct. 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.06.031.

[12] F. M. Zaihidee, S. Mekhilef, M. Seyedmahmoudian, et B. Horan, « Dust as an unalterable deteriorative factor affecting PV panel's efficiency: Why and how », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, p. 1267-1278, nov. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.06.068.

Development and characterisation of geopolymers based on a clay from Burkina Faso

Soungalo OUATTARA[1], Brahima SORGHO[1], Lamine ZERBO[1], Youssouf SAWADOGO[1], Moustapha SAWADOGO[1], Mohamed SEYNOU[1], Philippe BLANCHART[2]

[1]Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LCMM), Université Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso. BP 7021 Ouagadougou 03
[2]Institut de recherche en céramique (IRCER), UMR-CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, 12, rue Atlantis, 87068 Limoges, Cedex, France

Abstract:
Geopolymers based on clay materials from Burkina Faso were developed and then characterized for use in construction. The results of the characterization of the clay mineral material referenced TAN as well as its calcined forms TAN 700 and TAN 800 have shown by several analysis techniques (DRX, IR, ICP-AES) that TAN contains kaolinite (71%), quartz (20%) illite (4%) and goethite (2%); TAN 700 and TAN 800 are essentially made of quartz. These clays are each mixed with the alkaline solution (sodium hydroxide solution 8 mol. L^{-1}) in a mass ratio (alkaline solution / clay) ranging from 0.33 to 0.36. The results of the mechanical and mineralogical tests of the geopolymers produced showed that the grade G08 produced had the best performance favorable for its use in construction. Indeed, its linear shrinkage (3.44%) is low and the compressive strength (22.50 MPa) is greater than 4 MPa. This performance of G08 is due to the formation of a phase rich in silica and in alumina ($Na_2(AlSiO_4)_6(OH)_2$. $2H_2O$).
Keywords: Clay; development; geopolymer; characterization; construction.

1. Introduction

Clays are natural mixtures of phyllosilicate minerals that can be combined with other minerals (feldspars, quartz, etc.). They occupy an important place in the mineral world, scientific research and environmental sciences. As abundant and natural materials, they represent an interest for building materials due to their thermal conductivity and resistance [1, 2]. Today, the demand for new infrastructure and new buildings has increased due to the continuous increase of the human population in the world. Thus, construction technology faces an enormous environmental challenge to develop ecological building materials (binders). Portland cement production contributes 7% of the carbon dioxide emitted to the atmosphere. Numerous studies have been carried out to alleviate the problem of air pollution. In the field of construction, geomaterials (adobes, geopolymers) of all types are therefore the subject of intense research. These so-called "geomaterials" are a solution to solve both the environmental problem, sustainability and the thermal problem. To remedy these problems, previous studies have proposed very interesting solutions such as chemical and / or physical stabilization of earth materials with a cementitious binder [3–5]. Unfortunately, the use of Portland cement for soil stabilization still gives them a strong negative environmental impact linked to the production of clinker [6]. The addition of this type of binder in earth bricks also degrades the thermophysical properties of these materials causing problems of thermal comfort [7]. Geopolymer material could then be an alternative solution in the construction of civil infrastructure. Compared to Portland cement, geopolymer materials can reduce CO_2 emissions by 80% to 90% [8] and have better mechanical properties and durability similar to that of cement [9–11]. previous studies have indicated that geopolymer concrete can achieve a compressive strength greater than 60 MPa after thermal hardening [12, 13]. This material also has excellent durability to the most aggressive acids [14] and is more resistant to sulphate attacks than Portland cement reinforcing steel mortars [15–17]. In addition, they have low density, low water absorption, negligible shrinkage and high resistance to chemicals and fire [18]. Alkaline aluminosilicates commonly called geopolymers by Davidovits, are "gels" of amorphous silicoaluminates, very dense obtained by attacking an alkaline solution of silicate on an ore containing alumina and silica. This type of material has the advantage of being able to be formulated from a wide range of aluminosilicate minerals other than kaolin and metakaolin, such as fly ash, blast furnace slag or natural minerals such as clays. the common alkaline activator used to prepare geopolymers is a liquid combination of sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH) and sodium silicate (Na_2SiO_3) or potassium silicate (K_2SiO_3) [19– 22]. The exact mechanism of geopolymerization is not yet fully understood, but it is believed to include three main steps: (1) dissolving Al and Si in a highly alkaline solution and diffusing the dissolved species through the solution, (2) the polycondensation of Al and Si complexes with the solution and the formation of a gel and (3) the hardening of the gel which gives the final geopolymer product [23]. Burkina Faso, like other countries in the West African sub-region, is full of many potentials in clay matter spread over almost the entire national territory [24]. This local resource, widely available, is mainly used for the manufacture of traditional or modern building materials (bricks, floor tiles, sandstone tiles, etc.) as well as for the manufacture of many pottery items [25], because it seems to be the way the most economical for many of the population to access housing. However, it is well known that earthen constructions suffer from a resistance deficit, are confronted with the phenomena of systematic cracks due to shrinkage and come up against problems linked to their sensitivity

to water (rainwater attacks). Taking into account all these factors and considering the weakly exploited clay potential of Burkina, we mainly focused our work on the development and characterization of geopolymers based on a TAN referenced clay from Tanghin Dassouri (Burkina Faso) as well as his forms calcined at 700 and 800 ° C referenced respectively TAN 700 and TAN 800. In this article, the physico-chemical and mineralogical characterization of TAN, TAN 700 and TAN 800; the formulation of geopolymers from TAN, TAN 700 and TAN 800 samples as well as their performance (resistance to compression and bending, linear shrinkage, apparent density and total porosity, Percentage of water absorption) are reviewed.

2. Raw materials of aluminosilicate powders, alkaline solution and formulation of geopolymers

The kaolinitic clay used in this study is called TAN and taken from the clay site of Tanghin-Dassouri located about 25 km from Ouagadougou (Burkina Faso). The geographic coordinates of this site are: 01.42 ° west longitude and 12.15 ° north latitude. It contains a large amount of quartz. TAN was homogenized, ground and sieved to 141 µm. After these steps it was calcined at 700 ° C and 800 ° C to have respectively the calcined clays TAN 700 and TAN 800, more reactive in the presence of an alkaline solution as shown by the work of Najet [26]. Indeed, calcined clays such as metakaolin are amorphous and have a higher reactivity during the geopolymerization reaction compared to non-calcined clays [26]. The first phase consists of a temperature rise at a heating rate of 5 ° C / min, followed by a phase during which the temperature is kept constant (700 ° C or 800 ° C) for 2 hours and, finally, a phase in the oven. The calcination was carried out in an oven of the NABERTHERM C250 type. TAN, TAN 700 and TAN 800 are the sources of aluminosilicates. The alkaline activator (alkaline solution) is prepared by mixing sodium hydroxide and sodium silicate [27] to obtain a final concentration of OH^- equal to 8 mol. L^{-1} . The sodium hydroxide solution was obtained by dissolving soda pellets having a purity of 99.2% in distilled water. The sodium silicate solution has the following chemical composition by mass: 28.7% SiO_2, 8.9% Na_2O and 62.4% H_2O, with a modulus ratio (MS) equal to 3.2 (MS = SiO_2 / Na_2O). The development of geopolymers begins by grinding the TAN clay soil until a particle size close to 141 µm is obtained. After grinding, part of the sample is calcined at different temperatures (700 ° C, 800 ° C) and the other part not heat treated. The clay (calcined or not calcined) is mixed with the binding liquor in a mass ratio (alkaline solution / clay) ranging from 0.33 to 0.36 for 10 min. After the kneading which lasts 10 min, the mixture obtained is introduced into a prismatic mold 4cmx4cmx16cm. The molding is carried out in two stages. First, we fill the mold halfway and then we do a series of 30-hit manual shocks. Then we add the other half and repeat the same number of strokes. The mold is kept in the shade. After demolding, a heat treatment is carried out at 70 ° C for 24 hours. The adobes obtained are stored in order to undergo the various tests after a minimum of 21 days.

3. Results

3.1. Chemical characterization of raw materials

Table 1 presents the results of the chemical analysis of the TAN sample. From this analysis, it appears that the clay fraction contains significant amounts of silica SiO_2 (56.83%) and alumina Al_2O_3 (29.21%). TAN clay is therefore a silico-aluminate given the high contents of silica and alumina. This aluminosilicate powder is one of the main raw materials used in the preparation of geopolymers in addition to the activating solution. The SiO_2 / Al_2O_3 mass ratio is 1.95 for TAN against 1.18 for pure kaolinite. This value suggests the presence of free silica in the sample [35]. The strong predominance of silica results from quartz [36]. We also note a significant content of iron oxide (2.51%) giving it a red-brown tint. The K_2O content (0.34%) indicates that this clay probably contains illite. TAN has relatively low levels of Na2O (0.09%), CaO (0.01%) and MgO (0.14%). These alkali contents reflect the presence of clay minerals. Given these results, the sample would be rich in quartz and clay minerals and would contain a moderate content of iron minerals.

Table 1: Elementary chemical analysis of TAN

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	**PF**	**Total**
%	56,83	29,21	2,51	0,09	0,34	0,01	0,14	10,88	100,01

3.2. Mineralogical characterization of raw materials

The diffractogram of the raw sample of Tanghin Dassouri (**Fig. 1**) shows that it is essentially composed of kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), quartz (SiO_2), goethite (FeO(OH)) and illite $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$. These mineral phases are those commonly present in laterites [37]. After calcination at 700 ° C and 800 ° C, the diffractograms no longer show the characteristic peaks of kaolinite, illite and goethite (which has turned into hematite) while the quartz peaks are still present. The disappearance of the peaks of kaolinite on all the XRD diagrams of calcined powders reflects the perfect dehydroxylation of kaolinite to metakaolinite and the amorphization of the structural network of this mineral under the effect of the calcination temperature [38]. Goethite turns into hematite under the effect of temperature (at least 300 ° C) [39]. By combining the results of X-ray diffraction and those of chemical analysis, the content of the crystallized mineral phases present in TAN was evaluated using a calculation technique described by Millogo et al. (2014) [40]. The mineralogical composition of the crystallized phases is presented in

table 2. It appears from this table that the sample is rich in quartz and clay minerals (kaolinite, illite) and contains a not inconsiderable goethite content.

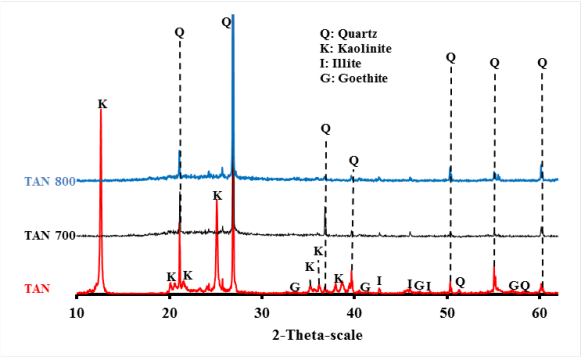


Fig. 1: Diffractograms of TAN, TAN 700 and TAN 800 powders

Table 2 : Mineralogical composition of TAN

Phases	Kaolinite (%)	Illite (%)	Quartz (%)	Goethite (%)	Total (%)	Balance (%)
TAN	71	4	20	2	97	3

3.3. Linear shrinkage, water absorption, porosity and density of geopolymers

After drying, the geopolymers undergo size changes either by shrinking or by swelling. These modifications to a certain extent may compromise the use of these materials in buildings, as their durability will be affected. These various modifications are followed by measuring the dimensions before and after drying of the geopolymers. The values of the coefficient of linear expansion determined on the samples are represented as a function of the calcination temperatures (**Fig. 2a**). The linear shrinkage of the bricks obtained is relatively low and decreases with the calcination temperature. For the calcined samples, we observe practically no shrinkage, whereas this is not negligible for the geopolymer bricks formulated from raw clay. **Fig. 2b** shows the results of the absorption of water by capillarity of the different synthesized geopolymers. In this figure, the absorption coefficient (in $kg.m^{-2}.\ s^{-1/2}$) is given by the directing coefficient of each of the straight lines obtained with correlation coefficients greater than 0.98. The water absorption coefficient increases with the calcination temperature. The absorption coefficients of geopolymers formulated from raw clay are lower than those of calcined clays. It is even smaller for the geopolymer G08 in which the alkaline solution has been added. The density of our test pieces was determined by hydrostatic weighing. As for the porosity, it was deduced from the value of the density. The evolution of the density and porosity of the specimens as a function of the temperature is given in **Fig. 2c**. The density and porosity evolve in the opposite direction. The denser the geopolymer, the less porous it is and vice versa. The geopolymers obtained from raw clay have a higher density than those obtained with calcined clays (G1 = 1.62 and G2 = 1.73). here, the effect of the alkaline solution is not felt, because the densities of the two geopolymers (G00 = 1.88 and G08 = 1.91) are substantially identical. In **Fig. 2d**, the shrinkage and the porosity have variations which are well correlated with the variation in the absorption of water.

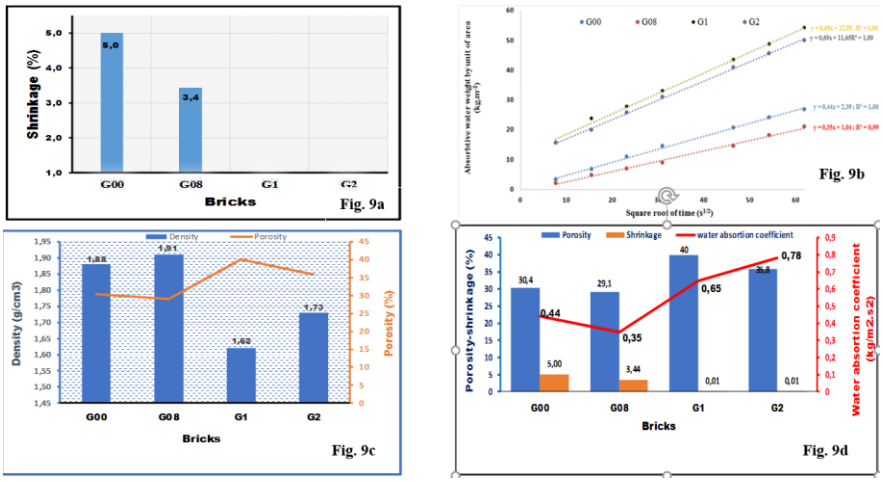


Fig. 2: Physicochemical properties of test pieces

3.3.2. Mechanical resistance of test pieces

The purpose of a building material is to react effectively to the compressive and tensile forces to which it is subjected. Its primary quality is therefore based on its ability to resist this pressure without deforming [47]. **Fig. 3** shows us the results of the mechanical resistances of the formulated geopolymers. It appears that the mechanical resistances decrease with the calcination temperature. A very marked increase in mechanical strengths is observed for the geopolymer G08. The alkaline solution is a geopolymerization reaction accelerator which significantly affects the mechanical strengths. This observation is not the same for bricks G1 and G2. This should rather be seen in the G1 and G2 geopolymers formulated from the TAN 700 and TAN 800 samples, since their calcination leads to the production of metakaolinite which is reactive with alkaline solutions [48].

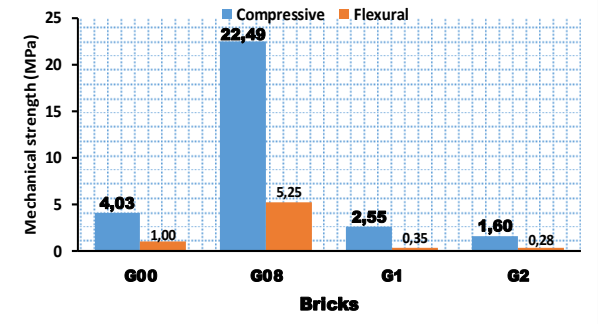


Fig. 3: Flexural and compressive strength of test pieces

4. Discussion

The development of a geopolymer material mainly involves mixing the aluminosilicate powder and the activating solution. This has been the subject of several studies to determine the ideal proportions leading to the best properties. The work of Xu and Van Deventer [49] has shown that a mass ratio between the alkaline solution and the solid matter (aluminosilicates and alkaline crystals) of between 0.3 and 0.4 should be used in order to guarantee better dissolution of the aluminosilicates. They also reported that a mass ratio higher than 0.4 caused a drop in the mechanical strengths of the samples with high porosity. On the other hand, Kong et al [50] have shown that a mass ratio of 0.8 between the alkaline solution and the aluminosilicate powder would make it possible to have good workability of the paste and to increase the mechanical strengths of the geopolymer binders. However, defining a representative formulation of geopolymers remains a delicate task due to a multitude of influencing factors such as: the nature of the sources of aluminosilicates, the concentration and the type of alkaline solution used for activation of aluminosilicates, rate of powder amorphization, curing temperature, particle size, etc. .The properties of geopolymer binders depend mainly on their formulation, but also on these influencing parameters. Thus, the results obtained in the course of our work prompt a discussion on the physical, mechanical and mineralogical characteristics of the geopolymer binders produced from TAN, TAN 700 and TAN 800. The particle size distribution is one of the most important physical parameters having an impact on the synthesis of geopolymers from aluminosilicates as well as on the resulting products because an important part of the reaction takes place at the particle-liquid interface. Thus, for a given aluminosilicate raw material, the smallest and most porous microstructure particles are the most active in an alkaline medium [51,52]. This could explain the low mechanical resistance values observed especially for G1 and G2 since the value of the stresses increases with the decrease in the size of the particles. **Fig. 2a** shows that the shrinkage of all geopolymer bricks is low (≤ 5%). For samples G1 and G2 formulated from calcined clays, we do not observe any shrinkage and this would be due to the presence of coarse particles contained in the calcined materials, thus resulting in faster contact, therefore less shrinkage [53]. Those obtained from raw clay have a significant shrinkage G00 = 5% and G08 = 3.4% which could be due to the presence of very fine clay particles contained in the materials. Drying then leads to the departure of excess water which results in the bringing together of the clay particles. This bringing together of the particles causes packing of the material, which causes a contraction representing the phenomenon of shrinking which becomes more significant when the particles initially present are distant from each other. Also note that the shrinkage is lower for G08 by the fact that the water evaporates faster than the alkaline solution which acts as a binder. Moreover, according to previous studies [54], the increase in the ferric oxide content during geopolymerization leads to good shrinkage resistance. The significant content of iron oxide (2.51%) in TAN could be responsible for its low shrinkage observed. **Fig. 2c** shows the apparent density and the total porosity of the geopolymer samples as a function of the calcination temperature. The density varies between 1.62 and 1.91 g / cm^3 and the maximum density is observed in G08. This maximum density obtained highlights significant gelling and good gel condensation because the polycondensation reaction is followed by the release of water consumed during the dissolution of the aluminosilicates. During the heat treatment at 70 ° C which lasted 24 hours, the samples undergo a slower dissolution of the raw materials and a slow condensation of the gel, which leads to the formation of porosity. This hardening at 70 ° C is accompanied by a significant outflow of water during the condensation of the geopolymer gel and promotes the presence of considerable porosity. We find that the geopolymers G00 and G08 obtained from raw clay have a higher density than those obtained with calcined clays G1 and G2. This may be due to the good

cohesion between the particles of the raw clay and implies that the raw clay contains very few pores. The porosity of these samples is between 30.4 and 40%. These variations can be linked to the evaporation of the water that filled the pores. It is also believed that a significant loss of water adversely affects the polymerization or condensation reaction, which is therefore not well established. This leads to the formation of micro-cavities which cause an increase in porosity. Gao and al. report that the apparent density of geopolymers is sensitive to the weight ratio between liquid and solid adopted during the formulation of the geopolymer paste and would increase with low values of the liquid / solid ratio. Thus, the weight ratio, respectively equal to 0.35 and 0.36 for G1 and G2 slightly greater than the ratio (solution / solid) of G00 = 0.29 and G08 = 0.33 adopted in our study could be at l origin of these low apparent density values observed (or high porosities) in G1 andG2. These high porosities could also lead to lower mechanical strengths. The absorption coefficients of geopolymers formulated from raw clay are lower than those of calcined clays (**Fig. 2b**). The coefficient is even lower for the geopolymer G08 in which the binder has been added. Indeed, kaolinitic clays because of their fine sizes can be inserted between the grains of the clay matrix in order to favor the shrinking of the pore size. The alkaline solution also contributes to a decrease in pore size. The results of water absorption by capillarity correlate perfectly with those of linear drying shrinkage, porosity and density. **Fig. 3** shows the variation in the compressive and flexural strength of the geopolymers produced as a function of the calcination temperature. Mechanical resistance in bending as in compression evolves in the same direction. There is a very marked increase in mechanical strengths for grade G08 which has mechanical strength in compression (22.49 MPa) and in bending (5.25 MPa). Its value is very high compared to those of other geopolymers which have mechanical strengths in compression $\leq$ 4 MPa and in bending $\leq$ 1 MPa. The improvement in the resistance of G08 is explained by a strong geopolymerization reactivity which took place between the raw clay and the alkaline solution. Rather, this should be seen in geopolymers formulated from the TAN 700 and TAN 800 samples, since their calcination leads to the production of metakaolinite which is more reactive with alkaline solutions [48]. This situation could have its explanations through the conditions of elaboration of the geopolymers that we chose which consisted in the difference of the standard conditions, not to put the bricks after just the shaping in plastic bags to avoid the carbonation with carbon dioxide from the air. We also think that certain factors would also be at the origin of its low mechanical resistances especially noted at the level of G1 and G2 such as the SiO_2 / Al_2O_3 ratios = 1.95; R_2O / Al_2O_3 = 0.015 (where R = Na^+ or K^+) contained in our aluminisillicate powder (TAN) which are clearly lower than the values required by Kamalloo et al who shows through his work that to obtain a very high compressive strength (70-80 MPa), the SiO_2 / Al_2O3, R_2O / Al_2O_3 and H_2O / R_2O ratios of the mixture should be respectively from 3.6 to 3.8, from 1.0 to 1.2, and from 10 to 11. Moreover, it clearly shows that the increase in the H_2O / R_2O ratios, which corresponds to the increase in the amount of water, drastically lowers the mechanical performance. The concentration of the alkaline solution (8M) used in our study would be relatively low to obtain strong mechanical performance. indeed, Wang et al studied the properties of geopolymers using the NaOH solution as activator and reported that the compressive strengths, the flexural strengths and the bulk density of the geopolymers increase with the concentration of the solution. of NaOH of4-14M. High concentrations of the alkaline solution increase the pH, which leads to an increase in the dissolution and solubility of the mineral residues of aluminosilicates. **Fig. 4** represents respectively the diffractograms of the geopolymer binders G00, G08 and G1 as a function of the calcination temperature. The G00 diffractogram shows that it consists of quartz, kaolinite, goethite and illite. That of G1 shows that it is essentially made of quartz. As for that of G08 we observe in addition to the phases identified in the diffractogram of G00, a new mineral phase, of formula ($Na_2(AlSiO_4)_6(OH)_2.2H_2O$) noted S this new phase was certainly formed as a result of the geopolymerization reaction between the alkaline solution and the minerals structurally destroyed during grinding. The formation of this new phase would therefore be at the origin of the good mechanical performance of G08.

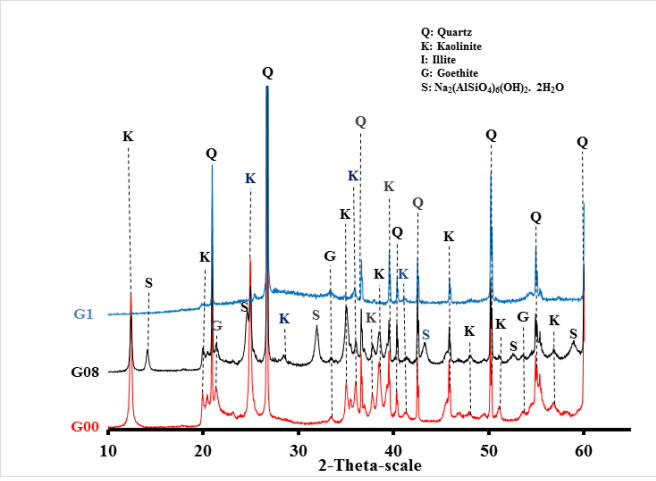


Fig. 4: Diffractograms of G00, G08 and G1 powders

5. Conclusion

From the results presented, it is clear that the work was carried out successfully. A Burkina Faso mineral raw material used and its calcined forms are suitable for the formulation of geopolymer materials. The abundance of this raw material makes local production of geopolymers economical and will stimulate the development of the countries of the sub-region. The geopolymers obtained had appropriate technical characteristics such as absorption of water by capillarity (0.35 Kg / $m^2.s^{1/2}$ for G08), linear shrinkage on drying (≤5%), porosity (0.29 for G08) and the mechanical resistance (≈ 25 MPa for G08). In the continuation of our research, we plan to optimize the parameters influencing the geopolymerization reaction such as the nature and concentration of the alkaline solution, the temperature of the heat cure as well as the granulometry of the aluminosilicate powder. However, we will continue our research to assess not only resistance to chemicals but also resistance to thermal shock which can affect the properties of geopolymers for specific uses.

References

[1] Vieira C.M.F., Sanchez R., Monteiro S.N., Constr. Build. Mater., 22 (2008) 781.
[2] Gualtieri M.L., Gualtieri A.F., Gagliardi S., Ruffini P., Ferrari R., Hanuskova M.,Appl. Clay Sci., 49 (2010) 269.
[3] A.G. Kerali, Durability of compressed and cement-stabilised building blocks, University of Warwick, (2001).
[4] B. Taallah, A. Guettala, S. Guettala, A. Kriker, Mechanical properties and hygroscopicity behavior of compressed earth block filled by date palm fibers, Constr. Build. Mater. 59 (2014) 161–168. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.058.
[5] P. Meukam, Y. Jannot, A. Noumowe, T.C. Kofane, Thermo physical characteristics of economical building materials, Constr. Build. Mater. 18 (2004) 437–443.
[6] J. Davidovits, Geopolymer cements to minimise carbon-dioxide greenhouse-warming, Ceram Trans. 37 (1993) 165–182.
[7] M.O. Boffoue, K.C. Kouadio, C.H. Kouakou, A.A. Assande, A. Dauscher, B. Lenoir, E. Emeruwa, Influence de la teneur en ciment sur les propriétés thermomécaniques des blocs d'argile comprimée et stabilisée, Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol. 11 (2015) 35–43.
[8] Davidovits J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. Proceedings of Second International Conference on Geopolymers, Saint- Quentin, France, (1999) 9–40.
[9] Li, Z., Ding, Z., Zhang, Y. Development of sustainable cementitious materials in: International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, edited by K. Wang, Beijing, China, May (2004) 20-21.
[10] Wallah, S., and Rangan, B. Low- calcium fly ash based geopolymer concrete: Long-term properties. Research Report GC 2, Curtin University of Technology, Perth, Australia, (2006) 97.
[11] Gourley J., Johnson, G. Developments in geopolymer precast concrete. In: proceeding of fourth World Congress geopolymer, Geopolymer Institute, France. (2005)133-137.
[12] Kovalchuk, G., Fernandez-Jimenez, A., & Palomo, A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development–Part II. Fuel. (2007) 86(3), 315-322. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.07.010.
[13] Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & Van Deventer, J. S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. (2005) 269(1), 47-58. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
[14] Fernandez-Jimenez, A., Garcia-Lodeiro, I., & Palomo, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. Journal of Materials Science. (2007) 42(9), 3055-3065. DOI: 10.1007/s10853-006-0584-8.
[15] Wallah, S., Hardjito, D., Sumajouw, D., & Rangan, B. Creep and Drying Shrinkage Behaviour of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. Proceedings from: The 22nd Biennial Conference Concrete. New South Wales, Australia. (2005) 153-159.
[16] Song, X., Marosszeky, M., Brungs, M., & Munn, R. Durability of fly ash based geopolymer concrete against sulphuric acid attack. Proceedings From: The 10th DBMC, International Conference on Durability of Building Materials and Components, Lyon, France. (2005) 123-129.
[17] Fernandez-Jimenez, A. M., Palomo, A., Lopez-Hombrados, C. Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete. ACI Materials Journal. (2006) 103(2), 106-112. DOI: 10.14359/15261.
[18] Thakur, R. N., & Ghosh, S. Effect of mix composition on compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer composites. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, (2006) 4(4), 68-74.
[19] Kong, D.L.Y & Sanjayan, J.G. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. Cement and Concrete Composite. (2008) 30, 986-991. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2008.08.001.
[20] Kong, D.L.Y. & Sanjayan, J.G. Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. Cement and Concrete Research. (2010) 40,334-339. DOI:10.1016/j.cemconres.2009.10.017.

[21] Rukzon, S., Chindaprasirt, P., Mahachai, R. Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. (2009) 16(2), 242-247. DOI: 10.1016/S1674-4799(09)60041-8.
[22] Nazari, A., Riahi, S., Bagheri, A. Designing water resistant lightweight geopolymers produced from waste materials. Materials and Design. (2012) 35, 296-302. DOI:10.1016/j.matdes.2011.09.016.
[23] Ferone C., Liguori B., Capasso I., Colangelo F., Cioffi R., Cappelletto E., Di Maggio R., Appl.Clay Sci.107 (2015) 195.
[24] U. Wyss, La construction en «matériaux locaux», Etat Un Sect. Potentiel Mult. Rapp. DDCICI Burkina Faso. (2005).
[25] Zerbo Lamine, Transformations thermiques et réorganisation structurale d'une argile, Universitaires européennes, Août, (2014) 978-3-8417-3766-3.
[26] E. Najet, Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes, Limoges, (2013).
[27] Bai. C. ; Colombo, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. Ceram. Int. (2018) 44, 16103–16118. [CrossRef]
[28] Yvon J., Garin P., Delon J. F, cases J. M. (1982) Valorisation des argiles kaolinitiques des Charentes dans le caoutchouc naturel. Bulletin de Mineralogie 105, 431-437.
[29] Seynou, M., Ouedraogo, R., Millogo, Y., Traore, K. and Bama, B.C.A. (2009) Geotechnical, Mineralogical, Chemical and Mechanical Characterization of Clay Raw Material from Korona (Burkina Faso). Journal de la Societe Ouest Africaine de Chimie , 27, 9-19.
[30] NF P15-471 (1990) Methodes d'essais des ciments: Determination des resistances mecaniques. AFNOR-Paris.
[31] Juan M. Perez, Jesus Ma Rincon, Maximina Romero : effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware, Ceram. Int. 38 (2012) 317–325.
[32] MARIE M. : Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
[33] Dao K., Ouedraogo M., Millogo Y., Aubert J-E., Gomina M.(2018) Thermal, hydric and mechanical behaviours of adobes stabilized with cement. Construc. Build. Mater. 158, 84-96.
[34] AFPC-AFREM (1997) Durabilite des betons-Mesure de l'absorption d'eau par capillarité.
[35] Lamine Zerbo, Mohamed Seynou, Raguilnaba Ouedraogo, Philippe Blanchart : Etude semiquantitative et cinétique des transformations thermiques d'une argile utilisée pour les terres cuites. Annale de l'Université de Ouagadougou – Série C, vol. 010, (2014)
[36] Nigay Pierre Marie, Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques, thèse de l'université fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, (2015) p. 53.
[37] Y. Millogo, Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques : application au génie civil (bâtiment et route), Thèse de doctorat, université de Ouagadougou, Burkina Faso, (2008).
[38] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Villeurbanne, INSA, (2005).
[39] A.F. Gualtieri, P. Venturelli, In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction, Am. Mineral. 84 (1999) 895–904.
[40] Millogo Y, Morel JC, Aubert JE, Khosrow G. Experimental analysis of Pressed Adobe Blocks reinforced with Hibiscus cannabinus fibers. Constr. Build. Mater. (2014) 52, 71-78.
[41] I.N.A.-T. Mohammad, A. Qtaitat, Characterization of kaolinite of the Baten El- Ghoul region/South Jordan by infrared spectroscopy, Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 61 (7) (2005) 1519–1523.
[42] D. Akolekar, A. Chaffee, R.F. Howe, The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, Zeolites 19 (5–6) (1997) 359–365.
[43] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Appl. Clay Sci. 20 (1) (2001) 73–80.
[44] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, Ceram. Int. 41 (8) (2015) 10192–10198.
[45] Elaiopoulos K.,Microp. Mesop. Mat., 134 (2010) 29.
[46] Franco F., Cecila J.A., Perez-Maqueda L.A., Perez-Rodriguez J.L., Gomes C.S.F., Appl. Clay Sci. 35 (2007) 119.

Evaluation de l'efficacité de la régénération thermique et chimique du charbon actif de la balle de riz par adsorption du glycérol

Nombamba Ouéda[1]*, Igor W. Ouédraogo[2] et Yvonne Libona Bonzi/Coulibaly[3]

[1]Higher Institute of Sustainable Development, University of Fada N'Gourma (UFDG), Burkina Faso
[2]Laboratory of Renewable Energy and Energetic Efficiency, International Institute for Water and Environmental Engineering (2iE), Ouagadougou, Burkina Faso
[3]Laboratory of Analytical, Environmental and Bio-Organic Chemistry, Chemistry Department, UFR-SEA, Joseph KI-ZERBO University, Ouagadougou, Burkina Faso
Corresponding author: nombamba.oueda@univ-fada.bf

Résumé : Cette étude s'est portée l'efficacité de régénération d'un charbon actif régénéré par la voie thermique et par le lavage à éthanol. Le charbon a été utilisé dans nos travaux antérieurs pour la purification du biodiesel par adsorption du glycérol. Des analyses ont été effectuées pour trouver les modifications chimiques et physiques à la surface du charbon actif régénéré. Afin d'évaluer l'efficacité de la régénération, les charbons actifs régénérés ont été utilisés pour éliminer le glycérol du biodiesel. Par conséquent, l'efficacité a été évaluée en comparant le taux d'adsorption du glycérol du charbon actif frais et à celui régénéré. L'analyse a montré des caractéristiques chimiques et physiques similaires entre les adsorbants frais et les adsorbants régénérés thermiquement contrairement au charbon actif régénéré chimiquement. Le taux d'élimination du glycérol était de 59,9 % pour le charbon actif régénéré thermiquement CA-T, tandis que le charbon actif de régénération par solvant, il était de 46,8 %. La régénération thermique a permis de régénérer le charbon actif usé avec une meilleure capacité d'adsorption.
Mots clés : efficacité de régénération, charbon actif, glycérol, biodiesel.

Evaluation of the efficiency of chemical and thermal regeneration of rice husk activated carbon by glycerol adsorption

Abstract: This study investigates the regeneration efficiency of the chemical and thermal treated activated carbon previously used for biodiesel purification. Some analysis were carried out to find the chemical and physical modifications on the surface of regenerated activated carbon. In order to evaluate the regeneration efficiency, the regenerated activated carbons were used for glycerol removing. Therefore, the efficiency was studied by comparing adsorption rate of glycerol between the fresh and regenerated activated carbons. The analysis showed the similar chemical and physical characteristics between the fresh adsorbents and thermal regenerated adsorbents contrarily to the activated carbon regenerated chemically. The rate glycerol removal was 59.9% for thermally regenerated activated carbon, whereas solvent regeneration activated carbon, it was 46.8%. The thermal regeneration allowed to regenerate the spent activated carbon with better adsorption capacity.
Keywords: regeneration efficiency, activated carbon, glycerol, biodiesel, removal efficiency.

Liste des abréviations
CA : charbon actif
CA-T : charbon actif régénéré par voie thermique
CA-L : charbon actif régénéré par lavage

1. Introduction

Les charbons actifs ont été largement utilisés dans plusieurs applications pour l'élimination des ions de métaux lourds [1-2] et des polluants organiques [3-4] de l'eau et le traitement des polluants présents dans les effluents gazeux liquides [5-6], et en raison de leur excellent adsorbant propriétés et grandes surfaces [7]. Mais, selon leur capacité d'adsorption, ils se saturent après quelques utilisations. Une fois le charbon actif épuisé, il doit être éliminé ou recyclé en utilisant un processus tel que l'enfouissement, l'incinération et la réactivation thermique. Les méthodes utilisées pour régénérer la durée de vie du charbon actif comprennent : régénération chimique [8], régénération électrochimique [9] et régénération à la vapeur [10], régénération par pyrolyse assistée par micro-ondes et régénération thermique [11-14].
La régénération du matériau adsorbant est d'une importance cruciale dans le développement économique [15]. L'économie de régénération du charbon est donc élevée et le processus de régénération est un moyen efficace de réduire les coûts de préparation du charbon actif [16]. Selon Dwivedi et *al*, la régénération renouvelle les sites actifs sans endommager la capacité de l'adsorbant, le rendant réutilisable dans plusieurs cycles d'adsorption et de désorption. En outre, la régénération doit également

garantir que la solution éluée ne pose aucun problème d'élimination des déchets en termes d'acidité élevée [15].
Une approche alternative potentielle consiste à régénérer chimiquement le charbon actif avec une solution appropriée capable d'éliminer les contaminants organiques, ayant une gamme de propriétés physico-chimiques telles que l'éthanol [17]. Certains auteurs utilisent de l'eau distillée chaude pour laver le charbon actif utilisé afin de nettoyer la surface et les pores des matériaux physiquement liés, avec l'interaction chimique la plus minimale. Cela transforme le charbon actif usé en sous-produits moins toxiques et la capacité de sorption du charbon est rétablie ; ainsi, l'augmentation de la durée de vie utile du charbon actif et les coûts de traitement de l'eau sont réduits [18].
Les méthodes de régénération appliquées sur le charbon actif usé pour la purification du biodiesel dans notre étude sont les plus simples, comme le lavage au solvant ou le traitement thermique. L'éthanol a été utilisé pour la production de biodiesel de *Jatropha curcas* dans notre étude, à la place du méthanol. De plus, l'éthanol est considéré comme un biosolvant car il est obtenu par fermentation de polysaccharides ou de matières lignocellulosiques. Pour suivre la réutilisabilité des charbons actifs, nous avons utilisé les techniques analytiques suivantes : adsorption au bleu de méthylène, IR, MEB, etc.
Ainsi, l'objectif est (1) de caractériser les adsorbants régénérés et (2) d'étudier la capacité d'adsorption du glycérol.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériel

Le charbon actif à régénérer est issu du charbon actif frais CA déjà étudié dans nos travaux précédents [19]. Il a été préparé base de la balle de riz comme précurseur et du chlorure de zinc comme agent d'activation chimique. Le biodiesel utilisé pour le test d'adsorption est préparé par une méthode de Transestérification longtemps utilisée dans notre laboratoire.

2.2. Méthodes

2.2.1. Méthode de régénération

Recyclage par lavage au solvant : Un (01) gramme de charbon actif déjà utilisé pour adsorber le glycérol est trempé dans 10 mL d'éthanol absolu, puis agiter à 150rpm sous une température de 50 °C. Le lavage est répété 05 fois, puis le charbon actif récupéré par filtration est séché à 100 °C sous une étuve pendant 01 heure.
Recyclage par traitement thermique : Un (01) gramme de charbon actif préalablement servi à l'adsorption du glycérol est mis dans un four pour être carbonisé à 400 °C pendant 01 heure avec une vitesse de montée de température 30 °C/min

3.2.2. Caractérisation physico-chimique

Des caractérisations ont été réalisées pour observer des modifications physiques et chimiques sur les charbons actifs après la régénération. Parmi ces méthodes, sont cités le test d'adsorption au bleu de méthylène, la spectrométrie infrarouge.

3.2.3. Test d'efficacité d'adsorption des charbons actifs régénérés

Ce paramètre a été étudié sur la capacité d'adsorption du charbon actif en fonction du type de méthode de régénération. En effet 4% du charbon recyclé (chauffé ou lavé) est introduit dans un erlenmeyer de 50 mL contenant 10 g de biodiesel puis traiter selon les conditions d'adsorption suivantes : 30 mn, 50 °C et 150 trs/mn. Au terme d'agitation, le charbon est séparé par centrifugation et la spectrométrie UV-Visible a servi au dosage du glycérol [20].

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des matériaux adsorbants recyclés

L'indice du bleu de méthylène du charbon actif régénéré par le lavage CA-L a été évalué et comparé à celui de charbon de départ, c'est-à-dire CA. La figure 1 présente les indices du bleu méthylène de CA et CA-L. L'indice du bleu de méthylène est de 21,2 mg/g de CA-L. Cette valeur reste faible à celle de CA qui est de 43,9 mg/g. Ces valeurs confirment la perte de la capacité d'adsorption du glycérol qui est estimée à 50% par rapport au charbon actif initial CA.

Comparativement au précédent, les charbons actifs régénérés par la carbonisation montrent un indice de BM plus élevé par rapport aux charbons recyclés par lavage. Nous remarquons que l'indice de BM pour le CA-T est de 40,6 mg/g contre 43,9 mg/g pour le CA. La régénération par voie thermique permet de restaurer la capacité d'adsorption du charbon actif.

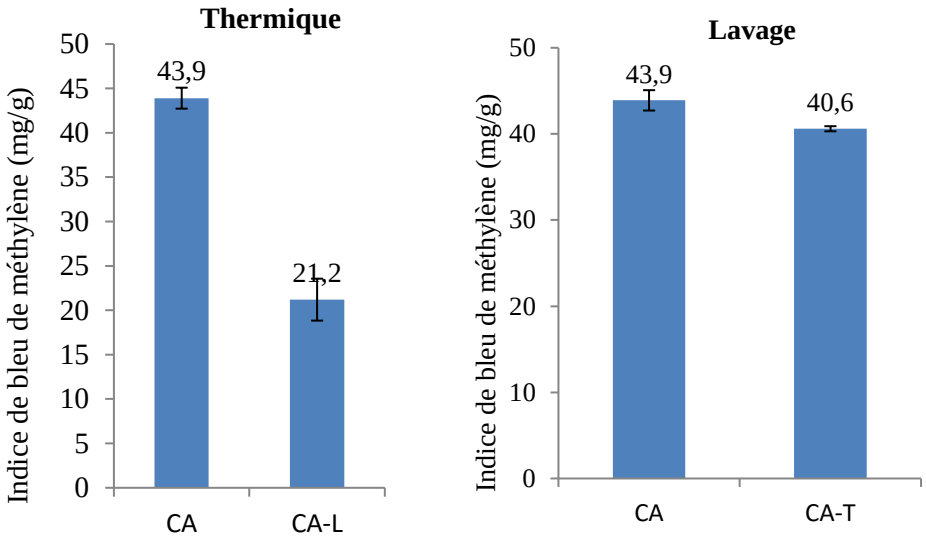


Figure 1. Indice de bleu de méthylène (BM) des charbons générés par voie thermique et lavage

3.2. Fonctions chimiques de surface du charbon actif recyclé par carbonisation

La figure 2 montre les spectres d'absorption infrarouge des adsorbants CA et CA-L, enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1}. La courbe infrarouge de CA-L présente l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 3778 cm^{-1}. Cette faible bande d'absorption serait attribuable à la vibration de la liaison O−H du glycérol adsorbé sur la surface de l'adsorbant après le premier cycle. Ce résultat laisse déduire que le lavage à l'éthanol n'élimine pas totalement les polluants. Nous pouvons noter également la diminution des intensités des pics due au lessivage des fonctions correspondantes par l'éthanol.

Figure 2. Spectres infrarouges de CA-L

La figure 3 ci-dessous présente les spectres infrarouges de CA initial et de CA-T enregistrées également entre 4000 et 400 cm^{-1}. Sur le spectre infrarouge de CA-T, il n'y a pas de bandes d'absorption supplémentaires par rapport à celui du charbon CA initial. La température de 400 °C est une température suffisante pour décomposer la matière organique adsorbée à la surface du matériau charbon actif. Ces résultats confirment les résultats obtenus sur les indices de bleu de méthylène. Ainsi, le matériau chauffé à 400 °C a été réutilisé dans un deuxième cycle d'adsorption.

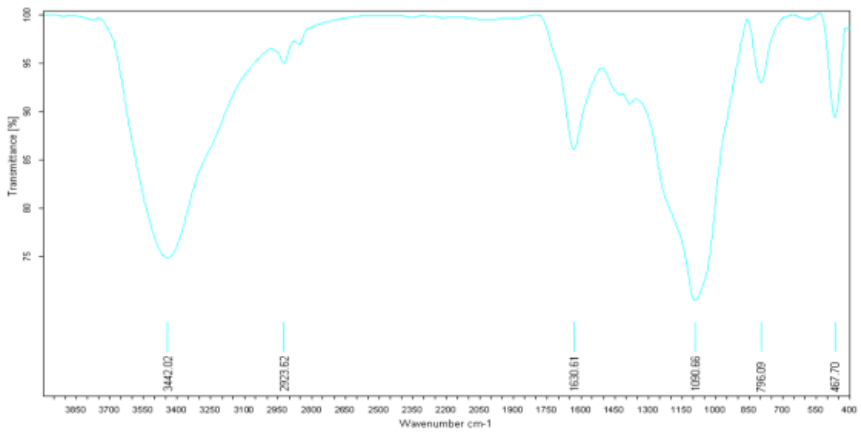


Figure 3. Spectres infrarouges de CA-T

3.3. Microscopie Electronique à Balayage

Une ressemblance morphologique entre le charbon actif initial et le charbon régénéré thermiquement est plus visible. Par contre, il est difficile d'établir une ressemblance entre le charbon actif initial et celui recyclé par lavage à l'éthanol.

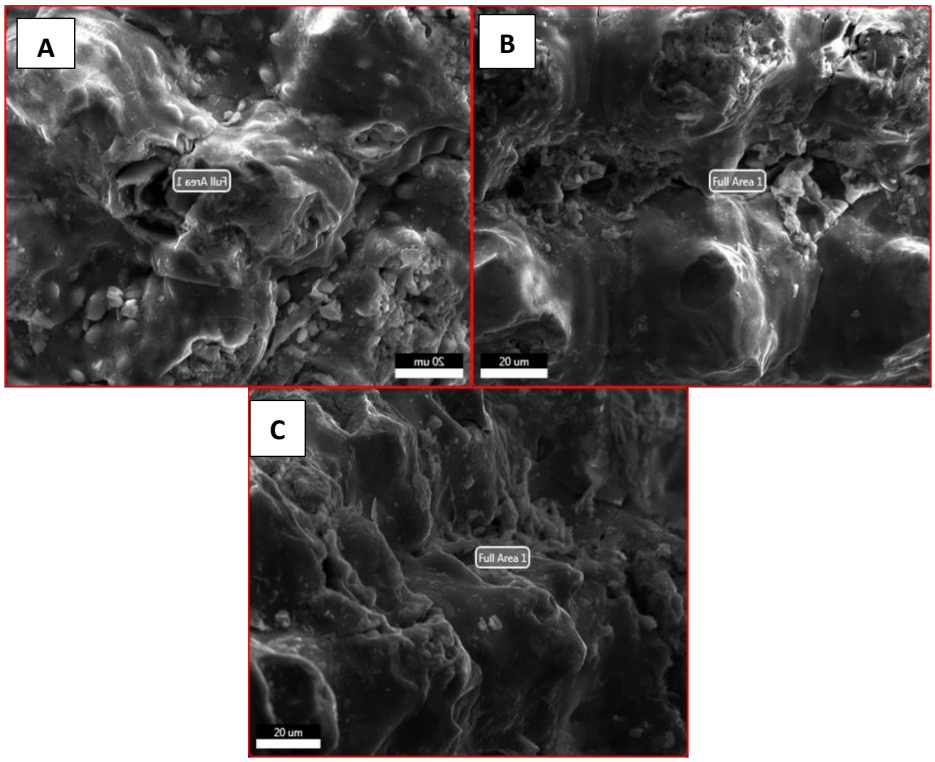


Figure 4. Images de MEB ; (A) CA, (B) CA-L et (C) CA-T

3.4. Test d'efficacité de régénération sur le glycérol

L'efficacité des charbons actifs recyclés sur l'adsorption du glycérol a été évaluée et les résultats sont représentés sur la figure 4. Les résultats montrent que le recyclage par voie thermique permet de restituer la capacité d'adsorption des charbons actifs contrairement au recyclage par lavage au solvant. En effet, le recyclage par voie thermique et par lavage au solvant permet d'obtenir de taux d'adsorption du glycérol de 59,9% et 46,8% respectivement contre 55,7% pour le charbon actif initial. Le recyclage par le traitement thermique pourrait décomposer tous les constituants organiques adsorbés sur les charbons actifs, et créerait de nouveaux pores, ce qui permet d'augmenter leur efficacité d'adsorption. Selon Lashaki et *al*., l'augmentation de la température de régénération entre 288–400 °C accroît la désorption des solutés retranchés dans les micropores rétrécis et les mésopores [21]. Lorsque que l'écart entre la

température d'ébullition du soluté et celle de la régénération est important, la désorption est rapide et efficace. En effet, cette observation mentionnée par ces auteurs, pourrait expliquer l'efficacité des charbons recyclés par la carbonisation, car la température d'ébullition du glycérol est de 290 °C et la régénération est réalisée à 400 °C.
Pour la régénération par lavage, le choix s'est porté sur l'éthanol comme solvant de recyclage des charbons actifs pour deux raisons. Premièrement, le glycérol est bien soluble dans l'éthanol et deuxièmement l'éthanol est un produit bio-disponible. La régénération thermique permet d'éliminer par combustion les composés organiques insérés dans les pores et ensuite éliminés de la surface des adsorbants. Une étude a montré que l'efficacité du recyclage pendant cinq cycles, et les auteurs ont conclu que la régénération n'affecte pas la capacité d'adsorption du charbon et qu'elle restore cette capacité du charbon à sa valeur initiale [22]. Concernant notre étude, cinq utilisations sont nécessaires pour atteindre la concentration du glycérol de 0,02% selon les normes standards, avec une concentration initiale de 0,40%.

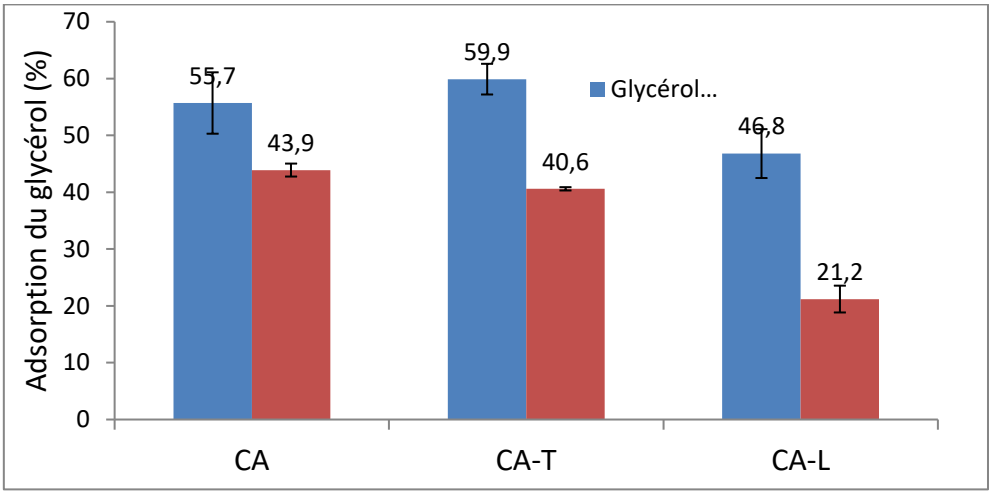


Figure 5. Adsorption de BM ou du glycérol par les charbons actifs selon les types de régénération

4. Conclusion

Au cours de la régénération des charbons actifs après leurs utilisations pour l'adsorption du glycérol du biodiesel, nous avons évalué le maintien de l'efficacité des charbons actifs par lavage au solvant et au traitement thermique. La caractérisation par adsorption au bleu de méthylène a montré que les charbons actifs recyclés par voie thermique adsorbent plus le bleu de méthylène que ceux recyclés par lavage au solvant. La régénération par voie thermique est donc plus efficace que celle par lavage au solvant. Le charbon actif régénéré par le traitement thermique donne un taux d'adsorption du glycérol légèrement supérieur à celui du charbon actif initial, soient 59,9% contre 55,7%. Il est possible donc dans l'application des résultats, d'envisager la purification d'un même échantillon de biodiesel de teneur en glycérol de 0,4% m/m au départ par le même charbon actif de balle de riz recyclé 4 fois pour un total de 5 utilisations afin d'atteindre le taux de 0,02% de glycérol admis selon la norme de qualité du biodiesel.

5. Bibliographie

[1]. Maazou, S.D. B., Hima, H.I., Malam Alma, M.M., Adamou Z., Natatou, I. (2017). Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de balanites aegyptiaca. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 11(6):3050-3065.
[2]. Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Kawakita, H., Luitel, N. H., Parajuli, D., Torikai, T., Yada, M. (2009). Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk. Minerals Engineering, 22:1277–1282.
[3]. Messabih, S.M., Benrachedi, K., Makhlouf, M., Belaid, K.D., Bouchher, O., Louhab, K. (2021). Étude de l'adsorption d'un colorant cationique en milieu aqueux sur le charbon actif Issu de la ferula communis. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2 (7):1880-1888.

[4]. Ouedrhiri, M., Jaaouan, K., El Mohtadi, F., Benismail, C., Achkari Begdouri A. (2018). 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):362-373.
[5]. Feng. W., Kwon, S., Borget, E., Vidic, R. (2005). Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry. Environmental Sciences and Technologies, 39:9744-9749.
[6]. Coppola, G., Papurello D. (2018). Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H2S Removal. Clean Technology, 1:41-57.
[7]. Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 140:32–42.
[8]. Ghasemzadeh, N., Ghadiri M., Behroozsarand A. (2017). Optimization of chemical regeneration procedures of spent activated carbon. Advances in Environmental Technology, 1:45-51.
[9]. Hussain, S. N., Asghar, H. M. A, Sattar H., Brown, N. W., Roberts, E. P. L. (2015). Removal of tartrazine from water by adsorption with electrochemical Regeneration. Chemical Engineering Communications, 202:1280–1288.
[10]. Pak S-H., Jeon Y-W. (2017). Effect of vacuum regeneration of activated carbon on volatile organic compound adsorption. Environmental and Engineering Research, 22(2):169-174.
[11]. Oladejo J., Shi K., Chen Y., Luo X., Gang Y., Wu T. (2020). Closing the active carbon cycle: Regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 150:107878.
[12]. Yuen F. K., Hameed B.H. (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. Advances in Colloid and Interface Science, 149:19–27.
[13]. Shah, I. K., Pre, P., Alappat, B. J. (2011). Regeneration of adsorbent spent with Volatile Organic Compounds (VOCs). International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE vol.12 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore, 55-59.
[14]. Bagreev A., Rahman H., Bandosz T. J. (2001). Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. Carbon, 39:1319–1326.
[15]. Dwivedi, C. P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Raj Mohana, B., Meikap B.C. (2008). Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. Journal of Hazardous Materials, 156:596–603.
[16]. Alau, K. K., Gimba, C., Kagbu, J. A., Nale, B. Y. (2010). Preparation of Activated Carbon from Neem (Azadirachta Indica) Husk by Chemical Activation with H3PO4, KOH and ZnCl2. Archives of applied Science Research, 2(5):451-455.
[17]. Larasati, A., Fowler, G. D., Graham N. J. D. (2020). Chemical regeneration of granular activated carbon: preliminary evaluation of alternative regenerant solutions. Environmental Sciences: Water Research and Technology, 6:2043–2056.
[18]. Tahir, H., Hammed, U., Jahanzeb, Q., and Sultan, M. (2008). Removal of fast green dye (C.I. 42053) from an aqueous solution using Azadirachta indica leaf powder as a low-cost adsorbent. African Journal of Biotechnology, 7(21):3906-3911.
[19]. Ouéda, N., Ouédraogo, I. W., Bonzi/Coulibaly, Y. L. (2019). Effets des paramètres physico-chimiques de charbons actifs de balle de riz sur la capacité d'adsorption du glycérol. Journal de la Société Ouest-Africaine de la Chimie, 047(01):61- 72.
[20]. Bondioli, P., Bella, L. D. (2005). An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. European Journal of Lipid Sciences and Technology, 107(03):153 – 157.
[21]. Lashaki, M. J., Fayaz, M., Wang, H., Hashisho, Z., Philips, J. H., Anderson, J. E., Nichols, M. (2012). Effect of Adsorption and Regeneration Temperature on Irreversible Adsorption of Organic Vapors on Beaded Activated Carbon. Environmental Sciences and Technology, 46:4083-4090.
[22]. Pak S-H., Jeon Y-W.. (2017). Effect of vacuum regeneration of activated carbon on volatile organic compound adsorption. Environmental Engineering Research. 22, 169-174.

Effet des déchets plastiques de polyéthylène téréphtalate sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des briques en latérite stabilisée au ciment

Aboubacar Sidiki TOURE [1], Moussa TAMBOURA[1], Antoine Padou DIARRA[1], Adama Coulibaly[2], Kélétigui DAOU[3], Mah Fatoumata TRAORE[1], Mohamed L O DIAWARA[1], Dodo KAYENTAO[1].

[1] – Faculté des Sciences et Techniques – USTTB,
[2] – Centre National de Recherche et d'Expérimentation en BTP, [3] – ENI – ABT.

Résumé

Les déchets plastiques constituent un problème environnemental important dans de nombreux pays en développement. L'effet des déchets plastiques de polyéthylène téréphtalate (PET) sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des briques en latérite stabilisée au ciment (BLSC) a été évalué. Les échantillons ont été formulés par l'hydraform M7MI et conservé à l'ombre jusqu'au 28éme jour de cure. La résistance à la compression et la conductivité thermique ont été déterminées respectivement à l'aide de la presse de compression de type CONTROLAB et de la cellule de mesure EI700. L'ajout de 3 à 5% de PET à la latérite stabilisée à 10% de ciment formulés en BLSC conduit à une diminution de la résistance à la compression sèche et humide et de la conductivité thermique avec l'augmentation de la quantité de PET dans le mélange. Une diminution de la masse volumique de 1,67 à 1,58g/cm^3 a été observée. L'absorption d'eau des BLSC augmente en fonction du pourcentage de remplacement en PET. Les briques obtenues qui confèrent un certain confort thermique peuvent être utilisées dans le bâtiment. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour évaluer l'impact environnemental de l'utilisation de déchets plastiques de PET dans la production de BLSC.
Mots clés : déchets plastiques, briques en latérite, stabilisation au ciment.

Abstract

Plastic waste is a significant environmental problem in many developing countries. The effect of polyethylene terephthalate (PET) plastic waste on the physico-mechanical and thermal properties of cement-stabilized laterite bricks (BLSC) was evaluated. Samples were formulated using the Hydraform M7MI and kept in the shade until the 28th day of curing. Compressive strength and thermal conductivity were determined using the CONTROLAB compression press and EI700 measurement cell, respectively. The addition of 3 to 5% PET to the 10% cement-stabilized laterite formulated in BLSC resulted in a decrease in dry and wet compressive strength and thermal conductivity with increasing PET quantity in the mix. A decrease in bulk density from 1.67 to 1.58 g/cm3 was observed. The water absorption of the BLSC increases with the percentage of PET replacement. The obtained bricks, which provide some thermal comfort, can be used in building construction. However, further studies are needed to assess the environmental impact of using PET plastic waste in BLSC production.
Keywords: plastic waste, laterite bricks, cement stabilization.

1. Introduction

Dans les pays émergeants, est observé une préférence pour les constructions en matériaux locaux tels que la latérite, le sable et l'argile [1]. Toutefois leur utilisation est confrontée à des problèmes de fissures d'où une nécessité d'apporter des solutions à ces phénomènes en améliorant leurs propriétés mécaniques [2]. Pour accroître les résistances mécaniques sèches et humides des briques en terre, un stabilisant est ajouté. On parlera ainsi de briques en terre stabilisée (BTS). Les stabilisants couramment utilisés dans la confection des BTS sont les liants hydrauliques et les liants organiques [3] . L'utilisation des briques en latérite stabilisée au ciment (BLSC) a des avantages en termes de protection de l'environnement, de confort thermique, d'économie et est d'une production simple [4]. Une alternative à ces stabilisants est l'utilisation des déchets plastiques [5]. Des travaux ont été menés sur l'utilisation du polyéthylène téréphtalate (PET)
[6, 7], du polyvinyle (PVC) [8], du polyéthylène à haute densité (PEHD) [9] et du polyéthylène (PE) en qualité d'agrégat, de charge ou de fibre dans la préparation des BTS [10].
Akinyele *et al* ont conclu que les briques de terre stabilisée au ciment peuvent être mélangées avec 5 % de granulés de PET [11]. L'amélioration des propriétés physicomécaniques et thermiques des matériaux modifiés avec les polymères dépendrait de la nature des matériaux et de la composition du mélange. Cette étude consiste à évaluer l'effet des déchets plastiques de polyéthylène téréphtalate sur les propriétés physicomécaniques et thermiques des BLSC.

2. Matériel et méthodes

Les travaux ont été effectués sur la latérite de la carrière de Fombabougou de coordonnées GPS : 29P, X=0620017, Y=1404072 ; le ciment portland CM II 32.5 R et les déchets plastiques de PET obtenus au marché de Sabalibougou préalablement triés, lavés, séchés et découpés.

Pour la préparation des échantillons, les matériaux locaux utilisés ont été caractérisés. La granularité de la latérite de Fombabougou est inscrite dans le fuseau du diagramme de texture des sols selon la norme NF XP P13-901 et correspond à la classe A2 (matériau acceptable mais ayant trop de fines) [12]. L'essai Proctor normal de la latérite avec une teneur en eau de compactage de 20,60% et une densité sèche maximale de 1,68 t/m^3 montrent que la latérite de Fombabougou est fine et ne peut être utilisée que pour les briques en terre ou les digues. Selon la norme ECOSTAND 069-01, les valeurs obtenues lors de l'analyse minéralogique et chimique confirment que le ciment CEMII peut être utilisé sans risque de corrosion avec des armatures.

Les matériaux ont été malaxés puis l'eau a été ajoutée jusqu'à l'obtention des consistances homogènes. Les proportions de matériaux utilisés pour la formulation des BLSC à 0, 6, 8 et 10 % de ciment en remplacement de la latérite en poids sont illustrés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Proportion du mélange des briques de latérite stabilisée au ciment

% de remplacement	Latérite (g)	Ciment (g)	Eau (ml)	E/C	Nombre de Briques
0%	29199	-	6015	-	3
6%	27447	1752	6015	3,43	3
8%	26863	2336	6015	2,57	3
10%	26279	2920	6015	2,05	3

Le mélange à 10 % de ciment a été choisi comme optimum pour des raisons économiques et une absorption d'eau normale. Le PET a été incorporé à 3, 5 et 7 % dans ce mélange pour remplacer la latérite. Le **Tableau 9** illustre les proportions du mélange.

Tableau 9 : Proportions des mélanges BLSC avec divers pourcentages en PET

% de remplacement	PET (g)	Latérite (g)	Ciment (g)	Eau (ml)	E/C	Nombre de brique
3%PET	788	25492	2920	6015	2,06	3
5%PET	1314	24965	2920	6015	2,06	3
7%PET	1814	24465	2920	6015	2,06	3

La confection des briques a été fait par l'hydraform de 24 cm de longueur, 22 cm de largeur et 11 cm d'épaisseur. Les briques ont été conservées à l'ombre sous des sachets plastiques à une température de 35℃ environ jusqu'à maturation comme l'illustre la **Figure 18**.



Figure 18 : Conservation des briques à l'ombre

L'essai de compression a été réalisé dans deux conditions : un test de compression sèche (au 7ème jour et 28ème jour) et un test de compression humide au 28ème jour. La machine de compression universelle de marque Controlab a été utilisé pour ces essais.

La conductivité thermique a été déterminée à l'aide de la méthode des boites en régime permanent selon la norme NF ENISO10456 et a été notée λ en W/m.°K.

Les proportions pour la confection des BLSC pour l'essai de conductivité thermique sont consignées dans le **Tableau 10** :

Tableau 10 : Proportions des BLSC pour l'essai de conductivité thermique

% PET	Latérite (g)	PET (g)	Ciment(g)	Eau (mL)	E/C	Nombre de brique
0% PET	10913,4	-	1212,6	2499	6,18	3
5% PET	10307,4	606	1212,6	2499	6,18	3



Figure 19 : Échantillon de brique pour l'essai de conductivité thermique

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Résistance à la compression des BLSC

La résistance à la compression sèche et humide des BLSC est représentée à la **Figure 20**. Une augmentation de la résistance à la compression sèche en fonction de la teneur en poids de ciment des BLSC a été observée au 7ème jour et au 28ème jour. Cela s'expliquerait par le fait qu'à des teneurs de ciment croissantes, un rapprochement et une consolidation des grains ont été observés. La résistance sèche des BLSC à 8 et 10% de ciment supérieure à 4MPa est conforme à la norme XP P13-901. Au 28ème jour, une augmentation de la résistance à la compression humide en fonction de la teneur en poids de ciment des BLSC a été observée. Ces résultats ont révélé qu'au fur et à mesure que la teneur en ciment augmente, la résistance à la compression humide des BLSC augmente.

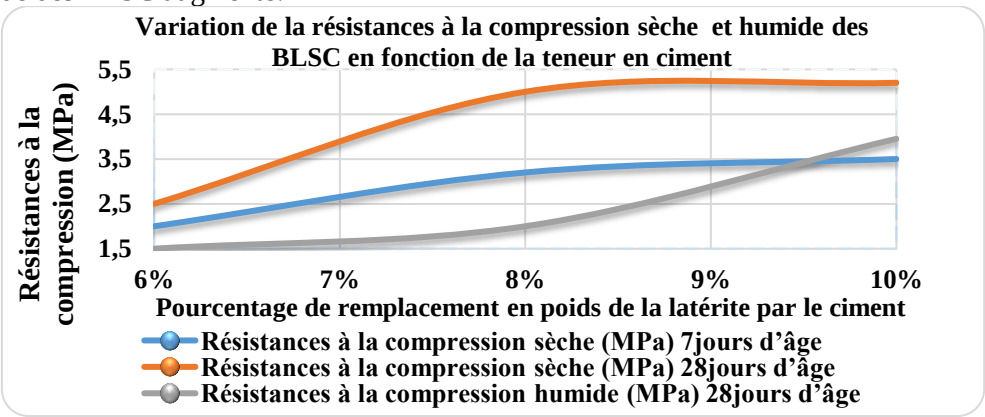


Figure 20: Variation de la résistance à la compression sèche et à la compression humide des BLSC en fonction de la teneur en ciment

Au regard des résultats obtenus au 28ème jour, une amélioration considérable des propriétés physicomécaniques des BLSC à 10% de ciment en remplacement de la latérite a été observée et ce pourcentage de remplacement a été considéré comme optimum.

3.2. Résistances à la compression des BLSC avec PET

La résistance à la compression sèche et humide des BLSC à 10% de ciment avec l'incorporation de 3, 5 et 7% de PET est illustrée à la **Figure 21.** Au 7ème jour, une diminution de la résistance de ces briques a été observée au fur et à mesure que la teneur des déchets polymères PET augmente. Les BLSC à 3 et 5% de PET ont présenté une meilleure résistance sèche supérieure à la résistance sèche minimale de 4MPa au 28ème jour. La résistance à la compression humide au 28eme jour diminue en fonction de la teneur en polymère PET. Une baisse de 32% à 53% de la résistance à la compression sèche par rapport à la résistance à la compression humide a été observée.

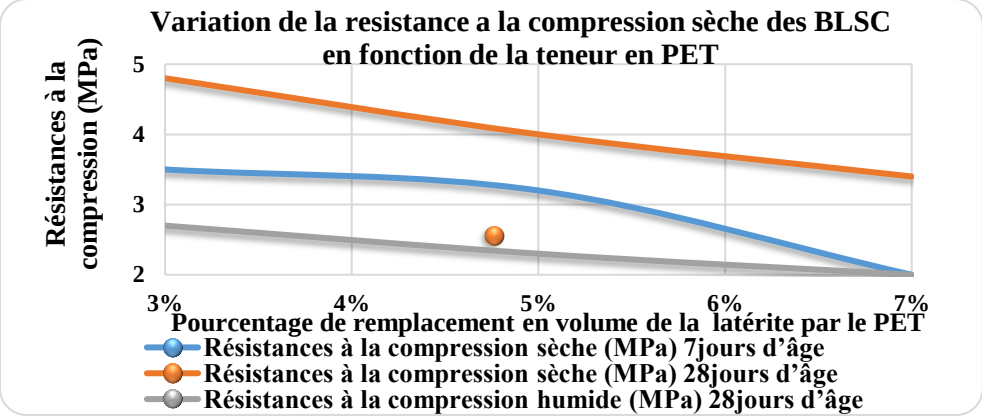


Figure 21: **Variation de la résistance à la compression sèche et humide des BLSC avec PET**

Une diminution de la masse volumique en fonction du pourcentage de remplacement du polymère PET de 1,67 à 1,58g/cm^3 a été observée. Elle est due à la masse volumique légère des polymères PET utilisés. Les BLSC à 10% de ciment avec l'incorporation de 3,5 et 7% de PET s'inscrit dans l'intervalle 9% - 20% d'absorption d'eau recommandée [13, 14].

3.3. Conductivité thermique des BLSC

La conductivité thermique des BLSC illustrée au **Tableau 11** diminue en fonction de l'incorporation des 5 % PET selon la norme NF EN ISO 10456. La conductivite thermique de ces briques est dans la limite supérieure de 1,04 W/m°K des BTS [13].

Tableau 11 : Valeur des conductivités thermiques des briques

	T_B (°K)	T_{int} (°K)	T_{ex} (°K)	T_a (°K)	E (cm)	S (cm^2)	P_{trans} (W)	λ (W/m.°K)
BLSC à 10% de ciment avec 0% PET	350,1	342,8	338,2	299	3	729	9,1899	**0,82**
BLSC à 10% de ciment avec 5 % PET	353,7	342,2	323,4	299	3	729	9,2103	**0,53**

4. Conclusion

Les propriétés physico-mécaniques des briques en latérite stabilisée au ciment telles que les résistances à la compression sèche et humide, la masses volumique et l'absorption d'eau, montrent que 10% de ciment en remplacement en poids de la latérite et 5% du polymères PET en remplacement en volume de la latérite ont été utilisés comme optimum. Ces résultats permettent de conclure les briques de terre stabilisée à 10% de ciment modifiées avec 5% de polymère PET présentent des bonnes propriétés physico-mécaniques et thermiques et peuvent être utilisées comme matériau de construction des bâtiments.

Références

[1] Manjunath. B. N., Champa. Priya .D., Mehta, Sahil. kumar .S., Channagoudar. Swapna .R. (2017) Suitability of Laterite Fines as a Partial Replacement for Sand in the Production of Sandcrete Bricks, vol. 7, n° %15.

[2] RAHARINIERANA. Hantaniaina., Ramaroson. Jean de Dieu. (2021) Contribution A L'Etude Des Briques De Terre Comprimées Et Stabilisées Sur La Satisfaction Des Occupants Dans LesRésidences Modernes Naturellement Ventilées En Zone : Cas De L'ile De Madagascar,International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT), vol. 26 , n° %12, pp. 13-22.

[3] MERNICHE Salim, (2016-2017) Stabilisation naturelle de la terre crue, ENSAPM – Department Transitions – Séminaire de recherche.

[4] Fadele O.A., Ata .O. (2018) Water absorption properties of sawdust lignin stabilised. Case Studies in Construction Materials.

[5] GOUASMI., Mohamed Touhami. (2013) Effets d,agregats legers a base de plyethyterephtalate d'ethylene sur les proprietes des mortiers.

[6] Al-Amoundi.O.S.B., Maslehuddi M., Saadi.M.M. (1995) Effect of magnessuim sulfate and sodium sulfate on the durability permance of plain and blended cements, vol. 92, n° %11.

[7] Manickam Muthukumar., Doraisamy. Mohan. (1996) Standard Test Methode for Chemical Resistance of Motars, Grouts,and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes.

[8] Marzouk. O.Y., Dheilly R.M.,Queneudec. M. (2007) Valorisation of post-consumer plastic waste in cementitious concrete composites, vol. 27, n° %1310.

[9] Benazzouk. A., Douzane. O., Queneudec. M. (2004) Transport of fluids in cement-rubber composites, vol. 26, n° %121.

[10] Hichem. BERKAK., Madani. BEDERINA., Zoubir. MAKHLOUF. (2000) Test methods for polymer-modified motar.Japanese Industrial standard.

[11] Akinyele.J., Akinwande.O., et Igba.U. (2019) The use of PET pellets in cement stabilized compressed earth bricks, *International Conference on Structural Engineering Engineering & Technology*.

[12] N. Francaise Octobre 2001 Bloc de terre comprimee pour murs et cloisons, vol. 901, n° %1, P13-901.

[13] AFNOR, XP P 13-901 2001 Blocs de terre comprimée pour murs et cloisons definitions - Specifications - Méthodes d'essais - Conditions de réception, La plaine Saint Dens.

[14] AZIABLE,Mi El Moriah, Andy Comlan Influence des fibres polymeriques sur les performances des blocs en terre comprimées, Institut International d'Ingenierie Burkina Faso, 12 Janvier 2019.

Activation physique des coques des noyaux de *Balanites aegyptiaca* et *Hyphaène thébaica* pour l'obtention du charbon actif

Maâzou SIRAGI D. B.[1*], Mahamane Nassirou AMADOU KIARI[1,2], Halidou I. HIMA[1], Vincent DUBOIS[3], Ibrahim NATATOU[1]

[1]*Université Abdou Moumouni, Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire Matériaux-Eaux et Environnement, BP 10662 Niamey, Niger*
[2]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (INP-HB), BP 1093 Yamoussoukro/Cote d'Ivoire*
[3]*LABIRIS, Unité de Recherche Chimie Durable, Avenue Gryzon, 1-1070 Bruxelles, Belgique*
**siragi_maazou@yahoo.fr*

Résumé
L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration du charbon actif (CA) à partir des coques de noix de *Balanites aegyptiaca* (BA) et *Hyphaène thébaica* (HT). Le matériau est obtenu par activation physique sous flux de N_2 et de CO_2. Il a été caractérisé par la détermination des propriétés poreuses et surfaces spécifiques (adsorption d'azote à 77 K), les fonctions de surface (titrage de Boehm [1,2] et infrarouge), le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) [3] et les caractéristiques structurales (diffraction des rayons X). Les meilleures valeurs en surface spécifique et volume poreux sont de 939 m^2/g et 0,572 cm^3/g pour *Balanites aegyptiaca*, 1329 m^2/g et 0,589 cm^3/g pour *Hyphaène thébaica* et que les échantillons ont des pourcentages en surface microporeuse supérieures à 59%. Les fonctions à la surface des charbons actifs élaborés sont de nature basique avec des valeurs de pH au point de charge nulle comprises entre 10,2 et 10,8 et leur structure est amorphe avec des fines zones graphitiques. Les échantillons présentent des très bonnes caractéristiques et peuvent être appliquer dans l'hydrométallurgie de l'or et d'argent, le traitement des eaux et la catalyse.
Mots clés : biomasse, charbon actif, activation physique, caractérisation

Physical activation of *Balanites aegyptiaca* and *Hyphaène thébaica* shells for prepared activated carbon

Abstract
The objective of this work is about the development of activated carbon (AC) from *Balanites aegyptiaca* (BA) and *Hyphaène thébaica* (HT) shells. The material is gotten by physical activation under N_2 and CO_2 flux. It has been characterized by determination of porous properties and specific surfaces (adsorption of nitrogen at 77 K), functions of surface (titration of Boehm [1,2] and infrared), pH to point of zero charge (pH_{PZC}) [3] and characters structural (X-rays diffraction). The best values in specific surface and porous volume are 939 m^2/g and 0.572 cm^3/g for *Balanites aegyptiaca*, 1329 m^2/g and 0.589 cm^3/g for *Hyphaène thébaica* and samples have percentages of microporous surface greater than 59%. The functions to the surface of elaborate activated carbon are basic with values of pH to point of zero charge between 10.2 and 10.8 and their structure is amorphous with fine graphitic zones. Samples have verry good characteristics and can be apply in hydrometallurgy of gold and silver, treatment of waters and catalysis.
Keywords : biomass, activated carbon, physical activation, characterisation.

1. Introduction

La survie sur terre dépend en partie de la production agricole, qui occasionne la production des déchets de toutes nature (solide, liquide, gaz) issus de la transformation de ses produits. Le déchet solide est en grande partie constitué de biomasse lignocellulosique qui fait partie de la catégorie des déchets difficilement biodégradable. Cependant, ces déchets contiennent un pourcentage considérable en carbone, ce qui constitue une source d'énergie non négligeable mais aussi un potentiel pour l'obtention des matériaux carbonés (le charbon actif par exemple) dont l'utilisation dans le domaine de la recherche et/ou en milieu industriel occupe une place très importante. Le charbon actif est un matériau carboné solide sous forme granulée ou en poudre, ressemblant à du charbon de bois et ayant une porosité très développée, une surface interne et une résistance mécanique relativement élevée [4]. Il est essentiellement obtenu après activation physique (en utilisant des gaz tels que N_2, CO_2, etc.) et/ou chimique (en utilisant des solutions d'agent activant telles que H_3PO_4, H_2SO_4, KOH, $ZnCl_2$, etc.) à partir de toute biomasse lignocellulosique. L'activation physique se fait à des températures beaucoup plus élevées (entre 800 °C et 1000 °C) mais le charbon actif obtenu est exempté de l'impureté due à l'agent activant (H_3PO_4, H_2SO_4, KOH, $ZnCl_2$, etc.) alors que l'activation chimique s'effectue entre 400 °C et 700 °C et que le charbon actif obtenu nécessite une étape de purification [5]. Le charbon actif est utilisé pour plusieurs applications dont les plus courantes sont la catalyse [6,7] et l'adsorption [3,8].

En effet, la séparation et la purification de mélanges gazeux sont importantes dans les industries chimiques et pétrochimiques. De nos jours, il y a une demande croissante des produits de haute pureté, ce qui augmente l'importance du processus de séparation du gaz [9-11]. Le charbon actif est utilisé pour l'adsorption des composés organiques volatiles (COV) [7] ou d'autres molécules organiques [8]. Il est également utilisé dans le traitement des eaux [8,11-14] ou en hydrométallurgie de certains métaux [14-17].

Par ailleurs, la large gamme du domaine d'application de ce matériau est essentiellement liée à ses caractéristiques. Pour ce qui est de la porosité, le charbon actif possède une surface spécifique pouvant aller au-delà de 1000 m^2/g (jusqu'à 2030 m^2/g [18]) et un volume poreux de 0,5 cm^3/g à 0,6 cm^3/g. Ces paramètres sont essentiellement représentatifs des matériaux microporeux avec des pourcentages en surface spécifique et volume microporeux pouvant aller jusqu'à plus de 90% [19,20]. Malgré que ce matériau soit obtenu par pyrolyse à haute température, il présente sur sa surface des fonctions acides et/ou basiques. Formé essentiellement de carbone, la structure du charbon actif peut être soit amorphe, ou graphitique mal organisée. La nature de biomasse et le mode d'activation ont un impact majeur sur les caractéristiques du produit fini (charbon actif) [5].

L'objectif de ce travail est de produire du charbon actif au départ des coques de noix de *Balanites aegyptiaca* et de *Hyphaène thébaica* par activation physique sous flux azote et de dioxyde de carbone. Et ensuite, de déterminer les caractéristiques poreuses, chimiques de surface et structurales du matériau obtenu tout en étudiant la différence pour les deux gaz (N_2 et CO_2).

2. Matériel et méthodes

Les coques de noyau de *Balanites aegyptiaca* ont été collectées au niveau du Sahara Sahel Foods (usine semi industrielle de transformation de produits agroalimentaire basée dans la ville de Zinder), lavées avec suffisamment de l'eau du robinet et séchées au soleil pendant une semaine. Les noyaux de *Hyphaène thébaica* proviennent d'un village de région de Zinder (commune de Dogo).

Les noyaux des biomasses ont été dépourvus de leurs amendes pour ne retenir que la coque et cette dernière était séchée au soleil pendant plusieurs jours et broyée à l'aide d'un broyeur de marque Retsch.

2.1. Activation des coques des noyaux de *Balanites aegyptiaca* et *Hyphaène thébaica*

L'activation physique est effectuée sous flux de diazote et de dioxyde de carbone avec une température finale de pyrolyse de 800 °C et 900 °C dans un four horizontal de marque LENTON THERMAL DESIGNS, modèle CSC 12/600H. La montée en température comporte trois paliers de 30 mins, 1 h et 2 h (ou 3 h) respectivement à 150 °C, 600 °C et 800 °C (ou 900 °C) (tableau I). L'incrément de chauffage était de 5 °C/min et le dédit du gaz de 80 mL/min.

Tableau I : Conditions de pyrolyse de biomasse pour l'activation physique, sous N_2 et sous CO_2.

	Premier palier (150 °C)	**Deuxième palier (600 °C)**	**Troisième palier (800 °C)**
Temps en minutes	30	60	120
			180
			Troisième palier (900 °C)
			120
			180

A la fin de la durée du dernier palier, le chauffage est coupé pour laisser le four revenir à température ambiante (refroidissement), puis l'échantillon est récupéré. La première phase (chauffage à 150 °C et palier de 30 mins) et le refroidissement sont faits sous le diazote même dans le cas de l'activation au dioxyde de carbone.

2.2. Caractérisation

2.2.1. Adsorption de N_2 à 77 K

L'adsorption d'azote liquide à 77 K est réalisée grâce à un appareil de marque MICROMERITICS (Gemini VII Surface Area & Porosity). Ce dernier donne la surface spécifique, la distribution de la taille des pores et le volume poreux en utilisant les modèles BET, BJH, t-plot et DFT.

2.2.3. Fonctions de surface

Titrage de Boehm

La détermination des fonctions de surface des charbons actif élaborés par titrage par titrage de Boehm est effectuée en raison de 40 mL de solution pour 1 g de charbon actif [1,2]. Les solutions utilisées sont : l'acide chlorhydrique, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium et le bicarbonate de sodium. Ces solutions servent à doser les fonctions basiques totales, les fonctions acides totales, les fonctions lactones et les fonctions phénols respectivement.

Spectroscopie infrarouge

Une autre voie de détermination des fonctions de surfaces est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Elle a été réalisée dans ce cas-ci avec un spectromètre Equinox 55 de chez Bruker avec un module ATR alpha platinum. La plage d'analyse était de de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}.

2.2.4. pH au point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) est déterminé suivant la méthode décrite par Regalbuto [3]. Le principe repose sur l'utilisation d'une solution de nitrate de sodium ($NaNO_3$) à des valeurs de pH différentes, en contact avec le charbon actif à 10%. Le pH du filtrat est déterminé après un temps de contact de 24 h.

2.2.5. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est le Bruker D8 advanced, équipé d'un détecteur linkeye X-ET avec une source X-ray Cu K_α 1,2 (la K_β est filtré par le détecteur). La mesure était faite avec les paramètres suivants : plage en 2 θ de 5 à 80, un incrément de 0,015° et un temps d'intégration de 0,15 s avec une puissance de 1200 watts (40kV, 30mA). Le logiciel de traitement de données utilisé est Diffrac.eva.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques poreuses et valeurs de surfaces spécifiques

Les caractéristiques poreuses et les valeurs de surface spécifique obtenues par adsorption d'azote à 77 K pour des échantillons de charbon actif élaboré par activation physique des trois biomasses (coques de noyaux de *Balanites aegyptiaca* et *Hyphaene thébaica*) sont présentées au tableau II. On remarque que pour tous les échantillons (sauf les échantillons **No. 11** et **No. 12**), les valeurs de la surface spécifique croissent avec l'augmentation de la température, mais aussi de la durée du dernier plateau. Elles sont également plus élevées lorsque l'activation se fait sous CO_2 que sous N_2. En effet, le CO_2 est un gaz oxydant et participe plus dans les réactions de décomposition de biomasse et de réorganisation du carbonisât en vue d'avoir une structure carbonée poreuse et rigide. D'autres auteurs [5] ont également montré que CO_2 donne du charbon actif avec plus de porosité que N_2.

Tableau II : Surfaces spécifiques et caractéristiques poreuses des charbons actifs élaborés

No.	Nom de l'échantillon	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{micro}/S_{BET}	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{micro}/V_{total}	d_{moyen} (Å)
Echantillons obtenus au départ de *Balanites aegyptiaca*								
1	**BA-N_2-800 °C**	280	181	0,646	0,164	0,073	0,443	23
2	**BA-N_2-800 °C (3h)**	342	216	0,632	0,219	0,085	0,389	26
3	**BA-N_2-900 °C**	524	413	0,788	0,280	0,167	0,596	21
4	**BA-N_2-900 °C (3h)**	622	473	0,760	0,340	0,192	0,564	22
5	**BA-CO_2-800 °C**	214	127	0,595	0,133	0,050	0,378	25
6	**BA-CO_2-800°C (3h)**	690	435	0,630	0,572	0,177	0,310	33
7	**BA-CO_2-900 °C**	716	575	0,803	0,355	0,233	0,657	20
8	**BA-CO_2-900°C (3h)**	939	800	0,852	0,416	0,320	0,768	18
Echantillons obtenus au départ de *Hyphaène thébaica*								
9	**HT-N_2-800 °C**	391	275	0,703	0,192	0,108	0,562	20
10	**HT-N_2-800 °C (3h)**	419	275	0,658	0,219	0,113	0,516	21
11	**HT-N_2-900 °C**	540	489	0,905	0,235	0,197	0,840	17
12	**HT-N_2-900 °C (3h)**	537	456	0,850	0,251	0,185	0,736	19
13	**HT-CO_2-800 °C**	424	286	0,675	0,232	0,116	0,501	22
14	**HT-CO_2-800°C (3h)**	735	500	0,681	0,464	0,204	0,439	25
15	**HT-CO_2-900 °C**	810	589	0,727	0,428	0,239	0,560	21
16	**HT-CO_2-900°C (3h)**	1329	976	0,734	0,589	0,379	0,643	18

On remarque que tous les échantillons ont des pourcentages en surface spécifique microporeuse supérieur à 59% et plus de 68% d'échantillons ont des pourcentages en volume microporeux supérieur à 50% (tableaux II). Ce qui permet d'affirmer que l'activation physique de ces biomasses fournie des échantillons essentiellement microporeux. Néanmoins, 62,50% des échantillons ont des valeurs des diamètres moyens des pores supérieures à 20 Å. Cela pourrait être lié à la distribution de la taille des pores au niveau du matériau. En effet, malgré que ce dernier soit globalement microporeux pour ce qui est de la surface spécifique et du volume poreux, la présence des pores assez larges fait que le diamètre moyen des pores soit supérieur à 20 Å.
Par ailleurs, il faut noter que des meilleures valeurs en surface spécifique, allant de 622 m^2/g à 1329 m^2/g et en volume poreux, de 0,340 cm^3/g à 0,589 cm^3/g (dont plusieurs échantillons dépassent la valeur habituelle qui est de 0,4 cm^3/g [5]) ont été observées chez les deux biomasses. Ces dernières sont ainsi des potentielles candidates pour avoir des très bons échantillons du charbon actif qui peuvent servir à des multiples applications. Aussi, d'après leurs caractéristiques, ces échantillons sont comparables à ceux des autres auteurs [7,21,22], obtenus par activation physique des biomasses. Ils sont également analogues aux charbons actifs commerciaux de chez Norit (Norit SA-2 et Sorbonorit B3) obtenus par activation physique de la tourbe à la vapeur [7] et celui commercialisé par Merck (MERCK 2514) obtenu par pyrolyse de bois [23]. Aussi, ces charbons actifs élaborés sont analogues au charbon actif en granulés fournit par Aldrich (Norit GAC 1240 W, 37771-1KG) de surface spécifique BET de 979 m^2/g, de volume poreux total de 0,492 cm^3/g et de diamètre moyen de 24,5 Å obtenu par activation physique du charbon minéral à la vapeur mais aussi du charbon actif en batônnets fournit par Fulka (Norit RB1, 37996) de surface spécifique BET de 955 m^2/g, de volume poreux total de 0,424 cm^3/g et de diamètre moyen de 27,1 Å.

3.2. Caractéristiques chimiques

3.2.1. Fonctions de surface

Les fonctions de surface des charbons actifs sont données au tableau III. Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également en quantités résiduelles des atomes de chlore, de phosphore, de soufre etc. [7]. Ainsi, ce tableau indique à la fois, la présence des fonctions acides et basiques. Les fonctions acides qui sont en teneurs très faibles, seraient des fonctions acides carboxyliques alors que les fonctions basiques qui sont majoritaires à la surface des charbons actifs élaborés (présentés ci-dessous) pourraient être une association des fonctions chromène et pyrone qui sont souvent citées comme fonctions basiques [24] susceptibles de se trouver à la surface du charbon actif. Les charbons actifs élaborés sous flux de CO_2 sont plus basiques que ceux élaborés sous flux de N_2. Par biomasse, les échantillons élaborés à partir de BA sont plus basiques que ceux issus de HT. Cela est essentiellement dû aux compositions chimiques des biomasses. En effet, BA possède plus des macromolécules et/ou groupes fonctionnels conduisant à la formation des fonctions basiques lors du processus d'élaboration du charbon actif. Par ailleurs, des charbons actifs commerciaux, Norit RB1 (réf : 37996, origine : tourbe) et Norit GAC 1240 W (réf : 37771-1KG) obtenus par pyrolyse sous flux de la vapeur présentent plus des fonctions basiques totales que des fonctions acides totales avec 91,2 méq/100 g et 19,1 méq/100g d'une part et 48,7 méq/100 g et 10,9 méq/100 g d'autre part, respectivement.

Tableau III : Valeurs des fonctions de surface des charbons élaborés

		BA-N_2-900 °C	**BA-CO_2-900 °C**	**HT-N_2-900 °C**	**HT-CO_2-900 °C**
Fonctions acides (méq/100 g)	**Acide carboxylique**	16	8	6	10
	Lactone	-	-	-	-
	Phénol	-	-	-	-
	Acide totale	16	8	6	10
Fonctions basiques totales (méq/100 g)		73	86	45	54

Les figures 1 et 2 présentent les spectres infrarouges des 8 échantillons du charbon actif élaboré. Ici, les échantillons pyrolysés à 800 °C sont ajoutés pour voir l'effet de la température sur la formation des fonctions à la surface du charbon actif. Ainsi, avec une zone de balayage de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}, tous

les échantillons présentent des pics caractéristiques entre 1000 cm^{-1} et 2700 cm^{-1}. Les pics entre 1000 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de la liaison C-O-C, C=O, O-H et C-O, celui vers 1500 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des liaisons C=C du noyau aromatique [5,25]. Les bandes observées vers 2300 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} sont aussi attribuables aux vibrations des liaisons C=O et C=C mais aussi à des vibrations des liaisons O=C-O et des liaisons NH des amines et des amides [22,25].
En effet, hormis les groupements O-H, C-O-C, tous les autres groupements fonctionnels identifiés de nature basique confirment bien le caractère basique des quatre échantillons, déterminé par le titrage de Boehm.

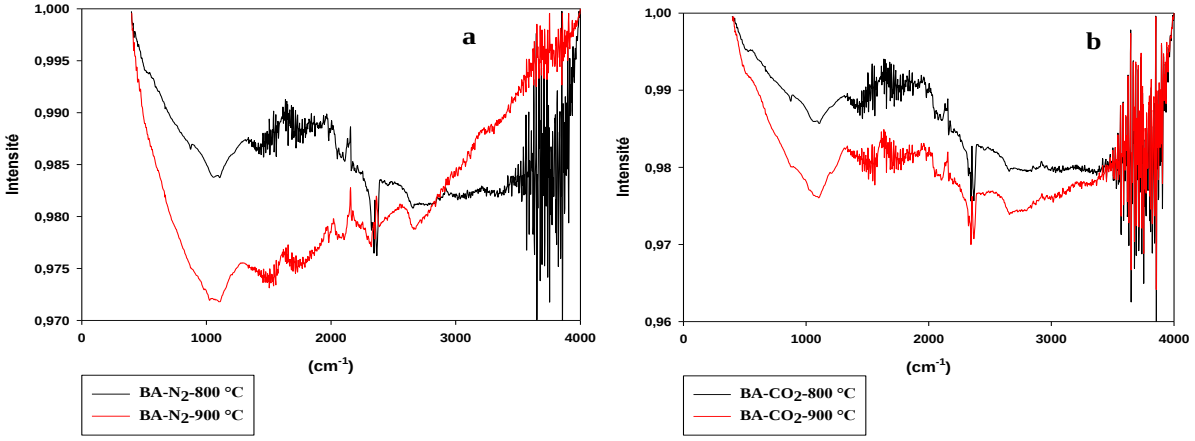


Figure 1 : Spectres infrarouge de BA-N_2 (a) et de BA-CO_2 (b)

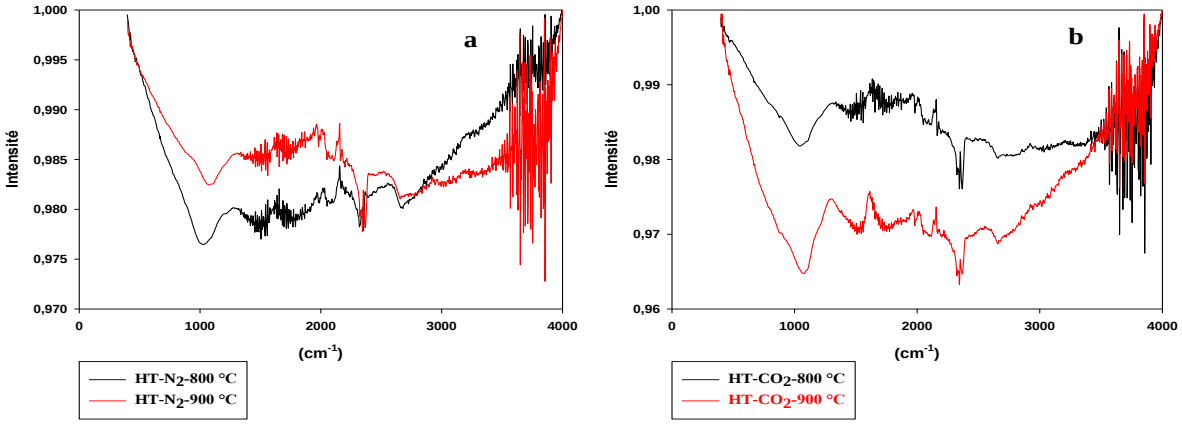


Figure 2 : Spectres infrarouge de HT-N_2 (a) et de HT-CO_2 (b)

3.2.2. pH au point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle représente la valeur de pH pour laquelle la somme de la densité de charge à la surface du charbon actif est nulle en solution aqueuse. Au-delà de cette valeur, cette somme de densité de charge est négative alors qu'elle est positive en dessous de la valeur de pH_{PCN}. Les valeurs de pH_{PCN} des quatre charbons actifs pyrolysés à 900 °C sont données par la figure 3, à travers le graphe $pH_{final} = f(pH_{initial})$.

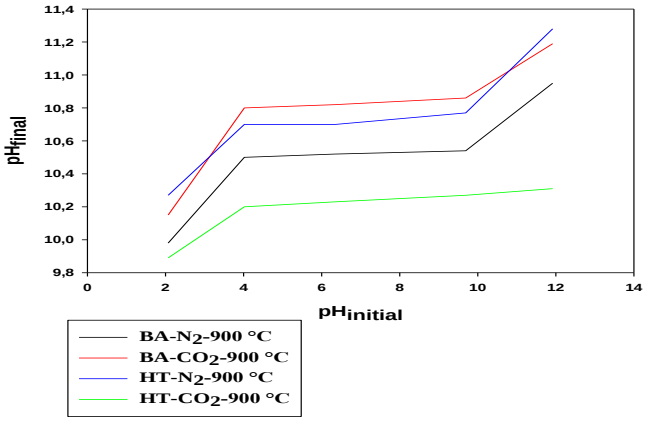


Figure 3 : Détermination des valeurs de pH au point des charge nulle des échantillons de charbon actif

Pour chaque échantillon, la valeur du pH au point de charge nulle correspond à la projection du plateau de la courbe sur l'axe des ordonnés. Ces valeurs, très proche, évoluent entre 10,2 et 10,8 avec la plus grande valeur donnée par l'échantillon pyrolysé sous CO_2, par biomasse. En effet, ceci vient confirmer une fois de plus le caractère fortement basique de ces échantillons, déterminer par le titrage de Boehm, mais aussi par l'analyse infrarouge. En effet, les charbons actifs commerciaux, Norit RB1 (réf : 37996, origine : tourbe) et Norit GAC 1240 W (réf : 37771-1KG) ont respectivement 10,1 et 11 comme valeurs de pH au point de charge nulle.

3.3. Caractéristiques structurales

Les résultats de l'analyse structurale sont présentés aux figures 4 et 5 par des diffractogrammes ayant la même allure (en zigzags), avec des pics situés aux mêmes endroits. Ainsi, tous les graphes présentent trois pics, dont le premier à 2θ = 25 ° (le plus intense), un deuxième à 2θ = 45 ° et le troisième à 2θ = 65 ° (généralement de plus faible intensité). Ces pics sont attribuables aux carbones graphitiques [26]. Plusieurs études sur le charbon actif ont montré que ce dernier peut présenter ces pics caractéristiques [4,26,27]. Par contre, d'autres auteurs ont obtenu une structure amorphe pour le charbon actif [27]. Cela peut dépendre de la nature de la biomasse et/ou du mode d'activation.

En effet, Kennedy et al [28] ont rapporté que le sommet à 2θ = 45° est dû à la création de pores par la décomposition de carbone le long de la direction des structures graphiques. Aussi, Siragi et al., [29] ont montré que malgré les pics des diffractogrammes de la diffraction des rayons X peuvent prétendre à une structure graphitique, l'analyse à la spectroscopie Raman démontre que le matériau ne peut pas avoir une structure de graphite dit « parfait », mais présente des structures microcristallines plutôt mal organisées. Ainsi, les charbons actifs élaborés à partir des coques de noyaux de BA et HT ont une structure amorphe avec des zones microstructure graphitique, et ceux quelques soit la température finale de pyrolyse (800 °C ou 900 °C).

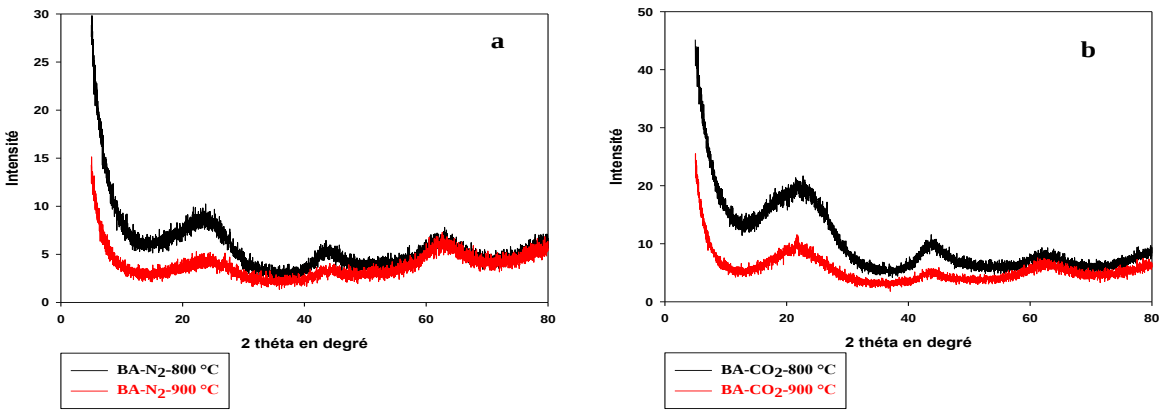


Figure 4 : Diffractogrammes des charbons actifs élaborés à partir de BA sous N_2 (a) et sous CO_2 (b)

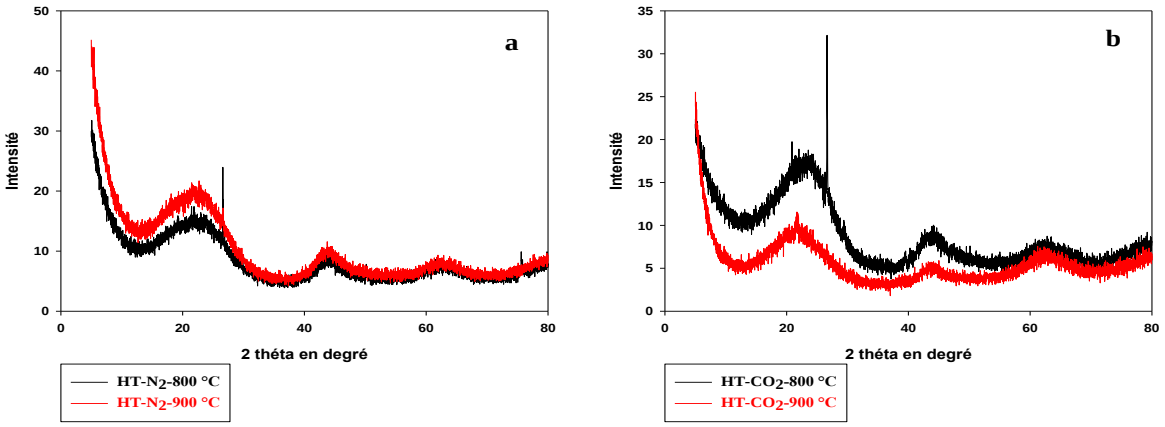


Figure 5 : Diffractogrammes des charbons actifs élaborés à partir de HT sous N_2 (a) et sous CO_2 (b)

4. Conclusion

Les coques de noyaux de *Balanites aegyptiaca* (BA) et *d'Hyphaène thébaica* (HT) considérées comme déchets agroalimentaires ont servi de biomasse pour l'élaboration du charbon actif par activation physique sous flux de N_2 et de CO_2. L'élaboration est étant faite suivant trois paliers, dont le dernier à deux températures différentes.

L'adsorption d'azote à 77 K utilisée a montré les plus grandes valeurs en surface spécifique BET (S_{BET}) pour l'activation de BA sont de 622 m^2/g sous N_2 et 939 m^2/g sous CO_2 d'une part et pour l'activation de HT de 540 m^2/g sous N_2 et 1329 m^2/g sous CO_2, d'autre part. La plupart des échantillons sont microporeux. Les meilleures valeurs en surface spécifique sont obtenues sous CO_2 et avec comme dernier palier à 900 °C pour une durée de 3 heures.

Les caractéristiques chimiques des charbons actifs élaborés ont montré que les fonctions à la surface de ces derniers sont essentiellement basiques, ce qui entraine une neutralité de la densité de charge à des valeurs de pH comprises entre 10,2 et 10,8. L'étude de l'état cristallin indique que les charbons actifs sont amorphes avec une fine microstructure graphitique.

Avec ces caractéristiques poreuses, chimiques et structurales, ces charbons actifs élaborés seraient des très bons candidats pour des applications à l'adsorption, la catalyse, l'électronique, etc.

5. Bibliographie

[1]. Sarah L. Goertzen, Kim D. Thériault, Alicia M. Oickle, Anthony C. Tarasuk, Heather A. Andreas, CARBON. (2010) 48, 1252 – 1261. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050.

[2]. Alicia M. Oickle, Sarah L. Goertzen, Katelyn R. Hopper, Yasmin O. Abdalla, Heather A. Andreas, CARBON (2010) 48, 3313 – 3322. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004.

[3]. Jaehyeon Park, John R. Regalbuto, Journal of Colloid and Interface Science. (1995) 175 (1) 239-252. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197978571452X.

[4]. J.N.Sahu ; Jyotikusum Acharya ; B. C. Meikap, Bioresource Technology. (2010) 101(6), 1974-1982.

[5]. Siragi D. B., M., Desmecht, D., Hima, H.I., Mamane, O.S. and Natatou, I., Materials Sciences and Applications. (2021) 12, 207-222. https://doi.org/10.4236/msa.2021.125014.

[6]. Sophie Hermans, Chantal Diverchy, Vincent Dubois, Michel Devillers, Applied Catalysis A: General. (2014) 474 263–271. er B.V. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.029

[7]. Nicolas KANIA. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat en chimie organique et macromoléculaire à l'Université d'Artois, faculté des sciences JEAN PERRIN, France. 2012. 172p.

[8]. Mbaye GUEYE. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat à l'Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE). Burkina Faso. 2015. 232 pages.

[9]. Abdul Rahman Mohamed, Maedeh Mohammadi, Ghasem Najafpour Darzi, Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2010) 14 ; 1591–1599. Doi : 10.1016/j.rser.2010.01.024.

[10]. Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. London: Elsevier; 2006.

[11]. TELEGANG CHEKEM Cédric. Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO2 à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire. Thèse de doctorat en science et technologie de l'eau, de l'énergie et de l'environnement de 2iE et en énergie et environnement de l'Université de PERPIGNAN VIA DOMITIA. France. 2017. 254p.
[12]. Melle GHALI SOUAD. Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister en chimie ; pollution chimique et environnement à l'Université du 20 août 1955 – SKIKDA. 2008. 130p.
[13]. Mme SÉDA Bourneuf. Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles. Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). Université de Toulouse, France. 2015. 220p.
[14]. Ernesto de la Torre Chauvin. Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d´or et le traitement d´effluents cyanurés. Faculté d'ingénierie biologique, agronomique et environnementale. Université catholique de Louvain, Belgique. 2015. 364p.
[15]. Pierre BLAZY, El-Aïd JDID. Métallurgie de l'argent. Technique de l'ingénieur. 16p.
[16]. Oscar G. Olvera , Daniel F.R. Domanski, Hydrometallurgy (2019) 188, 47–53. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.005.
[17]. Mike D. Adams, Gold Ore Processing ; Project Development and Operations. Second Edition. Elsevier, 2016. 980p.
[18]. M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, Carbon 37 (1999) 269–274
[19]. Muhammad Abbas Ahmad Zaini, Lee Lin Zhi, Tang Shu Hui, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Materials Today : Proceedings. (2020) https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.815.
[20]. Egle Rosson, Francesco Garbo, Giovanni Marangoni, Roberta Bertani, Maria Cristina Lavagnolo, Elisa Moretti, Aldo Talon, Mirto Mozzon and Paolo Sgarbossa, Appl. Sci. (2020) 10, 5598. 15p. doi:10.3390/app10165598.
[21]. Jacek Jagiello, Jeffrey Kevin, Alain Celzard, Vanessa Fierro, Carbon. (2019) 144, 206-215.
[22]. Mohamed L. Sekirifa ; Mahfoud Hadj-Mahammed ; Stephanie Pallier ; Lotfi Baameur ; Dominique Richard ; Ammar H.Al-Dujaili, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (2013) 99, 155-160.
[23]. Ayral Catherine. Elimination des polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Toulouse : Université de Toulouse. 2009. 227 p.
[24]. R.T. Yang. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons. 2003.
[25]. S.M. Anisuzzaman, Collin G. Joseph, D. Krishnaiah, A. Bono, E. Suali, S. Abang, L.M. Fai, Water Resources and Industry. (2016) 16, 29–36. http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2016.10.001.
[26]. Nor Amiera Syahida Arsyad, Mohammad Khairul Azhar Abdul Razab, An'amt Mohamed Noor, Mohd Hazim Mohamad Amini, Nik Nurul Anis Nik Yusoff, Ahmad Zamani Abdul Halim, Nik Alnur Auli Nik Yusuf, Mohamad Najmi Masri, Muhammad Azwadi Sulaiman, Nor Hakimin Abdullah, J. Trop. Resour. Sustain. Sci. (2016) 4, 112-116.
[27]. Mohammed Danish, Rokiah Hashim, M.N. Mohamad Ibrahim, Othman Sulaiman, Biomass and bioenergy. (2014) 61, 167 – 178.
[28]. L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, and G. Sekaran, Ind. Eng. Chem. Res. (2004) 43, 1832-1838.
[29]. SIRAGI D. BOUKARI Maâzou, SANDA MAMANE Ousmaila, I. HIMA Halidou, NATATOU Ibrahim. Caractérisation du charbon actif élaboré à partir de *Balanites aegyptiaca* par activation chimique. 19èmes Journées Scientifiques Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM). Lomé, Togo. Du 14 au 17 août 2018.

Etude de quelques paramètres de durabilité de ciment amendé aux cendres de bagasses de canne à sucre

Ouedraogo Moussa [a]*, Sawadogo Youssouf [a], Sory Nassio, Sanou Issiaka [b], Sawadogo Moustapha [a], Zerbo Lamine, Millogo Younoussa [b], Seynou Mohamed [a]

[a] *Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M), Université Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso*
[b] *Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables, Unité de recherche en Physico-Chimie et Technologie des Matériaux UFR/Sciences et Techniques, Université Nazi BONI, Bobo-Dioulasso, Burkina Faso*

Résumé : L'objectif de ce présent travail est d'étudier la durabilité de ciments amendés aux cendres de bagasse de canne à sucre. Les matières premières qui ont fait l'objet de cette étude sont le ciment portland CEM II/ B-L42,5 et des cendres de bagasses de canne à sucre (CBCS). Pour ce faire, des cendres ont été produites par calcination à des températures allant de 550°C à 750°C sous les paliers de 2 et 3 heures. Une partie du ciment a été par la suite substituée par les CBCS avec des proportions allant de 0 à 25% en masse. La composition chimique et minéralogique étudiées par FRX, DRX et ATD/TG ont montré que ces cendres sont riches en silice amorphe (58,37 à 75,91%) avec des indices pouzzolaniques supérieurs à 75%. Les différents ciments formulés présentent des caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques conformes aux normes indiquées pour un ciment pouzzolanique. Les mortiers à 10 % des CBCS à 650°C de calcination présentent une résistance mécanique la plus élevée. Les résultats de durabilité des matériaux formulés ont été comparés avec ceux d'un ciment témoin dans des milieux acides, sulfates et des chlorures. Les résultats obtenus ont démontré que cette substitution apporte une amélioration considérable au niveau de la durabilité. Ainsi, ces cendres peuvent être utilisées comme substitut partiel du clinker.
Mots-clés : cendre de bagasse, silice amorphe, durabilité, activité pouzzolanique.

Study of some durability parameters of cement amended with sugarcane bagasse ash

Abstract : The objective of the present work is to study the durability of cements amended with sugarcane bagasse ash. The raw materials used in this study were portland cement CEM II/ B-L42.5 and sugarcane bagasse ash (CBCS). For this purpose, ash was produced by calcination at temperatures ranging from 550°C to 750°C during 2 and 3 hour stages. Part of the cement was then substituted by the CBCS in proportions ranging from 0 to 25% by mass. The chemical and mineralogical composition studied by FRX, DRX and ATD/TG showed that these ashes are rich in amorphous silica (58.37 to 75.91%) with pozzolanic indices higher than 75%. The various cements formulated have physical, chemical and mechanical characteristics in accordance with the standards indicated for a pozzolanic cement. Mortars with 10% CBCS at 650°C calcination show the highest mechanical strength. The durability results of the formulated materials were compared with those of a control cement in acid, sulphate and chloride environments. The results obtained showed that this substitution provides a considerable improvement in durability. Thus, these ashes can be used as partial substitute for clinker.
Keywords : bagasse ash, amorphous silica, durability, pozzolanic activity.

1. Introduction

La bagasse de canne à sucre est un sous-produit industriel de la production du sucre alimentaire et de l'alcool. Elle a été longtemps utilisée dans la fertilisation des sols de cultures agricoles et dans la stabilisation de certains matériaux de construction comme les adobes. Ces dernières années, elle a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur les possibilités d'utiliser ces cendres comme un ajout cimentaire. En effet le ciment, matériau nécessaire à la réalisation des travaux de construction, se classe au troisième rang des matériaux les plus utilisés, devancé seulement par l'acier et l'aluminium **[1]**. Cependant la production du ciment est énergivore et très polluante. La production d'une tonne de ciment dégage environ une tonne de dioxyde de carbone et consomme 4,9 GJ d'énergie. Aussi, l'hydratation du ciment libère de la portlandite qui affecte les performances mécaniques et la durabilité des mortiers **[2]**. Pour pallier les difficultés liées à l'utilisation du ciment, l'utilisation de matériaux pouzzolaniques comme ajout dans la production du ciment se présente comme une alternative.

La pouzzolane est un aluminosilicate composé de fines particules, dont la présence dans un matériau diminue sa porosité et le rend plus compact. Son incorporation au ciment engendre une réaction dite pouzzolanique entre la portlandite du ciment et la silice amorphe de la phase vitreuse de la pouzzolane **[3]**. Cette réaction favorise la formation de nouveaux hydrates CSH et la réduction de la quantité de la

portlandite. L'utilisation de la pouzzolane dans le mortier ou dans le béton entraine de nombreuses propriétés bénéfiques, comme la faible chaleur d'hydratation, la résistance à la compression élevée, la faible perméabilité, la haute résistance aux sulfates et la faible activité de l'alcali-silice **[4-6]**. Comparativement au clinker, les pouzzolanes ont besoin de moins d'énergie pour leur préparation et broyage.

Parmi ces matériaux pouzzolaniques, la cendre de bagasse de canne à sucre a fait l'objet de plusieurs études pour évaluer et optimiser l'activité pouzzolanique de ladite cendre **[5-9]**. Les résultats obtenus sont fortement dépendant de la chimie (teneur en silice, impuretés), de la minéralogie (phase amorphe, calcite, carbone résiduel), des propriétés physiques (granularité, finesse, densité) des cendres. Ces différentes propriétés sont en partie liées à la variété de la canne à sucre et des conditions de préparation de la cendre. Les résultats disponibles ne sont donc pas superposables et exige alors pour une utilisation efficiente de la canne à sucre disponible au Burkina des investigations scientifiques supplémentaires.

Le présent travail vise une optimisation de l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre issues du Burkina Faso. Il s'agira de suivre de façon particulière quelques paramètres de durabilité de ciment amendé aux cendres de bagasses de canne à sucre.

2. Matériels et méthodes expérimentales

2.1. Matériels

La matière première qui fait l'objet de la présente étude est la bagasse de cannes à sucre de la Société Nouvelle Sucrière de la Comoé du Burkina Faso (SN – SOSUCO – BF). C'est un sous-produit de la transformation des cannes à sucre en sucre de consommation alimentaire et en alcool. La SOSUCO produit annuellement environ 490 208 tonnes de canne à sucre pour une superficie cultivée de 4 879 hectares. Le sous-produit correspond à environ à 25% de la production soit environ 122 552 tonnes par an. La quantité du sous-produit est importante et justifie un intérêt de valorisation dans la production d'éco-ciment si l'activité pouzzolanique des cendres est avérée. La **figure 1** représente l'image de la bagasse de canne à sucre après différent traitement. La bagasse ne fait pas l'objet d'une valorisation particulière. Elle est par moment utilisée comme source de production de feu des populations locales et aussi comme fertilisant des sols de culture.



Figure 1 : a- bagasse de canne à sucre ; b- cendre de bagasse de canne à sucre

2.2. Méthodes

2.2.1. Production des cendres

Les précurseurs secs des bagasses de canne à sucre ont été calcinés dans un four Nabertherm P300 entre 550 et 750° C, avec une rampe de montée en température de 10°C/min. La durée de calcination est de 2 ou 3 heures. Après calcination, le four avec son contenu sont laissés au régime naturel de refroidissement du four dans le laboratoire. Les cendres obtenues sont broyées dans un broyeur à billes afin d'obtenir une poudre visuellement fine.

2.2.2. Propriétés physiques des cendres

La densité des poudres de cendres de bagasse a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à essence de térébenthine. La finesse des particules composant les cendres est appréciée en utilisant l'analyse granulométrique par diffraction laser d'une part et la détermination de la surface spécifique Blaine d'autre part. L'appareil utilisé pour la granulométrie est de type CILAS 1090 Liquid utilisant de l'eau comme solution. Pour les essais Blaine, l'appareil utilisé est un perméabilimètre de marque Controlab vision 120.

2.2.3. Analyse chimique et minéralogique des cendres

La composition chimique élémentaire des cendres a été déterminée par fluorescence des rayons X. L'appareil utilisé pour la détermination des teneurs en carbone est un LECO CS230 piloté par un

ordinateur. L'identification des phases minérales des cendres a été faite en couplant la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG–DTG). Le diffractogramme de poudre a été enregistré avec un diffractomètre Bruker AXS utilisant la radiation CuKα comme source de rayonnement et un monochromateur arrière en graphite. Les courbes ATG ont été enregistrées avec un appareil Linseis et fonctionnant sous atmosphère d'air avec la vitesse de chauffe de 10 °C·min^{-1}. De ces courbes ATG sont déduites les courbes DTG dérivées des courbes ATG par rapport à la température.

2.2.4. Activité pouzzolanique des cendres

Des méthodes chimiques et minéralogiques ont été associées pour évaluer l'activité pouzzolanique des cendres de bagasse de canne à sucre. La méthode chimique utilisée est la méthode de Frattini. Le test de Frattini est une méthode d'essai accéléré, basé sur la réduction de la quantité de la portlandite ($Ca(OH)_2$) pour apprécier la qualité d'une pouzzolane. Cet essai, actuellement admis universellement, permet d'évaluer l'aptitude d'une pouzzolane à fixer la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment **[10]**. L'ensemble des essais est effectué suivant la norme BS EN 196-5 **[11]**.

3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés physiques des cendres

La surface spécifique Blaine des cendres (**tableau 1**) varie entre 5156 et 6038 cm^2/g et est nettement supérieure à celle du ciment (4559 cm^2/g) utilisé dans ce travail. Ces valeurs élevées de surfaces spécifiques traduisent la finesse des cendres et augurent de leur bonne réactivité pouzzolanique. La finesse des cendres n'est pas influencée de façon appréciable par l'évolution de la température et du palier de cuisson. La densité moyenne des cendres est de 2,53 et est conforme aux valeurs de la littérature qui se situent entre 1,85 et 2,65 pour les cendres de bagasses de canne à sucre.

Tableau. 1 : Surface spécifique Blaine

Cendres	600-2H	650-2H	700-2H	600-3H	650-3H	700-3H
Blaine (cm^2/g)	5156	5254	5417	6038	5337	5232

3.2. Analyse chimique élémentaire des cendres

La composition chimique élémentaire des cendres est consignée dans le **tableau 2**. Les cendres sont composées majoritairement de silice avec de l'alumine, de l'oxyde de fer et de potassium en quantité relativement appréciable. Les compositions chimiques des cendres ne sont pas affectées de façon sensible par la température et le palier de cuisson. Cependant la teneur en silice augmente avec le temps du palier de cuisson. La somme $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ des cendres varie entre 79 et 87 % et est supérieure à la valeur minimale requise de 70 % pour être une pouzzolane **[12, 13]**. Aussi, la teneur en CaO est inférieure à 10 % et permet ainsi de conclure que nos deux cendres sont des pouzzolanes de type F **[14]**. La teneur en carbone (**tableau 2-c**) diminue avec l'augmentation de la température et du palier de calcination. Les teneurs de carbone sont inférieures à 6% comme exigée par la norme excepté la cendre obtenue à 600 °C avec 2 heures de palier. Ces faibles teneurs en carbone améliorent la réactivité pouzzolanique des cendres et la durabilité des produits qui seront élaborés **[3,4]**.

Tableau 2-a : Analyse chimique élémentaire des cendres pour 2 heures de palier

Oxydes (%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**Total**
Température (°C)								
600	64,14	6,82	5,12	1,78	1,75	6,32	0,22	86,15
650	64	8,16	5,04	1,80	1,90	6,55	0,25	87,69
700	63,86	9,5	4,96	1,81	2,04	6,78	0,27	89,22
750	66,32	12,97	5,27	1,35	1,6	4,7	0,36	92,58

Tableau 2-b : Analyse chimique élémentaire des cendres pour 3 heures de palier

Oxydes (%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**Total**
Température (°C)								
600	69,79	9,86	3,02	1,92	1,78	5,57	0,05	92,19
650	72,5	10,63	4,04	1,14	1,34	3,56	0,08	93,28
700	74,22	9,87	4,13	1,72	0,96	2,7	0,03	93,62
750	75,91	10,49	2,99	0.84	1,31	3,3	0,07	94,9

Tableau 2-c : Teneur (%) en carbone des cendres

Température (°C) Palier	600	650	700
2heures	7,58	4,63	3,01
3heures	4,20	2,87	2,07

3.3. Analyse minéralogique des cendres

Les **figures 3** et **4** représentent les diffractogrammes des cendres de bagasse de canne à sucre obtenues respectivement aux paliers de 2 heures et 3 heures. Les principales phases identifiées sont le quartz (q), la calcite (c), la muscovite (mu), le microcline (mi) et l'hématite(h). La minéralogie est en accord avec la chimie. Fe_2O_3 justifie la présence de l'hématite, K_2O et Al_2O_3 justifie la présence de la muscovite, du microcline, de la sylvine et de l'acarnite. Le CaO corrobore la présence de la calcite. La silice SiO_2 justifie la présence de quartz et également de la muscovite et le microcline.

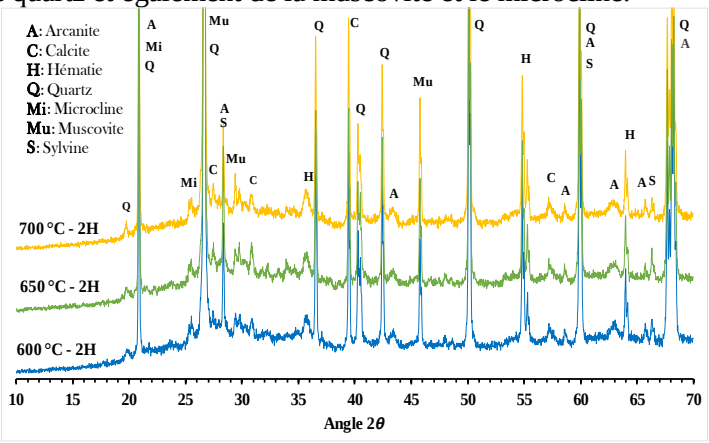


Figure 2-a : Diffractogramme des CBCS au palier 2 heures

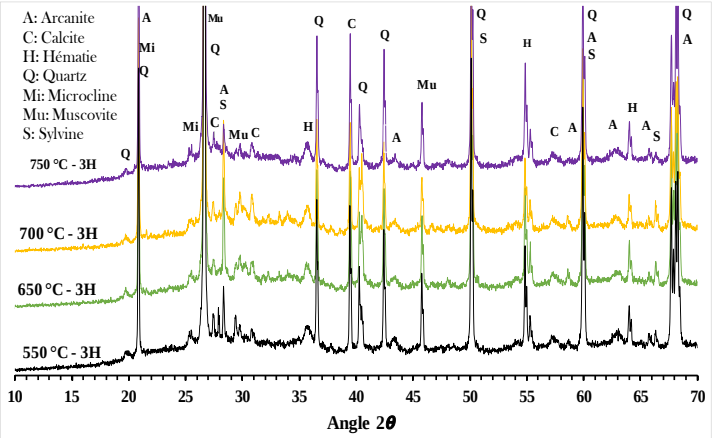


Figure 2-b : Diffractogramme des CBCS au palier 3 heures

Les courbes ATD et ATG des cendres obtenues à 650 °C avec les paliers 2 heures et 3 heures sont données par la **figure 3**. Des pertes de masse associées à des pics endothermiques sont attribuables à des phases identifiées par DRX. Ainsi nous avons :

- un pic large entre 60 et 200 °C avec une perte de masse de 3 % correspond au départ d'eau d'hydratation des cendres **[20]**.
- un pic très faible autour de 276 °C attribuable à la transformation structurale de l'hématite ;
- un large pic entre 340 et 600 °C associé à une perte de masse de 2,5% correspond à la pyrolyse de la matière organique libre dans les cendres. Cette perte confirme les taux de carbone obtenu avec les cendres préparées à 650°C qui sont de 2,87-4,63% ;
- un pic bien défini entre 600 et 720 °C avec une perte de masse d'environ 1,5% est attribuable à la décarbonatation de la calcite suivant l'équation :

$$CaCO_3 \text{ === } CaO + CO_2 \qquad \textbf{Equation 3.1}$$

- un large pic entre 800 et 1040 °C avec un épaulement à 840 °C. L'épaulement traduit la déshydroxylation de la muscovite. Le pic entre 900 et 1000 °C correspond transformation de la phase amorphe en phase cristalline **[21, 22]**. L'effet du palier de cuisson est observé avec un léger décalage des pics correspondant au départ d'eau, à la décomposition de la calcite et de la transformation de la silice amorphe en phase cristalline.

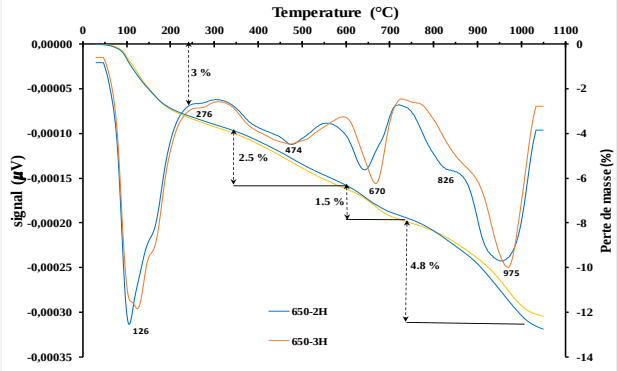


Figure 3 : courbes ATG - DTG des cendres

3.4. Activité pouzzolanique des cendres

3.4.1. Test de Frattini

Les concentrations en OH et en CaO des solutions à l'issue de l'essai Frattini sont données dans les **tableaux 3-a et 3-b**. Les teneurs maximales théoriques de CaO sont calculées en utilisant la relation décrite par la norme EN 196 -5 :

$$\mathbf{Max[CaO]} = \frac{\mathbf{350}}{\mathbf{[OH]-15}} \qquad \textbf{Relation 1}$$

De ces valeurs, la réduction en CaO est estimée et permet d'apprécier l'activité pouzzolanique des cendres. Les résultats obtenus montrent que les cendres ont pu fixer au bout de 8 jours des quantités appréciables de chaux allant de 56,81 à 70,9 %. Ces résultats indiquent la réactivité pouzzolanique effective des cendres utilisées **[23]**. La silice, présente en grande quantité dans les cendres, réagit avec la portlandite et conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) **[24-26]**. En effet, les cendres provoquent une baisse du pH, ce qui provoque la dissolution de la portlandite et permet aux ions Ca^{2+} d'intervenir dans les réactions pouzzolaniques. Les gels de CSH sont issus d'une part de l'hydratation des composés C_3S et C_2S du ciment et d'autres part de la réactivité pouzzolanique entre la portlandite libérée pendant l'hydratation du ciment et la silice amorphe provenant des cendres selon le mécanisme suivant :

- dissolution de la portlandite selon l'équation **1** :

  $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ **Equation 1**

- dissolution en milieu basique de la silice de la cendre de bagasse selon l'équation **4.2** :

  SiO_2 (silice amorphe des cendres) + $2OH^-$ → $H_2SiO_4^{2-}$ **Equation 2**

- réaction en milieu aqueux des ions Ca^{2+} libérée avec la silice solubilisée ($H_2SiO_4^{2-}$) pour former des CSH selon l'équation **4.3** :

  $Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} \rightarrow CaO.SiO_2.H_2O$ (C-S-H) **Equation 3**

Tableau 3-a : Résultats de l'essai de Frattini de Cendres obtenues avec le palier de 2 heures

Echantillons	[OH] (mmol.L^{-1})	[CaO] (mmol.L^{-1})	[CaO] max (mmol.L^{-1})	Réduction [CaO] (%)
550 – 2H	52,50	3,40	9,33	63,56
600 – 2H	46,17	4,30	11,23	61,71
650 – 2H	50,50	3,70	9,86	62,47
700 – 2H	47,50	3,60	10,77	66,57
750 – 2H	51,67	3,30	9,54	65,40

Tableau 3-b : Résultats de l'essai de Frattini de Cendres obtenues avec le palier de 3 heures

Echantillons	[OH] ($mmol.L^{-1}$)	[CaO] ($mmol.L^{-1}$)	[CaO] max ($mmol.L^{-1}$)	Réduction [CaO] (%)
550 -3H	46,83	3,60	10,99	67,24
600 – 3H	58,25	3,4	8,09	58,02
650 – 3H	60,83	3,30	7,64	56,81
700 – 3H	54,33	3,80	8,90	57,30
750 – 3H	36,67	4,70	16,15	70,90

4. Evolution des propriétés physico-chimiques

4.1. Expansion

Les résultats de l'expansion de divers mélanges incorporant différentes proportions de cendres sont présentés dans le **tableau 4**. Ces résultats présentent l'effet de l'addition de la pouzzolane sur les pâtes formulées.

Tableau 4 : Expansion des pates formulées

Echantillons	**Expansion (mm)**	
Paliers	2 heures	3 heures
Témoin	0,50	
600°C	0,80	0,80
650°C	0,80	0,80
700°C	0,70	0,75
750°C	0,60	0,70

Les résultats de ce tableau indiquent que l'expansion à chaud varie entre 0,5 et 0,8 mm. On constate que l'ajout des cendres augmente légèrement l'expansion des pâtes obtenues. Cette variation de l'expansion peut être expliquée par la présence d'impuretés ainsi que d'autres éléments tels que le MgO présents dans la cendre. Elle est également liée à la présence de chaux libre et du gypse apporté par le ciment (NF EN 196-2 **[27]**). Le MgO et la chaux libre sont préjudiciables au ciment et donnent généralement une expansion élevée. L'expansion à chaud des différentes variantes de ciments est en dessous de 10 millimètres. Cela montre une grande stabilité de ces ciments formulés**.** Les résultats des différentes expansions sont en accord avec les expansions exigées par la norme EN 196-3 **[28]**.

4.2. Consistance normalisée

Les essais de consistance normale ou « consistance Vicat » ont été réalisés selon la norme EN 196 – 3 **[2]**. Les résultats du rapport eau/ ciment (E/C) sont présentés sur la **figure 4**.

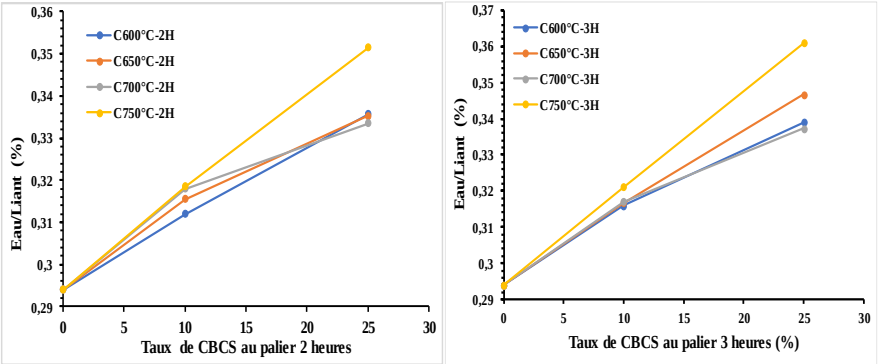


Figure 4 : Consistances normalisées du ciment avec 10% et 25% de cendres

Une augmentation de la consistance a été observée après le remplacement des cendres c'est -à- dire que le rapport E/C des pâtes formulées avec les cendres obtenues est supérieur à celui de la pâte témoin. On peut ajouter qu'en plus de la teneur des cendres substituées, ce rapport croît également avec la température de calcination. Selon les résultats obtenus nous pouvons conclure que les mélanges contenant l'ajout 10% et 25% de cendres pouzzolaniques nécessitent respectivement une augmentation d'environ 2% et 5% de la quantité d'eau pour obtenir une pâte normale par rapport à la pâte témoin. Ces

résultats sont en accord avec les résultats de la surface spécifique Blaine. Plus le ciment est fin plus sa demande en eau est importante. Ainsi, avec l'incorporation des cendres pouzzolaniques très fines, la demande en eau augmente pour permettre de mouiller les différents grains. On pourrait également ajouter que la forme irrégulière et poreuse des cendres contribue à l'augmentation de la quantité d'eau **[29]**. Ces rapports E/C sont très intéressants car ils sont proches de la valeur recommandée pour avoir un ciment de bonne durabilité **[30,31]**.

4.3. Temps de prise

La détermination des temps de prises (début et fin de prise) selon la norme EN 196 - 3 **[28]** est effectuée sur les pâtes fraîches des mélanges (ciment + cendres) maintenus à la température ambiante du laboratoire (20 ± 3°C). Les résultats sont représentés dans la **figure 5.**

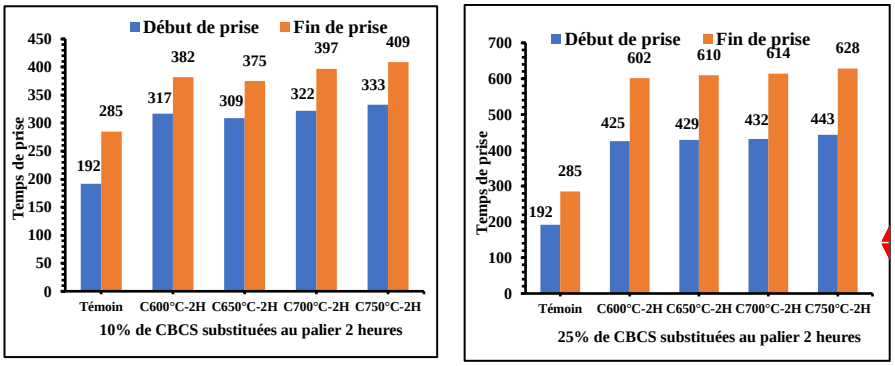


Figure 5 : Temps de prise des pates formulées avec 10% et 25% de CBCS

Les mélanges contenant les cendres présentent des augmentations dans les temps de début et fin de prise par rapport à la pâte témoin. Pour les temps de début de prise nous remarquons que les pâtes à base de 10% et 25% de cendres présentent une augmentation de 14,28% et 21,42% respectivement par rapport à la pâte du témoin. Pour les temps de fin de prise nous remarquons que les pâtes à base de 10% et 25% de cendres présentent une augmentation de 15% et 20% respectivement par rapport à la pâte de contrôle. Nous notons un retard minimal d'environ une heure pour les pâtes avec ajouts. Il ressort de cette analyse que, tous les mélanges présentent des temps de prise relativement longs. Le temps de prise augmente en fonction du pourcentage des cendres incorporées. Le temps de prise est un phénomène important pour les liants hydrauliques et dépend en général de plusieurs paramètres à savoir la composition chimique, la finesse des particules, le temps de malaxage, la vitesse de dissolution de Si et Al et la température de traitement **[32-35]**. Au regard des résultats des temps de prise, nous remarquons que les temps de début de prise des ciments sont conformes à la norme EN 196-3 qui exige un temps de début de prise pour les ciments de type 42,5 MPa supérieur ou égal à 75 minutes **[28]**. Le retard du début de prise des pâtes amendées aux cendres trouve son explication dans l'augmentation de la demande en eau **[36-39],** d'une part et d'autre part à la baisse de la teneur en ciment (C_3S) qui est responsable du raidissement précoce. Par ailleurs, le degré d'hydratation est contrôlé par la densité et l'épaisseur de la couche de silicate de calcium hydraté (CSH) formée autour des grains de ciment **[40-45]**. Le temps de prise augmente également avec le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans les matériaux aluminosilicates **[46, 47]**. Les composés aluminosilicates ayant une phase amorphe se dissolvent plus aisément que ceux ayant majoritairement des phases cristallisées **[48]**. Donc la présence de la silice amorphe dans les cendres contribuerait à retarder la prise **[49, 50]**.

5. Attaques acides

Des facteurs extérieurs comme l'exposition à des agents agressifs ou climatiques peuvent être responsables de la détérioration d'une infrastructure. Un matériau cimentaire perméable est vulnérable aux attaques extérieures. L'utilisation des composés pouzzolaniques peut améliorer la durabilité de ces constructions. La connaissance précise de leurs effets est essentielle pour une utilisation optimale de ces matériaux pouzzolaniques. Cet essai de la résistance à l'attaque acide a consisté à la mesure de la perte de masse d'éprouvettes. Les solutions acides (sulfurique et chlorhydrique) ont été privilégiées, car les acides inorganiques sont plus nuisibles pour les bétons et mortiers que les acides organiques **[51]**.

6.1. Action de l'acide sulfurique

La **Figure 5** montre les variations de la perte de masse des mortiers confectionnés avec et sans ajout de cendres à différents pourcentages, en fonction de la période d'immersion dans la solution de H_2SO_4-5% pendant 7 ; 14 ; 28 et 56 jours.

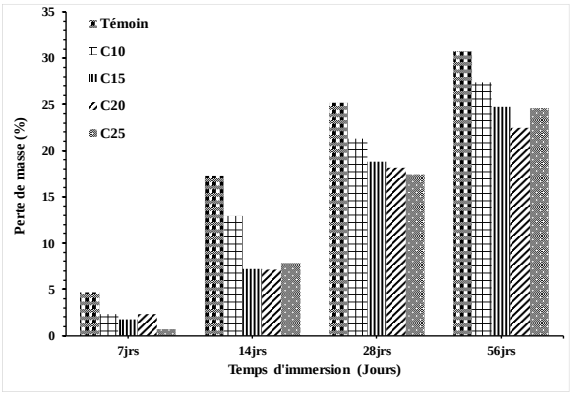


Figure 5 : Perte de masse des mortiers immergés dans la solution d'acide H_2SO_4-5%

Il est remarquable d'apercevoir que tous les mortiers pouzzolaniques sans exception accusent des pertes en masse inférieures à celle du mortier sans cendre (Témoin) et ceci à toutes les échéances de la période d'immersion. On peut affirmer que la cendre a joué un rôle important pour permettre aux mortiers pouzzolaniques de résister à l'agression de l'acide sulfurique. Les pertes de masse enregistrées à l'échéance 56 jours sont de l'ordre de 30,75% ; 27,41% ; 24,75% ; 22,44 et 24,61% respectivement pour les mortiers témoin ; C_{10} ; C_{15}, C_{20} et C_{25}. Par comparaison des pertes de masse, nous constatons que les mortiers amendés à 20 % de cendre développent les pertes de masses les moins élevées. La réaction pouzzolanique fixant la portlandite, les pores capillaires sont réduits par formation des gels de deuxième génération de CSH, bloquant ainsi l'absorption de la solution acide, d'où une réduction de la perte de masse pour l'ensemble des mortiers pouzzolaniques par rapport au mortier de référence **[52]**. De plus, la perte de masse observée pour l'ensemble des éprouvettes amendées est due à une partie considérable de la portlandite libre ($Ca(OH)_2$) qui peut être lixiviée quand elle est soumise à l'attaque d'acide sulfurique pour donner du gypse **[53]**. La perte de masse dans le ciment témoin s'explique par la consommation d'hydroxyde de calcium pendant le contact entre le ciment et l'acide sulfurique pour former le sulfate de calcium. Pendant que l'attaque se poursuit, tous les composants du ciment sont par la suite décomposés et lixiviés. En outre le sulfate de calcium constitué par la première réaction va réagir avec la phase d'aluminate de calcium dans le ciment pour former le sulfo-aluminate de calcium hydraté (Ettringite), qui, après cristallisation, peut causer l'expansion du mortier **[54, 55]**. Le mécanisme d'attaque peut se traduire par les équations suivantes :

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O : \quad \textbf{Equation 5.1}$$

$$3CaSO_4.2H_2O + 3CaO.Al_2O_3 + 26H_2O \rightarrow (CaO)_3.(Al_2O_3).(CaSO_4)_3.32H_2O : \quad \textbf{Equation 5.2}$$

6.2. Action de l'acide chlorhydrique

La **Figure 6** montre les variations de la perte de masse des mortiers confectionnés avec et sans ajout de cendres avec différents pourcentages, en fonction de la période (7 ; 14 ; 28 et 56 jours) d'immersion dans la solution de HCl-5%.

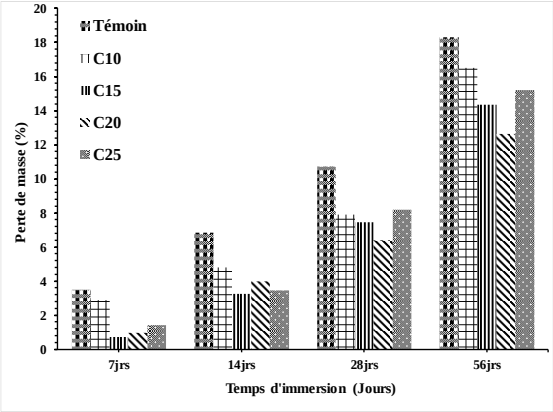


Figure 6 : Perte de masse des mortiers immergés dans la solution d'acide HCl 5%

A l'exception du mortier témoin et du C_{10}, on constate une très faible perte de masse à 7 jours d'immersion. Au-delà de 7 jours, les pertes de masse sont importantes et augmentent avec la durée d'immersion. Pour l'ensemble des temps d'immersion dans HCl, les pertes de masse du témoin sont supérieures à celles des mortiers amendés. Cependant, l'effet de l'ajout est remarquable. Les pertes de masse évoluent dans les mêmes sens que les éprouvettes immergées dans la solution de H_2SO_4. Après 56 jours, nous notons des pertes de masses de 18,30% ; 16,51% ; 14,34% ; 12,63 et 15,20% respectivement pour les mortiers témoin, C_{10}, C_{15}, C_{20} et C_{25}. La matrice cimentaire étant un milieu basique, la présence, dans l'environnement du matériau, d'un milieu acide se traduit par une réaction acido-basique entre l'acide et les hydrates et/ou les anhydres de la pâte de ciment. L'attaque du mortier par les acides comprend un ensemble de processus complexes qui entraînent une réduction des propriétés structurelles du matériau **[56, 58]**. Les acides réagissent avec les composés calciques du mortier durci et conduit à la formation de sel de calcium. La décalcification du mortier entraîne une perte de masse et une fragilisation du matériau **[59]**. De tous les constituants hydratés du mortier, la portlandite est la plus soluble. L'acide chlorhydrique réagi avec la portlandite libérée lors de l'hydratation du ciment suivant l'équation :

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O \qquad \textbf{Equation 5.3}$$

Après la dissolution de la portlandite, les autres hydrates tels que les aluminates de calcium, le monosulfoaluminate de calcium hydraté, l'éttringite et les silicates de calcium hydratés font l'objet, à leur tour, d'une dissolution progressive. Les acides inorganiques forment avec le $Ca(OH)_2$ contenu dans la pâte de ciment durcie des composés finalement solubles dans l'eau. Un acide est autant plus nuisible que les sels de calcium formés sont plus facilement solubles.

En plus il est très important de savoir que les acides inorganiques forts ne réagissent pas uniquement avec l'hydroxyde de calcium, ils attaquent également les autres composantes de la pâte de ciment durcie, en formant des sels calciques, aluminiques ou ferriques, ainsi que les acides siliciques colloïdaux (gels de silices) **[60-62]**

6.3. Aspect visuel des mortiers

L'examen visuel des mortiers en contact avec les acides est un moyen pour évaluer la détérioration des propriétés physiques et les dégradations de l'aspect extérieur des éprouvettes. Pour observer l'évolution de la surface des mortiers, des photographies des différents mortiers ont été faites **(figures 7-8)**.

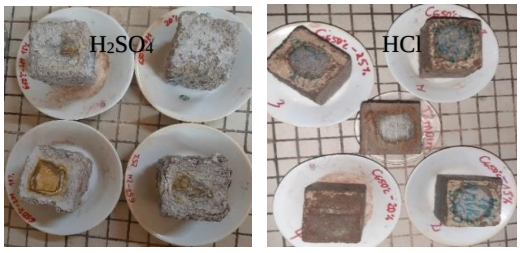


Figure 7 : Etats des mortiers à 7 jours dans les solutions de H_2SO_4 et HCl à 5%

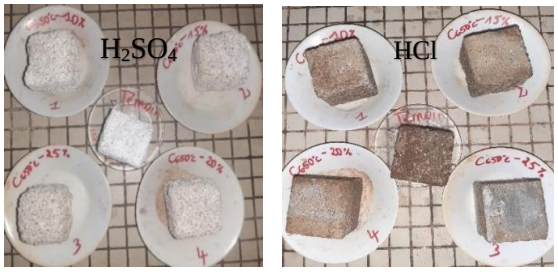


Figure 8 : Etats des mortiers à 56 jours dans les solutions de H_2SO_4 et HCl à 5%.

Avant le nettoyage des mortiers retirés de la solution de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique à 7 jours, nous avons remarqué la formation de sels à la surface supérieure des mortiers **(figure 7)**, facilement soluble et lavable par l'eau. Tous les mortiers d'essai étaient dégradés après un séjour de 56 jours dans les différentes solutions d'acide. Les surfaces des mortiers ont été décapées par les solutions. Lorsque les échantillons altérés sont mis à sécher, ils subissent un retrait considérable et la zone dégradée se détache naturellement de la zone saine. L'agressivité des acides déterminée par la cinétique d'altération montre que l'ordre décroissant d'agressivité est le suivant : acide sulfurique ; acide chlorhydrique. La formation des sels, due à la dissolution de l'hydroxyde de calcium, qui est le moins stable des composés hydratés et anhydres de la pâte de ciment a été pour tous les acides utilisés. Les mécanismes de dégradation communs aux acides ont été : la décalcification pratiquement complète de l'extérieur des éprouvettes et l'élimination de l'oxyde de calcium de la partie externe de la zone dégradée, la dissolution progressive des phases cristallisées, la dissolution probable de CSH compte tenu de la faible teneur en calcium de la zone dégradée.

7. Conclusion

Les cendres obtenues après calcination entre 550 et 750 °C avec des paliers de 2 heures ou de 3 heures de bagasses de canne à sucre ont été caractérisées pour évaluer leur activité pouzzolanique. Les cendres obtenues sont riches en silice avec des teneurs variant entre 63,86 à 75,91%. A cette silice s'ajoute de l'alumine, de l'oxyde de potassium (K_2O) et le Fe_2O_3 en quantité relativement appréciable. Les cendres obtenues sont des pouzzolanes de type F et les phases minérales identifiées dans les cendres sont le quartz, la muscovite, le microcline, la calcite et l'hématite. Les tests de Frattini ont montré une forte réactivité pouzzolanique des cendres obtenues. Ces différents résultats sont confirmés par les essais minéralogiques qui indiquent une grande consommation de la portlandite au profit de CSH avec l'ajout des cendres dans la matrice cimentaire. Les paliers 2H et 3H développent de meilleures propriétés pouzzolaniques. Les cendres obtenues peuvent être utilisées comme ajout cimentaire.
Les paramètres de durabilité des mortiers amendés aux cendres CBCS étudiés ont montré que les mécanismes d'altération chimique des matrices cimentaires dans un milieu agressif sont les phénomènes de dissolution des hydrates ou décalcification progressive de la pâte de ciment suivant le diagramme d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Le phénomène entraine par la suite la diffusion des ions de la solution interstitielle vers le milieu extérieur. On observe tout d'abord une dissolution de la portlandite CH par contact avec la solution aqueuse, puis une dissolution progressive des CSH. Cette décalcification est alors susceptible de causer d'énormes pertes de masse de la pâte de ciment durcie. L'ajout des cendres CBCS est bénéfique à la durabilité des ciments formulés car il augmente la quantité de CSH et modifie le réseau poral. Ces deux phénomènes conjugués augmentent la résistance des ciments formulés à la perméabilité des ions chlorures et à la diffusion des ions sulfates.

8. Références bibliographiques

[1] : Thiam A., Alpha O.T., Fadila M.S., Gueye C.M.D. : Ajout du mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium à des mortiers à base de clinker. Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie 40 (2015), 41-44.

[2] Chaib O., Mouli M., Hanifi M., Hamadache M. : Etude de l'influence des paramètres de la pouzzolane naturelle sur la résistance mécanique des mortiers à base de ciments composés. Journal of Materials and Environmental Science 7 (2) (2016), 422-428.

[3] Ganon F., Yameogo A., Sorgho B., Zerbo L., Seynou M., Millogo Y., Ouedraogo R. : Préparation

d'une pouzzolane à base d'une matière première argileuse du Burkina Faso. Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry 16 (4) (2015), 371-383.
[4] Issiaka Sanou, Moustapha Sawadogo, Mohamed Seynou, Lamine Zerbo, Raguilnaba Ouedraogo: Study of the Mechanical Behaviour of Mortars Modified with Rice Husk Ask: Journal of minerals and Materials Characteriwation and Engineering, 2019, 7, 373-384.
[5] Parisa Setayesh Gar, Narayana Suresh, Vivek Bindiganavile: Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures.; Construction and Building Materials 153 (2017) 929–936
[6] Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C.R.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity.; Cement & Concrete Composites 32 (2010) 121–127
[7] Rossignolo J.A., Borrachero M.V., Soriano L., Payá J.; Construction and Building Materials 187 (2018) 892–902
[8] Moisés Frías, Ernesto Villar, Holmer Savastano: Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture; Cement & Concrete Composites 33 (2011) 490–496
[9] Marcela M.N.S. de Soares, Dayana C.S. Garcia, Roberto B. Figueiredo, Maria Teresa P. Aguilar, Paulo R. Cetlin: Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO_2: Cement and Concrete Composites 71 (2016) 20-
[10] P. Hervé : Le système " Pouzzolanes naturelles-chaux-Eau" A 38 °C et 100 °C, relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences physico-mécaniques. Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I; (1994).
[11] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement and concrete composites 32, 121-127. (2010)
[12] N. Chusilp, C. Jaturapitakkul, K. Kiattikomol : Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete, Constr. Build. Mater. 23 ; 3352–3358. (2009)
[13] S. R. Teixeira, A. Eunice de Sousa, G. Tadeu, A.F. Vilche : Sugar cane bagasse ash as apotential quartz replacement in red ceramic. J Am Ceram Soc ;91 :1883–7. (2008)
[14] Norme, ASTM Standard, C 618 : Standard Specification for coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, PA : Annual Book of ASTM standards, ASTM International. (2008)
[20] F. Cassagnabere, G. Escadeillas, M. Mouret. : Study of the réactivity of cement / metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. Construction Building and materials 23, 775-784. (2009)
[21] Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées : Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, Méthode de mesure et d'essai de laboratoire. Méthodes N°58 ; (2002).
[22] A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou : Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. Thermochimie Acta 420,135-140. (2004)
[23] P. J.P Gleize, A. Muller, H.R. Roman : Microstructural inverstigation of a silica fume-cement-lime mortar. Cement and Concrete Composite 25, 171-175. (2003)
[24] I. Sanou, M. Seynou, L. Zerbo, R. Ouedraogo : Mineralogy, Physical and Mechanical Properties of Adobes Stabilized with Cement and Rice Husk Ash *Science Journal of Chemistry.* Vol.7, No.1, 2019, pp. 1-10.doi : 10.11648/j.sjc.20190701.11 ; (2019)
[25] H. Hamdan, M.N. Mohd Muhid, S. Endud, E. Listiorini, Z. Ramli : Si MAS NMR, XRD and FESEM Studies of Rice Husk Silica for The Synthesis of Zeolites, Journal of Non Crystalline Solids, 211, pp. 126-131. (1997)
[26] P. J. P. Gleize, A. Muller, H.R. Roman : Microstructural inverstigation of a silica fume-cement-lime mortar. Cement and Concrete Composite 25, 171-175. (2003)
[27] NF EN 196-2 : Méthodes d'essais des ciments — Partie 2 : Analyse chimique des ciments, AFNOR. Septembre (2013)
[28] EN 196-3 : Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité. (2012)
[29] C. Shi, Y. Wu, C. Reifler, H. Wang : Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. Cement and concrete research 35 ; 987 – 993. (2005)
[30] P. C. Aïtcin, M. Sidney : Ecostructures en béton. Edition Eyrolles, p.276. (2013)
[31] L. Zeghichi. L, B. Mezghiche : Contribution à l'étude des propriétés du ciment blanc et composé ; Communication Science and Technologie N° 10 janvier (2012)
[32] D. Hardjito, E. W. Steenie, D. M.J. Sumajouw, B.V. Rangan : factors influencing the compressive strength of Fly ash-based geopolymer concrete Civil Engineering Dimension, Vol. 6, No. 2, 88–93, ISSN 1410-9530 ; September (2004)
[33] D. Hardjito, C. C. Cheak, C. H. Lee Ing : Strength and Setting Times of Low Calcium Fly Ash-based Geopolymer Mortar ; Modern Applied Science Vol. 2, No. 4 July ; (2008)

[34] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, U. Rattanasak : Influence of fineness of rice husk ash and additives on the properties of lightweight aggregate Fuel 88 ; 158–162. (2009)
[35] P. Chindaprasirt, P. De Silva : Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems ; J Mater Sci 47 : 4876–4883. (2012)
[36] K. Ganesan, K. Rajagopal, K. Thangavel : Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. Cem Concr Compos. ; 29(6) :515–524. 17. (2007)
[37] A. Bahurudeen, M. Santhanam : Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. Cem Concr Compos. ;56 :32–45. (2015)
[38] N. B. Singh, V.D. Singh, S. Rai : Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. Cem Concr Res. ; 30(9) :1485–1488. 25. (2000)
[39] M.V. Madurwar, S.A. Mandavgane, R. D. Ralegaonkar : Development and feasibility analysis of bagasse ash bricks. J Energy Eng. ; 141(3) (2015)
[40] S. Monosi, G. Morinoci, M. Pauri, M. Collepardi : « Effect of retarding admixtures on the Portland cement hydration. » *Proceeding of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro*, III, p. 130-141. (1986)
[41] V. Baroghel-Bouny, « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, Interprétations. » Thèse de doctorat, ENPC : Paris, p. 467. (1994)
[42] S. Garrault, A. Nonat « Hydrated layer formation on C_3S and C_2S surfaces. » Langmuir, 17 26, p. 8131–8138. (2001)
[43] S. C. Pan, D. H. Tseng, C.C. Lee, C. Lee : Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. Cement and Concrete Resear12128ch, 33(11), pp.1749–1754. (2003)
[44] M. Coutand, M. Cyr, P. Clastres : Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. Proceedings of the institution of civil engineers. Construction materials, 159(4), pp.153–162. (2006)
[45] T. Dyer, J. Halliday, R. Dhir : Hydration chemistry of sewage sludge ash used as a cement component. Journal of Materials in Civil, 5, pp.648–655 ; (2010)
[46] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon : Kinetic of géopolymérisation : role of Al_2O_3 and SiO_2. *Cement and Concrete Research* 37 ; 512-518. (2007)
[47] J. L. Provis, J. S. J. van Deventer : Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling ; Chemical Engineering Science 62 ; 2318 – 2329. (2007)
[48] E. I. Diaz, E. N. Allouche, S. Eklund : Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 89 ; 992–996. (2010)
[49] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo : Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25 ; 2805-2812. (2011)
[50] P. Muangtong, S. Sujjavanich, S. Boonsalee, S. Poomiapiradee, D. Chaysuwan : Effects of fine bagasse ash on the workability and compressive strength of mortars. Chiang Mai J Sci. ;40 (1) : 126–134. (2013)
[51] C. Meng-Cheng, W. Kai, X. Li : Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack. Eng. Failure Analysis 27, 272-285. (2012)
[52] D. Israel, D. E. Macphee, E. E. Lachowski : Acid attack on pore-reduced cements. Journal of Materials Science, 32 (15), pp.4109-4116 ; (1997).
[53] P.K. Mehta, P. J. M. Monteiro : « Concrete : Structure, Properties and Materials », Englewood Cliffs, NJ ; Prentice Hall, 548. ; (1993).
[54] J. Usman et A. M. Sam : « Acid resistance of palm oil fuel ash and metakaolin ternary blend cement mortar », *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no 4, p. 181–187, (2017).

Élaboration et caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules solaires à base de colorants naturels extrait des gaines de *Sorghum* spp.

Abdoulkadri AYOUBA MAHAMANE[1*], Mahamadou HAMZA GARBA[1], Moutari SOULEY KALLO[2], Abdourahamane SAIDOU BOULHASSANE [1], Hassane ADAMOU[1], Rabani ADAMOU[1]

[1]*Département de Chimie /Faculté des Sciences et Techniques/Université Abdou Moumouni, Niamey, Niger*
[2]*Département de Chimie/ École Normale Supérieure/Université Abdou Moumouni, Niamey, Niger*
[*]Auteur correspondant : kadayouba@gmail.com

Résumé
L'objectif de ce travail est la caractérisation d'une cellule solaire sensibilisée par des pigments de *Sorghum* spp par les techniques d'impédances. Les photo-anodes sont préparées en déposant une couche de TiO_2 de 1 cm^2 sur les substrats en verre de ITO et immergées dans différents extraits de colorant à base de *Sorghum* spp. La contre électrode est du platine déposé sur le substrat ITO. Les cellules sont assemblées en utilisant le l'iodure de tétrabutyl-ammonium comme électrolyte. L'absorption dans le visible de tous les extraits colorés révèle la présence des molécules d'anthocyanes. La caractérisation courant-tension des cellules réalisées avec différents extraits, sous une illumination de 1000 W/m^2, a permis d'enregistrer une efficacité de conversion énergétique variant de 0,13 à 0,19%. Les mesures d'impédance réalisées, sous illumination à l'interface TiO_2/colorant/électrolyte, ont donné des valeurs de résistances de transfert de charges de recombinaison des électrons (R_k) variant de 316,59 **Ω** à 532,27 **Ω**. Ces valeurs indiquent une bonne recombinaison des électrons impliquant une augmentation de l'efficacité de la cellule pour la cellule à colorant d'extrait dicholométhane. Les résultats obtenus indiquent que *le Sorghum* spp peut être considéré comme une source potentielle de colorant photo-sensibilisateur.
Mots clés: Cellule solaire à colorant, *Sorghum* spp, courant-tension, techniques d'impédances

1. Introduction

La croissance sans cesse de la population mondiale couplée à la révolution industrielle et technologique et à l'émergence des pays en voie du développement est à l'origine de l'augmentation de la demande énergétique. Plus de 81% de la production d'énergie primaire dans le monde résulte toujours des énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel [1]. La combustion progressive de ces substances fossiles non renouvelables conduit non seulement à leur épuisement rapide mais aussi à la libération de CO_2 [1] qui est la principale cause de la pollution de l'air, des eaux de surfaces et souterraine, ainsi que le réchauffement climatique [2]. Pour réduire le problème environnemental et l'épuisement rapide des ressources naturelles, d'autres formes d'énergies dites renouvelables ont été développées. Parmi ces énergies, l'énergie solaire est la meilleure source d'énergie du fait de l'abondance du rayonnement solaire, de la non émission de gaz à effet de serre et de son utilisation directe et sans nuisance sonore en électricité.

Au cours des dernières années, différents types de cellules solaires ont été développés pour convertir la lumière du soleil en électricité. Les cellules solaires au silicium cristallin, polycristallin et amorphe ont été largement utilisées pour différentes applications domestiques et industrielles [3]. Les cellules solaires à semi-conducteurs multi-jonctions ont atteint un rendement record de 46 % [4]. Cependant, leurs applications sont principalement limitées à l'industrie spatiale. Il existe d'autres types de cellules moins efficaces et moins coûteuses, telles que les cellules solaires à colorant (Dye Sensitized Solar Cell : DSSC) [5] et les cellules solaires organiques [6]. Ces cellules existent depuis des années et ont stimulé des études utiles ; cependant, leur mise en œuvre pour des applications à grande échelle est encore limitée.

La DSSC a été rapportée pour la première fois par O'Regan et Grätzel en 1991 [5]. Le rendement de conversion d'énergie le plus élevé rapporté pour les DSSC utilisant des colorants complexes de ruthénium (N719) était de 11-12% [7, 8]. L'un des principaux défis des DSSC est la stabilité à long terme. La perte de l'électrolyte, la désorption du colorant et la dégradation du colorant lui-même sont considérées comme les paramètres les plus importants affectant la stabilité de la cellule [9]. Les chercheurs se sont concentrés sur la modification de chaque composant de la DSSC dans le but

d'améliorer le rendement énergétique. Par exemple, afin d'obtenir des photoanodes semi-conductrices nano-structurées plus efficaces, différentes formes ont été utilisées, telles que les nanoparticules, les nanotubes, les nanofeuilles et la structure mésoporeuse [10]. Les complexes métallo-organiques de ruthénium et d'osmium sont les colorants les plus stables et les plus efficaces utilisés pour les DSSC [11]. Étant donné que ces colorants sont toxiques, coûteux et difficiles à synthétiser, l'utilisation de colorants naturels fait l'objet d'un nombre croissant d'activités [12]. Les DSSC à base naturelle n'ont pas montré une efficacité élevée par rapport aux DSSC artificiels, principalement en raison de la faible liaison avec TiO_2 ainsi que la faible absorption du transfert de charge dans toute la gamme visible [13]. Cependant, de nombreux rapports ont été récemment publiés sur l'utilisation de colorants naturels extraits de produits naturels et testés pour les DSSC [14, 15].

Bien que toutes ces études aient montrées un faible rendement énergétique par rapport à d'autres cellules conventionnelles, le mécanisme de fonctionnement et les performances sont toujours d'un grand intérêt, principalement pour explorer de nouvelles perspectives et comprendre ces cellules sophistiquées. Dans ce travail, un colorant extrait du *Sorghum* spp, a été utilisé comme sensibilisateur pour les DSSC. Les propriétés optiques et structurelles du colorant et des cellules fabriquées ont été étudiées. L'interface entre le colorant et le TiO_2 a été étudiée par spectroscopie d'impédance.

2. Matériels et Méthodes expérimentales

2.1. Matériel végétal, extraction du colorant et séparation liquide-liquide

Les gaines de *Sorghum* spp ont été lavées d'abord avec de l'eau distillée puis séchées dans une étuve réglée à 50 °C à l'abri de la lumière pendant une nuit. Après séchage, ces gaines ont été broyées puis pulvérisées sous forme de poudre fine grâce à un broyeur manuel. L'extraction des colorants de cette poudre a été effectuée par macération de 40 g dans 200 mL d'éthanol 70 % pendant 24 h sous agitation, ce processus a été répété trois (3 fois) afin d'extraire le maximum des colorants. Après décantation, filtration et évaporation des extraits recueillis, une poudre d'extrait brut colorée en rouge foncé a été obtenue après un séchage à l'air ambiant (Figure 1). La poudre d'extrait brut aqueux a été confrontée par une séparation liquide – liquide avec trois solvants organiques de polarité croissante tels que le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol respectivement pour séparer les anthocyanes [16].

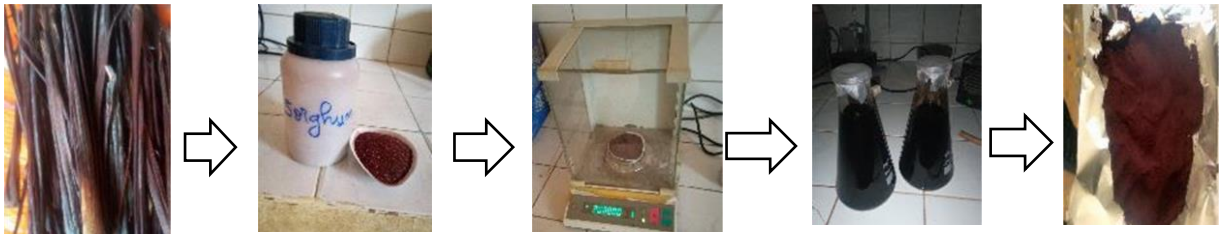


Figure 1 : Processus d'extraction du colorant des gaines de *Sorghum* spp.

2.2. Élaboration des électrodes et assemblage des cellules

La photoanode est préparée en appliquant un motif carré de $1cm^2$ de surface sur la face conductrice de la lame de verre ITO à l'aide d'un scotch 3M. La pâte TiO_2 est déposée sur cette surface selon la méthode de ''Doctor Blade''. Après séchage de la pâte, le scotch est retiré et le film est fritté à 500 °C. Après refroidissement l'électrode à film de TiO_2 est immergée dans le colorant pendant 24 h. La cathode est préparée en déposant une solution de platine sur la face conductrice de verre ITO, puis recuit à 450 °C pendant 30 min sur une plaque chauffante. La cellule est assemblée en mettant en contact l'une sur l'autre la face à platine de la cathode et la face à colorant de la photoanode. Deux clips sont utilisés de part et d'autre de la cellule pour maintenir les deux électrodes. Une à deux gouttes de la solution d'iodure de tétrabutyl-ammonium est déposée sur les bords des lames à l'aide d'une seringue en ouvrant et en fermant alternativement les deux clips pour permettre la pénétration de l'électrolyte [17].

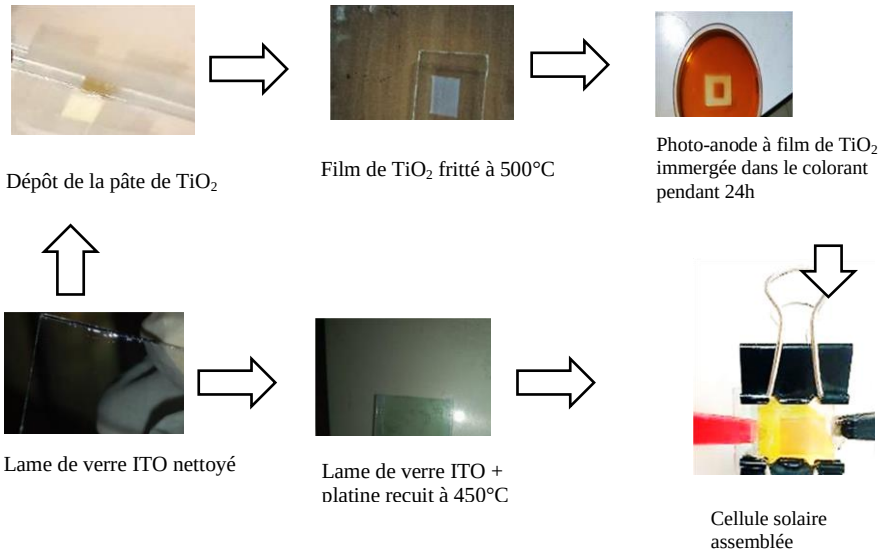


Figure 2 : Schéma du processus d'assemblage de la cellule solaire à colorant

2.3. Mesure courant –tension

La cellule est placée sur un support élévateur, sous une lampe LED de 50 W fournissant une puissance incidente de 1000 W/m^2 dans un circuit constitué de deux multimètres et une résistance variable. Un solarimètre a servi à mesurer les puissances de lumières incidentes. Les données de l'intensité du courant en fonction de la tension sont enregistrées en variant la résistance. Ainsi sont mesurés les paramètres photovoltaiques tels que la tension en circuit-ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) ainsi que le rendement de conversion de la lumière (η).

2.4. Mesure d'impédance

Les mesures d'impédances ont été effectuées sur la cellule solaire à tension circuit ouvert à l'aide d'un Potentiostat (*PalmSens4 v1.6*) piloté par le logiciel *PS Trace.5.7.* L'électrode de travail est connectée à la photoanode de la cellule et l'électrode de référence et la contre-électrode à l'électrode de platine, ce qui équivaut à une mesure à deux électrodes, le tout est contrôlé par un ordinateur équipé d'un analyseur de réponse en fréquence dans la gamme de fréquences allant de 0,05 à 100 kHz [18]. La cellule est placée sous un éclairage de polarisation délivrant une puissance de 1000 W/m^2 à partir d'une source lumineuse d'une lampe LED de 50 W. L'excitation présente d'une amplitude du signal alternatif est fixée à 10 mV. Les spectres d'impédances sont enregistrés par le logiciel PS Trace et les données extraites par le logiciel Eis Analyser.

3. Résultat et Discussion

3.1. Analyse UV-Visible

Le colorant d'extrait brut (Extrait brut aqueux (Ex-braq) des gaines de *Sorghum* spp et les extraits obtenus par séparation liquide-liquide (extrait dichlorométhane (Ex-dcm), extrait acétate d'éthyle (Ex-ae), extrait n-butanol (Ex-n-but)) ont montré une absorption dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 450 à 580 nm caractéristique de la présence d'anthocyanes (Figure 3).

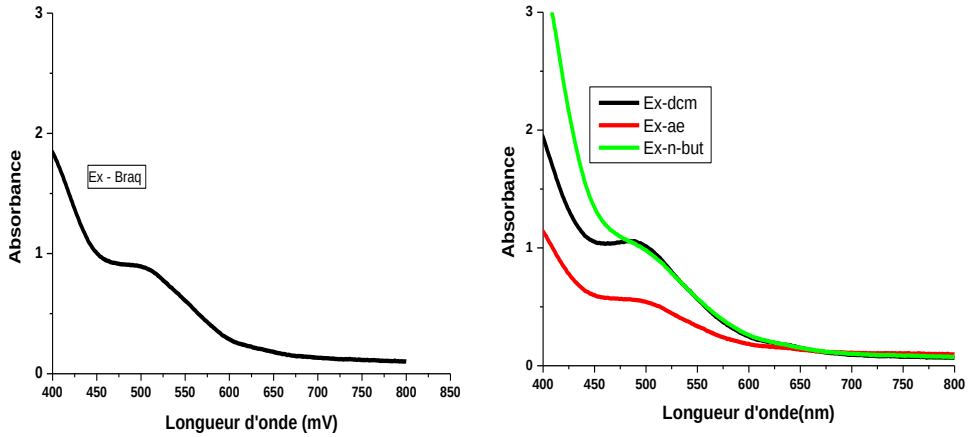


Figure 3 : **a)** Extrait brut aqueux de *Sorghum* spp **b)** Extrait issus de la séparation liquide

3.2. Mesure courant- tension I-V

Des courbes courant-tension (Figure 4) sont obtenues en variant l'intensité en fonction de la tension à l'aide d'une résistance variable, sous illumination de 1000 W/m^2. Ces courbes courant-tension donnent accès à des paramètres photovoltaïques résumés dans le **Tableau I**.

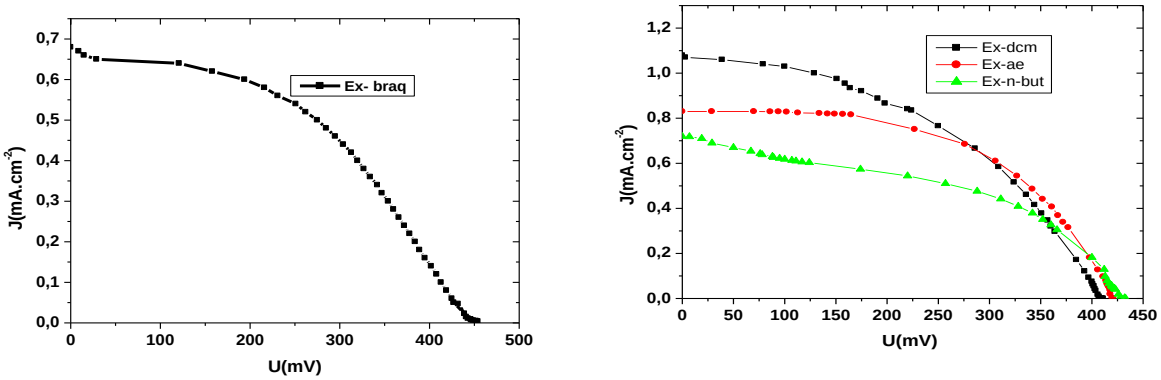


Figure 4 : Caractéristiques courant-tension des cellules des extraits à base de *Sorghum* spp

Tableau I : paramètres photovoltaïques des cellules des extraits à base des gaines de *Sorghum* Spp

Colorants	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm $^{-2}$)	P_{max} (µW cm $^{-2}$)	FF	η(%)
Ex-Braq	454	0,68	137,5	0,44	0,14
Ex -dcm	412	1.079	190,84	0,43	0,19
Ex-ae	420	0,830	181,06	0,52	0,18
Ex-n-but	432	0,719	130,77	0,45	0,13
Ru N719	705	5,91	1689,18	0,38	1,69

Les résultats du **Tableau I** indiquent que la cellule à colorant d'extrait brut aqueux de gaines de *Sorghum* spp a fourni une tension à circuit ouvert de 454 mV, une densité du courant court-circuit de 0,68 mA.cm^{-2}, un facteur forme de 0,44 soit une efficacité de conversion énergétique de 0,14%. Après une séparation liquide-liquide de l'extrait brut des gaines de *Sorghum* spp, la performance des cellules a été améliorée avec un rendement de 0,19%, 0,18% respectivement pour la cellule à colorant Ex – dcm, Ex-ae et Ex- et une diminution de rendement à 0,13 % pour la cellule à colorant n-but**.** Cette amélioration est liée à la réduction d'effet de masquage (compétition) des molécules d'anthocyanes par les autres molécules présentes dans l'extrait brut. La différence des paramètres obtenus selon le type d'extrait coloré montre que la performance des DSSC dépend du type et de la polarité des molécules [17].

3.3. Mesures d'impédance électrochimique des cellules solaires

Les spectres d'impédances des différentes cellules solaires à colorant ont été tracés dans la représentation de Nyquist sont donnés à la figure 5 suivante.

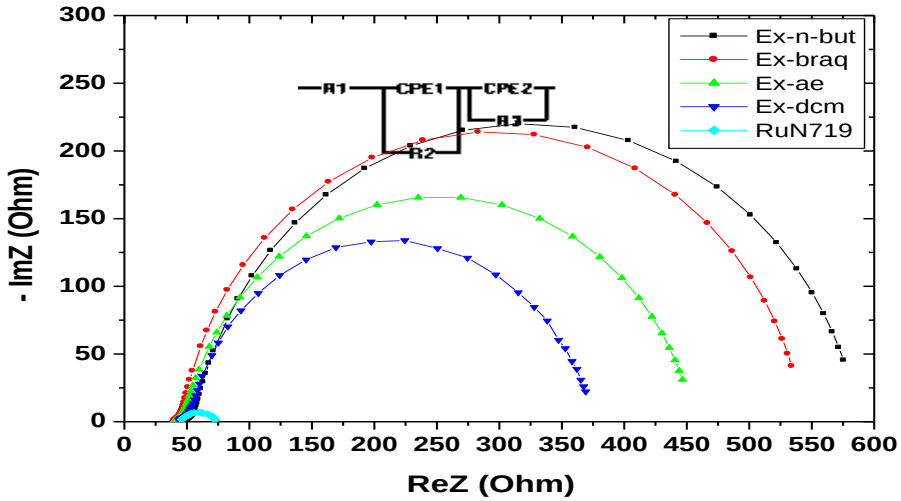


Figure 5 : spectres d'impédances dans le plan Nyquist des différentes cellules solaires à colorant

Les petits demi cercles, observés dans la région haute fréquence, correspondent à la résistance de transfert de charge au niveau à l'interface platine /électrolyte (R_2) et les demi cercles larges nettement observés dans la région à fréquence moyenne représentent l'impédance de transfert de charge à l'interface TiO_2/colorant/électrolyte (R_3 ou Rk), relative à la recombinaison des électrons [18, 19]. Après ajustement et modélisation de chaque spectre à l'aide du logiciel Eis Analyzer, puis corrélation en circuit équivalent, les valeurs de résistances ont été déterminées et insérées dans le **Tableau II**.

Tableau II : données d'impédances des différentes cellules solaires à colorant

Colorants	R_1 (Ohm)	R_2 (Ohm)	R_3 (Ohm)
Ex- dcm	43,45	11,30	316,59
Ex- ae	39,72	9,72	405, 98
Ex- braq	39,37	7,31	497,06
Ex -n- but	49,48	6,66	532,27
Ru-N719	50,4	1,94	25,57

Les valeurs R_1, R_2 et R_3 correspondent respectivement, à la résistance série ohmique, la résistance de transfert de charge à l'interface platine /électrolyte et à la résistance de transfert de charge à l'interface TiO_2/colorant/électrolyte. Pour R_1, toutes les cellules présentent des valeurs similaires comme prévu. La différence significative observée avec R_3 variant de 316,59 Ω à 532,27 Ω peut être associée à la liaison entre les molécules de colorant et la couche de TiO_2 [20]. Une mauvaise agrégation du colorant lors de processus de sensibilisation conduit à une liaison plus faible et à une résistance plus élevée ce qui entraine à son tour une diminution de la densité de courant de court-circuit (Jsc) [20, 21]. Une résistance transfert de charge élevée correspond également à un faible taux de recombinaison des électrons qui se traduit par une diminution l'efficacité de la cellule [18, 19]. Ce qui explique la raison pour laquelle l'efficacité de la cellule à colorant d'extrait n-butanol est la plus faible. La cellule solaire à extrait dichlorométhane a une résistance de transfert de charge la plus faible de 316,57 Ω, ce qui explique sa meilleure efficacité de 0,19 %. En termes de comparaison la cellule solaire à base de RuN719 a fourni les meilleures paramètres photo électrochimiques et impédances. Les résistances de transfert de charge relatives à la recombinaison des électrons et les efficacités de conversion des cellules sont cohérentes.

4. Conclusion

Dans de ce travail, l'étude de la cellule solaire à base de colorant naturel de gaines de *Sorghum spp* est rapportée. La caractérisation UV-Visible de l'extrait brut des gaines de *sorghum* révèle la présence des molécules d'anthocyanes. La caractérisation courant-tension de la cellule réalisée avec l'extrait brut sous une illumination de 1000 W/m^2, a permis d'enregistrer une efficacité de conversion énergétique de 0,14%. Dans le but d'augmenter le rendement une séparation liquide – liquide a été réalisée en confrontant le colorant brut aqueux de *Sorghum* spp avec des solvants organiques de polarité croissant

tel que l'éther du pétrole, le dichlométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol respectivement. Tous les extraits colorés issus de la séparation ont montré par caractérisation *UV-Visible* une absorption caractéristique de la présence des molécules d'anthocyanes. La caractérisation courant-tension de la cellule réalisée avec les extraits obtenus par séparation sous une a permis d'enregistrer une efficacité de conversion énergétique de 0,19 % 0,18 % et 0,13 % pour les cellules solaires réalisées avec l'extrait dichlorométhane, l'extrait d'acétate d'éthyle, l'extrait n-butanol respectivement. Les mesures d'impédances électrochimiques sous illumination 1000 W/m^2 à tension circuit ouvert indiquent que la résistance de transfert de charge correspondant à recombinaison des électrons l'interface TiO_2/colorant/électrolyte est de 316,59 Ω ; 405,98 Ω ; 497,06 Ω ; 532,27 Ω pour les cellules solaires d'extrait dichlorométhane, d'extrait brut aqueux, d'extrait acétate d'éthyle et d'extrait n-butanol respectivement. Ces résultats des impédances viennent correler l'étude courant car les efficacités varient dans le même sens.

5. Références bibliographiques

[1] IEA, 2018. World Energy Outlook. https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018

[2] Kallo, S.M., Rabani, A., Sawadogo, J., Mahamane, A.A., Maarouhi, M.I., Ikhiri, K.(2018b). Enquête ethnobotanique et criblage phytochimique de quelques plantes tinctoriales du Niger en vue d'une valorisation en énergie solaire. *International Journal of Biological and Chemical* Sciences12, 867-883, https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v12i2.20

[3] C. Dang, R. Labie, E. Simoen, and J. Poortmans, "Detailed structural and electrical characterization of plated crystalline silicon solar cells," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 184, pp. 57–66, 2018.

[4] F. Alta and E. S. Asu, "National Renewable Energy Labs (NREL) efficiency chart," 2019, p. 2020, http://www.nrel.gov/ pv/cell-efficiency.html.

[5] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films," Nature, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.

[6] J. Zhang, H. S. Tan, X. Guo, A. Facchetti, and H. Yan, "Mate- rial insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors," Nature Energy, vol. 3, no. 9, pp. 720–731, 2018.

[7] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 25, pp. L638–L640, 2006.

[8] R.Buscaino,C.Baiocchi,C.Baroloetal.,"Amassspectromet- ric analysis of sensitizer solution used for dye-sensitized solar cell," Inorganica Chimica Acta, vol. 361, no. 3, pp. 798–805, 2008.

[9] S. Sarwar, K. W. Ko, J. Han, C. H. Han, Y. Jun, and S. Hong, "Improved long-term stability of dye-sensitized solar cell by zeolite additive in electrolyte," Electrochimica Acta, vol. 245, pp. 526–530, 2017.

[10] M. Ye, D. Zheng, M. Lv, C. Chen, C. Lin, and Z. Lin, "Hierar- chically structured nanotubes for highly efficient dye- sensitized solar cells," Advanced Materials, vol. 25, no. 22, pp. 3039–3044, 2013.

[11] Y. Huang, W. C. Chen, R. Ghadari et al., "Highly efficient ruthenium complexes with acetyl electron-acceptor unit for dye sensitized solar cells," Journal of Power Sources, vol. 396, pp. 559–565, 2018.

[12] G.Calogero,J.Barichello,I.Citroetal.,"Photoelectrochemical and spectrophotometric studies on dye-sensitized solar cells (DSCs) and stable modules (DSCMs) based on natural apocar- otenoids pigments," Dyes and Pigments, vol. 155, pp. 75–83, 2018.

[13] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, and J. Lin, "Natural dyes as photosen- sitizers for dye-sensitized solar cell," Solar Energy, vol. 80, no. 2, pp. 209–214, 2006.

[14] H. Chang, H. M. Wu, T. L. Chen, K. D. Huang, C. S. Jwo, and Y. J. Lo, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea," Journal of Alloys and Compounds, vol. 495, no. 2, pp. 606–610, 2010.

[15] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, and O. Kurita, "Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells," Solar Energy, vol. 81, no. 4, pp. 512–516, 2007.

[16] Boulhassane S. A. (2019). Utilisation d'un colorant naturel organique dans la réalisation d'une cellule solaire à pigment photosensible : cas des colorants d'écorce du tronc de Detarium microcarpum Guill. Et Perr. Mémoire de master, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger.

[17] Kallo, M.S, Mahamane, AA., Boulhassance, SA., and Adamou, R. (2021). Dye-sensitized solar cell using natural anthocyanin dyes extracted from Sorghum Spp (Poaceae) sheaths Journal *of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*. Vol 14 (9): 01-09 https://doi: 10.9790/5736-1409010109

[18] Lim, A., Kumara, N.T.R.N., Tan, A.L, Mirza, A.H., Chandrakanthi .R.L.N., Petra, M.I., Ming, L. C., Senadeera G.K.R., Ekanayake,P. (2014). Potential natural sensitizers extracted from the skin of Canarium odontophyllum fruits for dye-sensitized solar cells, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138, 596–602

[19] Ammar, A. M., Mohamed, Hemdan S.H., Yousef, Moataz M.K., Abdel-Hafez, GhadaM., Hassanien, Ahmed S., Khalil, Ahmed S.G., 2019. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Based on Extracted Natural Dyes. J. Nanomater, 1–10. https://doi.org/10.1155/2019/ 1867271.

[20] Luo, P., Niu, H., Zheng, G., Bai, X., Zhang, M., Wang, W., 2009. From salmon pink to blue natural sensitizers for solar cells: Canna indica L., Salvia splendens, cowberry andSolanum nigrum L. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 74, 4, 936–942. https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.08.039.

[21] Ramamoorthy, R; Radha, R; Maheswari, G; Anandan, S; Manoharan, S and Williams, R, V (2016). Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells. *J Appl Electrochem*

Amélioration de la synthèse d'un biomatériau hydrogel contenant un extrait hydroéthanolique de l'écorce d'*Adansonia digitata*

Abdou-Rachidou GAFFO, Amivi Edéfia AKPALO, Issa Kossivi SALOUFOU

Département de Biochimie, Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles (Lab COSNat)
(Université de Lomé, BP 1515 Lomé, TOGO)
Gaff4377@gmail.com
**edefia@gmail.com*

Résumé

Introduction : L'innovation dans le domaine du traitement avancé des plaies s'oriente vers le développement des pansements dits actifs, dans lesquels les hydrogels sont associés à des composants biologiques.

Objectif : Notre étude a porté sur l'amélioration de la synthèse d'un biomatériau hydrogel contenant un extrait hydroéthanolique de l'écorce d'*Adansonia digitata*.

Matériel et méthodes : Les tests phytochimiques, la chromatographie sur couche mince (CCM) et les tests antioxydants ont été réalisés sur un extrait hydroéthanolique (80/20). Différents gels de PAA3000 à 2,5% ont été synthétisés avec du $CaCO_3$ en présence et en absence de l'extrait.

Résultats : Le test chromatographique a permis de distinguer trois spots correspondant à la présence des flavonoides, des tanins et des triterpènes. Les phénols totaux (30,348±1,046 mgEAG/g), les flavonoïdes (23,721±5,819 mgEQ/g) et les tannins (27, 549±3,678 mgEAG/g) dosés sont importants. L'extrait a réduit les radicaux libres DPPH. L'observation macroscopique du matériau a révélé un aspect mousseux avec un pH de fin de synthèse de 4,02. Fondu en présence de l'extrait le matériau reprend en masse suite à l'ajout de $CaCO_3$ et présente une texture caoutchouteuse séchée. L'analyse IR a montré la formation de vatérite et de calcite ainsi que la présence des groupements phénoliques en présence de l'extrait.

Conclusion : Le $CaCO_3$ a permis d'obtenir un matériau en présence de l'extrait mais la prise en masse n'est pas totale et ce matériau mousseux, sec, devient dur.

Mots clés : *cicatrisation ; biomatériau ; Adansonia digitata ; PAA3000*

Abstract:

Introduction: Innovation in the field of advanced wound care is moving towards the development of so-called active dressings, in which hydrogels are combined with biologics biocomponents.

Objective: Our study focused on improving the synthesis of an hydrogel biomaterial containing an extract of the bark of *Adansonia digitata*.

Material and methods: Phytochemical tests, thin layer chromatography (TLC) and antioxidant tests were performed on a hydroethanolic extract (80/20). Different 2.5% PAA3000 materials were synthesized with $CaCO_3$ in the absence and presence of the extract.

Results: The chromatographic test distinguished three spots corresponding to flavonoids, tannins and triterpenes. Total phenols (30.348±1.046mgEAG/g), flavonoids (23.721±5.819mgEQ/g) and tannins (27, 549±3.678 mgEAG/g) quantified are significant. The extract reduced DPPH free radicals. Macroscopic observation of the material revealed a foamy appearance with an end-of-synthesis pH of 4.02. It melted in the presence of the extract . It solidified again after addition of $CaCO_3$. The obtained material has a dried rubbery texture. IR analysis showed the formation of vaterite and calcite but also phenolic groups when the extract was présent or added.

Conclusion : The $CaCO_3$ allowed to obtain a material in the presence of the extract but the setting in mass is not complete and this foamy material, dry, becomes hard.

Keywords: : wound healing; biomaterial; Adansonia digitata; PAA3000

Introduction

Innovation in the field of advanced wound care is moving towards the development of so-called active dressings, in which hydrogels are combined with components that enhance their primary objective of providing an environment conducive to wound healing **(Francesko et *al.*, 2018).** Hydrogel dressing is an ideal wound treatment due to its excellent biocompatibility, high moisture resistance and ability to activate immune cells to accelerate healing **(Xiang et *al.*, 2020).** The use of herbal products, as safer remedies, has been reported in the literature so the herbal product reduces wound repair time and affects the different phases of wound healing, such as coagulation, inflammation, epithelialization, collagenation and wound contraction **(Asghar et *al.*, 2022).** In previous work, a plasma fibrin hydrogel biomaterial containing an extract of the plant Ageratum conyzoides Linn. was developed **(Akpalo et *al.*,**

2021). However, the extract contains phytoproteases that hydrolyze the gelling plasma protein (fibrin). In addition, a similar study of the healing effect of an extract from the *Adansonia digitata* plant highlighted the fusion of carbopol gel in the presence of the extract **(Gaffo et *al.*, 2022).** Our main objective is to improving the synthesis of a PAA3000 (2,5%) hydrogel biomaterial containing an extract of *A. digitata* and specifically to carry out phytochemical tests on the hydroethanol extract of *A. digitata* 80/20, perform thin-layer chromatography of the extract, carry out DPPH free radical scavenging tests, and finally synthesize the hydrogel with $CaCO_3$ in the presence of extract 80/20 (2.5%).

Materials and Methods

Preparation of plant extract

Adansonia digitata bark collected in Lomé on 13/04/2022 under GPS coordinates 6011'35.7"N 1010'04.2"E was cut into pieces, washed with tap water and dried for a week in a shaded air-conditioning unit (27 ± 2^0 C). The sample was then reduced to small pieces for maceration. After this one hundred grams (100g) of *A. digitata* trunk bark were macerated in 1 liter of a water-ethanol mixture (80:20, v/v) at room temperature (23- 27^0 C), for 72 hours.

Phytochemical testing

Qualitative testing

Thin layer chromatography analysis

Quantitative tests

Determination of polyphenol content using Folin-Ciocalteu reagent **(Saloufou et *al.*, 2018).**
Determination of flavonoid content using colorimetric aluminum trichloride ($AlCl_3$) **(Saloufou et *al.*, 2018).**
Determination of tannin **content** by the Folin-Ciocalteu method combined with casein method.

Antioxidant tests

DPPH reducing. This method although inspired, was greatly modified**.**

Gel synthesis test

2,5% of Acrylic acid polymer (PAA MW3000) was used for gel development. Bio(materials) were synthesized by bulk reaction at 50^0 C in presence or absence of extract by mixing the polymer powder in distilled water, adding progressively 10 mL of 100 mM calcium carbonate ($CaCO_3$) under magnetic stirring. The pH value of the hydrogels was determined using a pH meter of the brand HECALIM and the macroscopic appearance was assessed at the end of synthesis.

Statistical analysis

Results are expressed as mean M ± SEM, for all tests performed (n=3).

Results and Discussion

Thin layer chromatography test

The majority of colors observed were red, blue and purple, with occasional yellowish spots at the site of deposition (Figure 1). These results are recorded in the table (Table 1) below.

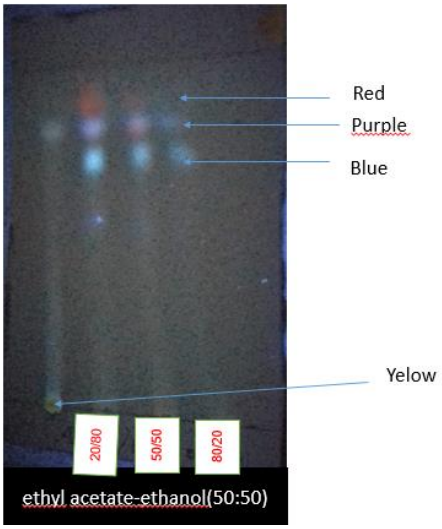


Figure 1: Chromatograms of 80/20, 50/50 and 20/80 extracts showing the separation of phythoconstituents in a mixture of ethyl acetate and ethanol under UV light at 365 nm without developer.

Table I: Chromatographic analysis of the extract seen under UV at 365 nm without developer in a mixture of ethyl acetate-ethanol (50:50).

Extraction solvent mixture	Extraction types	Number of spots	Color	Rf
80/20	Hydroethanolic	3	Blue Blue Yellow	0.78 0.69 0

Quantitative tests

Total polyphenol, flavonoid and tannin content

For the gallic acid range with an R^2= 0.999, and the quercetin range with an R^2= 0.995, we obtained the quantitative assay results presented in Table 2.

Table II: Total phenol, flavonoid and tannin content of the extract

	Levels in *A. digitata* bark extract	Reference compound used for determination
Tannins	30,348 ± 1,046 mgEAG/g	Gallic acid
Flavonoids	23.721 ± 5.819 mgEQ/g	Quercetin
Total phénols	27, 549 ± 3,678 mgEAG/g	Gallic acid

Values are expressed as Means ± MSE, n = 3. Units: total phenols and tannins are expressed in mg Gallic Acid Equivalent/g *A. digitata* extract (mgEAG/g) while flavonoids are expressed in mg Quercetin Equivalent/g A. digitata extract (mgEQ/g).

In fact, after thin-layer chromatography, the 80/20 extract showed a deposit of three different colored spots under UV visible light at 365 nm without developer, revealing the presence of several molecules according to Akpalo (2020) and his collaborators, red reveals Tannins, Anthocyanidins, Oligohydroxy, and Oligomethoxyflavones; blue reveals triterpenes, flavonones, flavanols and methoxyflavones; violet, stigmasterol; then the yellow reveals the polyhydroxyflavones and sometimes these yellowish spots on the spot whose Rf is 0 reveals the presence of the ions which adsorb the plate but which are not migrated **(figure 1).** The tannin and flavonoid assay results **(table 2**) are similar to those obtained by **Gaffo et al. in 2022.** This implies its antioxidant effect by inhibition of DPPH free radicals, tested in vitro (table 3).

Antioxidant tests

The antioxidant capacity of A. digitata extract was assessed by the DPPH (1,1-Diphenyl-2-Pycril Hydrazil) method, a free radical which was significantly scavenged by the extract with an IC50 of 752.241 ± 8.760 µg/mL (Table 3).

Table III: DPPH test IC50 results

sample	**IC_{50} (µg/mL)**
Quercetin	34,710 ± 6,334
80/20	752,241 ± 8,760

Values are expressed as Means ± MSE, n = 3. Units: µg/mL µg/mL.

Gel synthesis

Three-dimensionally cross-linked PAA gels absorb water to form swollen hydrogels as a function of cross-linking density. However, in some cases, the cross-linking agents used to prepare hydrogels can cause undesirable effects. In addition, chemically cross-linked polymers are generally non-biodegradable, which can pose problem when implanted in the body **(Ito et *al.*, 2022**). Ion metals selected for specific cross-linking purposes such as Fe, Ca, Zn, Tb, Eu, Al, Ni, Zr, La, Na and Mg ions must be able to interact with the polymer networks of hydrogels to form stable coordination complexes **(Janarthanan et *al.*, 2020).** Nevertheless, one of the most available metals in our bodies is calcium, which is also used for ionic crosslinking of various hydrogels, mainly alginate **(Yang et *al.*, 2018).** More, percutaneously absorbed carbon dioxide (CO_2) is converted into bicarbonate ions (HCO^-_3) which act directly on endothelial cells to increase Nitric Oxyde (NO) production via phosphorylation of nitric oxide synthase (eNOS) **(Yamazaki et *al.*, 2021)**, hence the use of $CaCO_3$.
The PAA3000 hydrogel obtained has some interesting macroscopic characteristics **(Table 4).** For example, the hydrogel is moldable and is a soft but tough dough-like material, can come in various forms, such as films, and is also stretchable.

Table IV: Description of the various materials (PAA3000 with and without extract) and their photos

formulation	Average pH at end of synthesis	Photos of materials	Description of materials
PAA 3000 (2,5%)	2,25 No calcium carbonate		Gelification (swelling)
PAA3000 (2,5%)+CaCO3 + Extract 80/20 (2,5%)	4,02		Foaming, malleable and sticky

The tables and curves below show the pH values at the end of synthesis and their evolution for each polymer chain length at different concentrations.

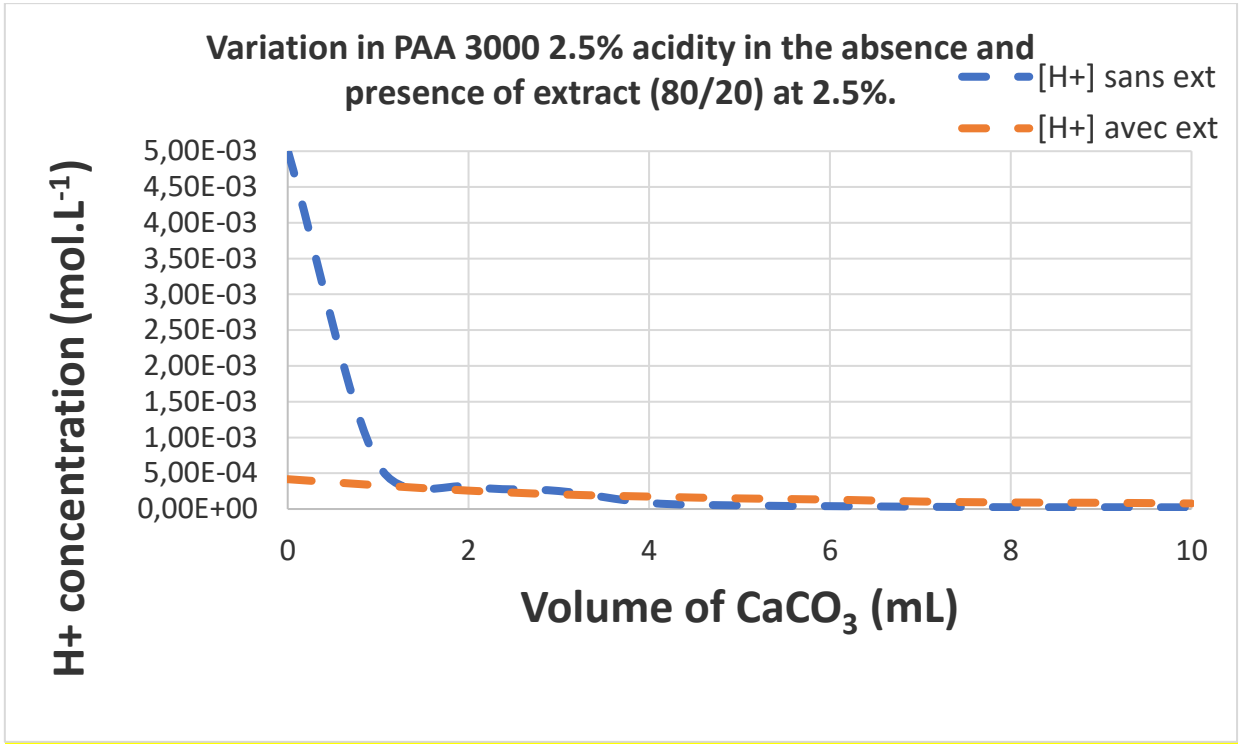


***Figure 2*:** Variation in acidity of PAA3000 (2.5%) in the absence and presence of 80/20 extract (2.5%)

Curves in Figure 2 display the variation of the acidity. The presence of the extract (pH=5.7) drastically reduces the H+ concentration of the PAA3000 reaction medium, and hence its acidity (pH=4). The addition of the 1st mL of $CaCO_3$ to the extract-free medium tends to give the same effect of decreasing H+ protons concentration.

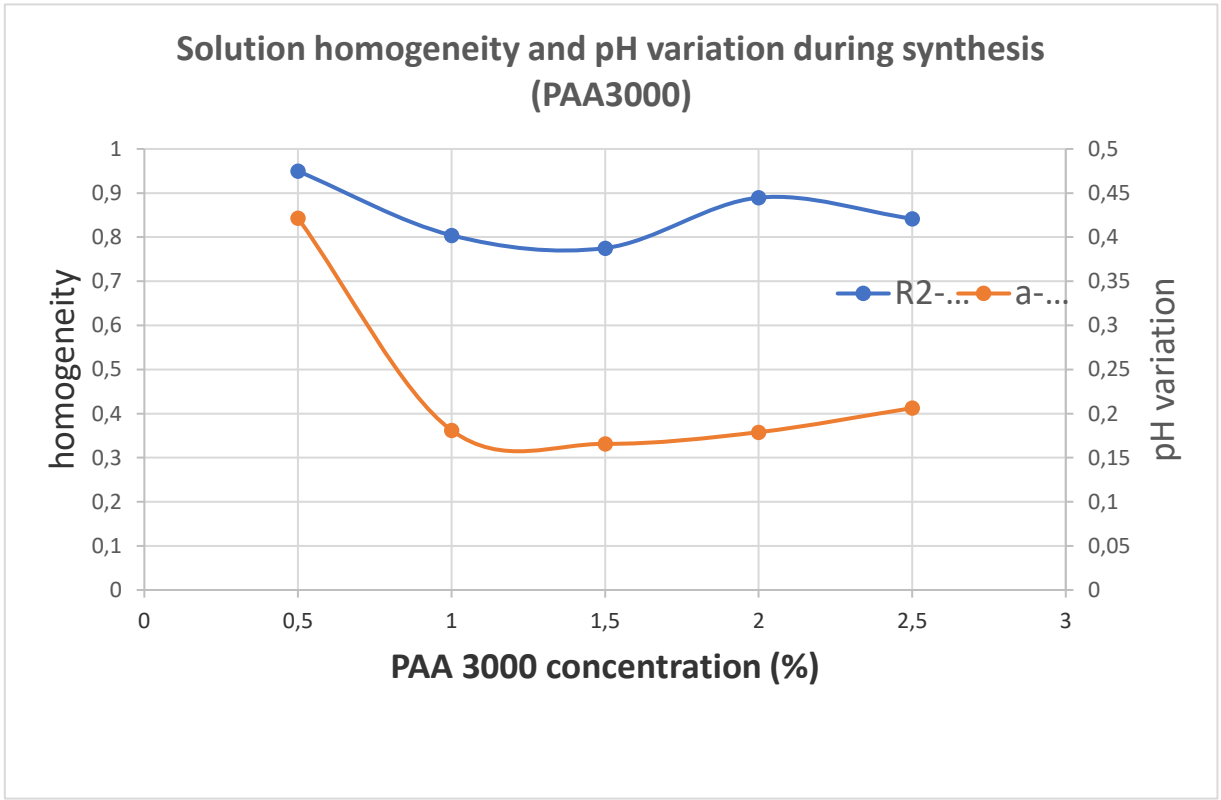


***Figure 3* :** Solution homogeneity curves and pH variation during synthesis (PAA3000)

The PAA 3000 (2,5%) solutions showed good homogeneity was little (R^2 0.84 for 2.5%) (figure 3) and the pH variation at this PAA upwards is virtually non-existent equal 0.20.

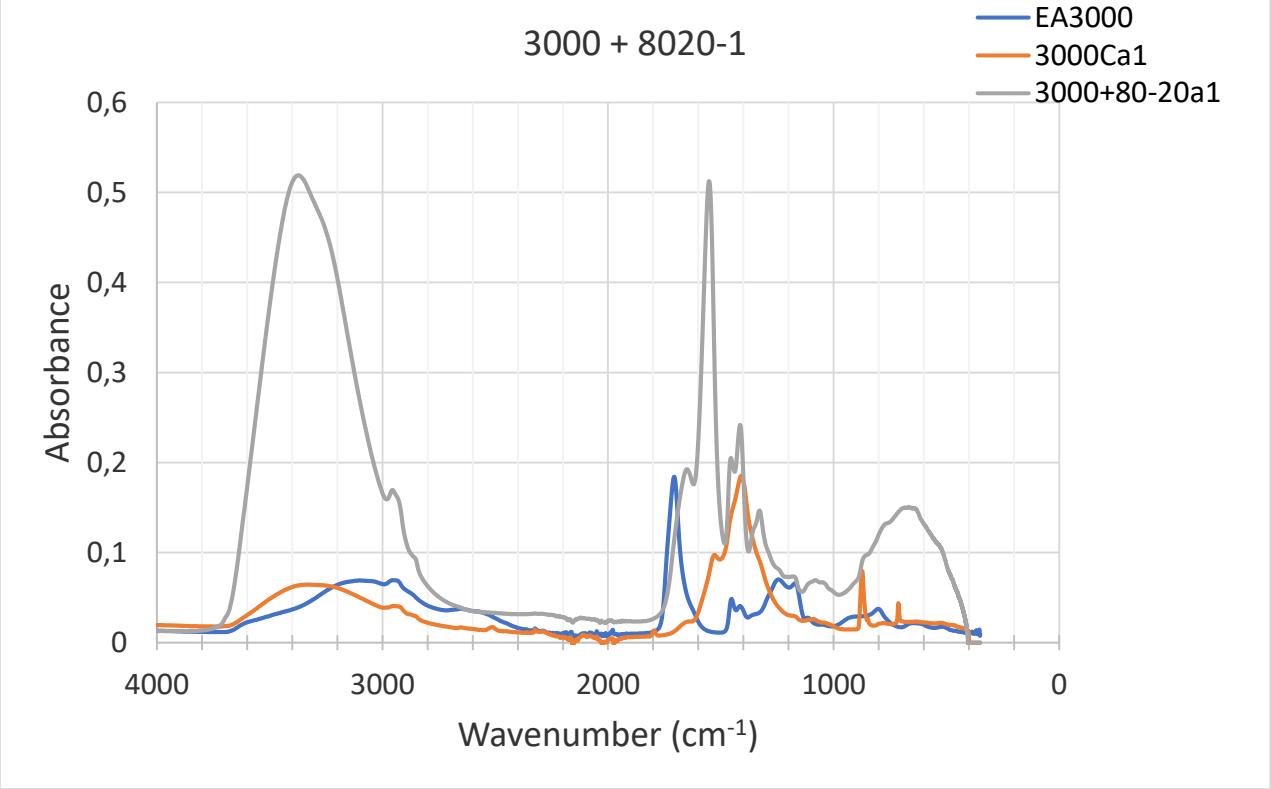


Figure 4 : IR-ATR spectrum of PAA3000 and (bio)materials formed

EA3000=PAA3000 ; 3000Ca1=PAA3000+CaCO3 et 3000+80-20a1=PAA3000+CaCO3+Extrait80/20

The spectrum of PAA 3000 material cross-linked with $CaCO_3$ and containing 80/20 extract shows some truly characteristic peaks **(figure 4).** The peak between 3550-3200, centered at 3360 cm-1, is fine and very intense, demonstrating the presence of intermolecular bonds via H bonds established by OH alcohols; the higher intensity can be explained by the alcohol functions provided by the polyphenols. The second new and important peak is between 1600 and 1400, centered on 1550 cm-1 and characteristic of the aromatic C=C contributed by the phenols in the extract. The peak at 1406 cm-1 characteristic of vaterite is much more intense. However, the peaks at 876 and 711 characteristic of calcite have disappeared. These different interactions would explain the hardening of the hydrogel by cool drying, which could result from more physical cross-linking of the biomaterial $CaCO_3$+PAA3000+Extract (80/20) and especially the calcium ions would be linked to these chains via the carboxyl groups.

Vaterite is a highly unstable crystal, and it solubilizes quite easily (whereas calcite solubilizes very little) to recrystallize into calcite as pointed out by Polowczyk and colleagues in 2016 that, as a general rule, calcium carbonate exists in many forms, including hydrates (amorphous calcium carbonates; ACC) and anhydrates (calcite, vaterite and aragonite).

Conclusion and perspectives

$CaCO_3$ has enabled us to obtain a material in the presence of the extract, but it is not fully set, and this dry, foamy material becomes hard. In perspective, swelling tests, electron microscopy,and biocompatibility will be considered in order to assert the quality of this biomaterial for possible applications. In addition, as we also want to improve the mechanical stability of the gel, not setting in total mass would be a loss in terms of cost and material, so potassium hydroxide would be used instead of calcium carbonate despite its approved biological interest

References

1. Akpalo, A. E., Awaga, K. L., & Tete-Benissan, A. K. (2021). **Fibrin–Fibrinogen scaffold structural modification by phytochemicals and phytoproteases contained in an aqueous extract of Ageratum**

conyzoides Linn. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *15*(1), 1-11. DOI : https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v15i1.1

2. **Akpalo, A. E., Saloufou, I. K., Eloh, K., & Kpegba, K. (2020).** Wound healing biomolecules present in four proposed soft aqueous extractions of Ageratum conyzoides Linn. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *14*(2), 638-651.
3. **Xiang, J., Shen, L., & Hong, Y. (2020).** Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation. *European Polymer Journal*, *130*, 109609.
4. Francesko, A., Petkova, P., & Tzanov, T. (2018). **Hydrogel dressings for advanced wound management.*Current.medicinal.chemistry,-25*(41),5782-5797**. https://doi.org/10.2174/0929867324666170920161246
5. Gaffo, A. R., Kantati, Y. E. T., Koukoura, K. K., akpalo, A. E., djiwa, T., darre, T., ... & Kwashie, E. G. (2022). **Hydroalcoholic extract of Adansonia digitatas trunk bark, in topical application, possess in vivo wound healing and in vitro anti-inflammatory and antioxidant activities. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, *14*(2), 8-19.**
6. **Asghar, A., Aamir, M. N., Sheikh, F. A., Ahmad, N., Alotaibi, N. F., & Bukhari, S. N. A. (2022).** Preparation, Characterization of Pregabalin and Withania coagulans Extract-Loaded Topical Gel and Their Comparative Effect on Burn Injury. *Gels*, *8*(7), 402.
7. **Saloufou, K. I., Boyode, P., Simalou, O., Eloh, K., Idoh, K., Melila, M., ... &**.
8. **Ito, T., Yamaguchi, S., Soga, D., Yoshimoto, T., & Koyama, Y. (2022).** Preparation of a bioadhesive Poly (Acrylic Acid)/Polyvinylpyrrolidone complex gel and its clinical effect on dental hemostasis. *Gels*, *8*(8), 462.
9. **Janarthanan, G., & Noh, I. (2021)**. Recent trends in metal ion based hydrogel biomaterials for tissue engineering and other biomedical applications. *Journal of Materials Science & Technology*, *63*, 35-53.
10. **Yang, K., Han, Q., Chen, B., Zheng, Y., Zhang, K., Li, Q., & Wang, J. (2018).** Antimicrobial hydrogels: promising materials for medical application. *International Journal of Nanomedicine*, 2217-2263.
11. **Yamazaki, T., Ushikoshi-Nakayama, R., Shakya, S., Omagari, D., Matsumoto, N., Nukuzuma, C., ... & Saito, I. (2021).** The effects of bathing in neutral bicarbonate ion water. *Scientific Reports*, *11*(1), 21789.

Efficacité des filtres céramiques composites dans l'élimination de l'arsenic d'une eau de forage

K. Barry[1,2], M. Seynou[2], G.L. Lecomte-Nana[1], M. Sawadogo[2], L. Zerbo[2], P. Blanchart[1], C. Peyratout[1]

1 Université de Limoges (Institut de Recherche sur les Céramique IRCER), France
2 Université Joseph KI-ZERBO, Burkina Faso

1. Introduction

Ces dernières décennies, les céramiques silicatées poreuses ont suscités un grand intérêt dans la filtration et la purification de l'eau à travers des systèmes économiques et à faible impact environnemental [1,2]. Les filtres céramiques silicatés de porosité importante, interconnectée et contrôlée peuvent être obtenus par coulage congélation [3] ou par utilisation d'un agent porogène [4]. Les céramiques poreuses peuvent être associées aux adsorbants afin d'améliorer leur capacité de rétention. Aujourd'hui les chercheurs s'orientent beaucoup plus vers l'utilisation des organiques notamment les résidus agricoles afin de respecter les mesures de protection environnementale. Dans le cas de notre étude, les coques d'arachide ont été utilisées comme agent porogène. L'objectif de cette étude est de fabriquer des filtres céramiques composites dotés d'une efficacité importante dans l'élimination de l'arsenic de l'eau de forage. La matière première argileuse nommée KOR et la poudre de coques d'arachide (PCA) sont originaires du Burkina Faso. Du charbon actif préparé à partir de PCA a été associé à la céramique poreuse élaborée pour constituer des filtres céramiques composites (FCC), afin d'améliorer leur capacité de rétention des contaminants. Ces filtres composites ont été appliqués dans le traitement des eaux pour l'élimination de l'arsenic d'une eau de forage.

2. Préparation des matières premières et méthodes expérimentales

2.1. Matières premières et formulation

La matière première argileuses KOR broyée à 200 µm a été mélangée avec de la poudre de coques d'arachide (PCA), à l'aide d'un granulateur tournant à une vitesse de 32 rpm, et pendant une durée de 15 minutes. Un premier mélange sec (Argile + PCA) est d'abord réalisé. Le mélange est ensuite humidifié à l'aide d'une pissette d'eau distillée en quantité contrôlée pendant que le plateau est en rotation. Le taux d'humidification varie entre 15 et 25% massique (par rapport à la masse sèche) pour l'ensemble des mélanges, et varie en fonction de la teneur en PCA. Les mélanges granulés sont par la suite conservés dans des sacs plastiques pendant au moins 24 h pour le murissement.

La mise en forme par pressage uniaxial des matériaux poreux a été réalisée dans une matrice cylindrique de diamètre 25 mm. Une masse de granules de 8 g est introduite dans la matrice cylindrique et compactées à 50 MPa. La charge appliquée est suffisamment importante pour obtenir une bonne résistance mécanique du matériau en cru. Les matériaux en cru sont gardés à température de la salle (~20 ℃) pendant 48 heures puis à 40 ℃ dans une chambre contrôlée pendant 72 heures, et enfin étuvés à 100 ℃ pendant 24 heures. Les matériaux secs sont ensuite cuits à une température de 900 ou 1100 ℃. Le cycle thermique de cuisson est le suivant : (i) un premier palier à 400 ℃ pendant 1 h avec une rampe de température de 1 ℃.mn^{-1} dans le but de faciliter la décomposition du PCA ; (ii) un deuxième palier à 900 ou 1100 ℃ pendant 1 heure avec une rampe de 3 ℃.mn^{-1}. La **figure 1** décrit le cycle thermique de frittage.

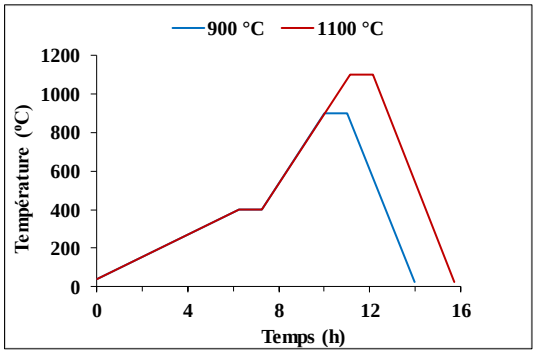


Figure 1: cycles thermiques utilisés pour la cuisson des matériaux compactés

2.2. Méthodes expérimentales

L'arsenic a été dosé par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Un échantillon liquide est introduit par aspiration sous forme d'aérosol dans une flamme. Lors de la traversée de la flamme, les atomes à l'état fondamental vont absorber le rayonnement spécifique émis par une source lumineuse. La mesure de cette absorption (rapport des intensités incidentes et transmises) est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet donc de déterminer la concentration de l'élément dans la solution par rapport à une gamme de calibrage. L'intensité de la lumière absorbée est liée à la concentration de l'absorbât par la loi de Beer-Lambert (équation 1) :

$$A = \log (Io/I) = \varepsilon.l.c \quad (1)$$

Avec :

A, l'absorbance ; I (cm^{-1}), l'intensité de la radiation transmise ; I_0 (cm^{-1}), l'intensité de la radiation incidente ; ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), le coefficient d'extinction molaire ; l (cm), l'épaisseur de la substance absorbante ; c ($mol.L^{-1}$), la concentration de l'élément à doser. L'appareil utilisé pour doser l'arsenic est de type PERKIN ELMER AAS pinacle 900T

3. Resultats et discussion

3.1. Analyse minéralogique

La figure 2 présente les diffractogramme des matériaux frittés aux températures de 900 °C et 1100 °C. Ces resultats montrent que les matériaux cuits à 1100 °C sont essentiellement formés de mullite de cristobalite et de quartz résiduel, alors que ceux obtenus à 900 °C sont principalement constitués de phase amorphe.

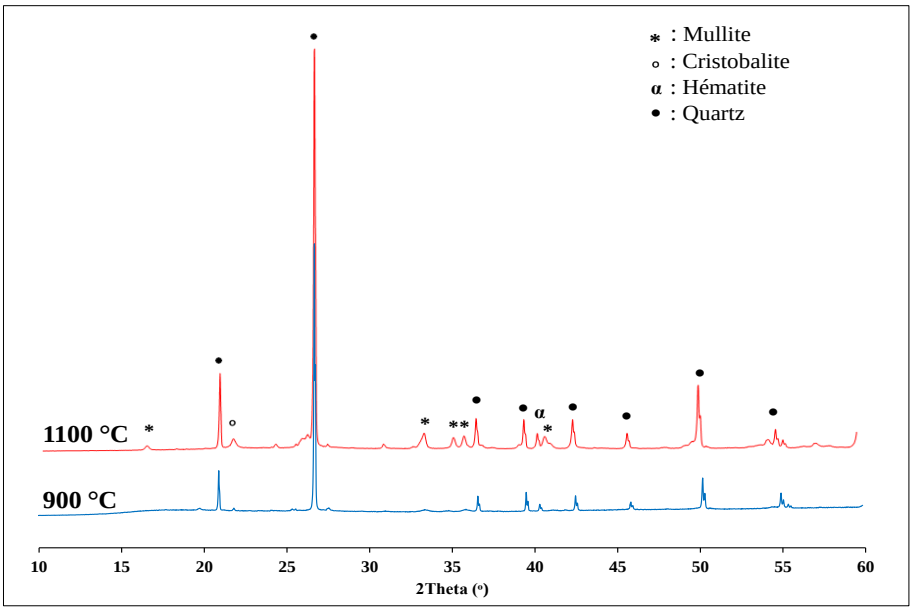


Figure 2. Diffractogrammes des matériaux céramiques cuits à 900 °C et 1100 °C

3.2. Perméabilité des filtres composites

La **figure 3** présente l'évolution de la perméabilité des filtres composites en fonction du temps. On remarque les filtres FKOR11 (filtre céramique cuite à 1100 °C + CA) présentent une perméabilité plus importante que celle des filtres FKOR9 (filtre céramique cuite à 900 °C + CA).

3.3. Taux d'abattement et concentration limite

La figure 4 présente l'évolution du d'abattement (**figure 4.a**) ainsi que l'évolution de la concentration du filtrat (**figure 4.b**) en fonction du temps. Le filtre FKOR25.11 présente un taux d'abattement de 95% qui reste linéaire le long des 25 minutes dont ont duré les essais de filtration. Cependant FKOR25.9 présente un taux d'abattement relativement faible qui diminue au fil du temps. Avec un taux d'abattement de 24%, la concentration reste au-dessus de la concentration limite recommandée par la norme OMS (**figure 4.b**) [5].

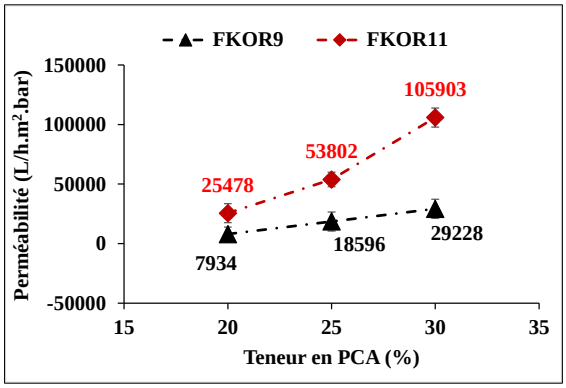


Figure 3. (a) Débit moyen et (b) perméabilité en fonction de la teneur en PCA

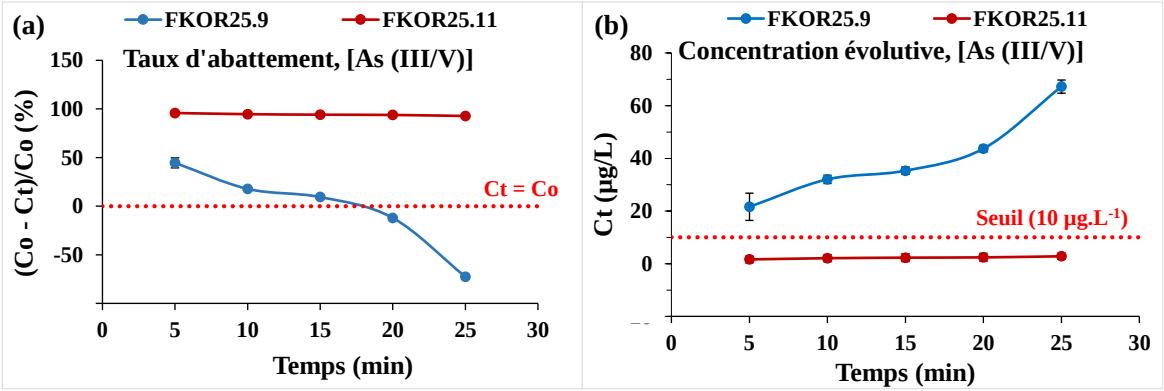


Figure 4. (a)Taux d'abattement et (b) concentration du filtrat en arsenic en fonction du temps.

4. Conclusion

L'objectif de cette étude est de fabriquer des filtres céramiques composites dotés d'une efficacité importante dans l'élimination de l'arsenic de l'eau de forage. Les resultats du taux d'abattement et la concentration du filtrat montrent que les filtres composite FKOR25.11 peuvent utiliser pour éliminer l'arsenic avec une efficacité très appréciable

Référence bibliographique

(1) Zouaoui, H.; Lecomte-Nana, G. L.; Krichen, M.; Bouaziz, J. Structure, Microstructure and Mechanical Features of Ceramic Products of Clay and Non-Plastic Clay Mixtures from Tunisia. *Applied Clay Science* **2017**, *135*, 112–118.

(2) Ben Hamden, M.; Lecomte-Nana, G.; Bouaziz, J. Design and Characterization of a Cost-Effective Cermet Membrane : Implementation in Paper Mill Wastewater Treatment. *Desalination and Water Treatment* **2019**, *147*, 73–82.

(3) K. Barry; G.L. Lecomte-Nana; M. Seynou; M. Faucher; P. Blanchart. Comparative Properties of Porous Phyllosilicate-Based Ceramics Shaped by Freeze-Tape Casting. *Ceramics* **2022**, *5* (1), 75–96. https://doi.org/10.3390/ceramics5010007.

(4) U.E Ekpunobi, S.U Agbo, V.I.T Ajiwea,. Evaluation of the Mixtures of Clay, Diatomite and Sawdust for Production of Ceramic Pot Filters for Water Treatment Interventions Using Locally Sourced Materials. *J. of J. Env. Chem. Eng.* **2019**, *7* (1), 1–9.

(5) Y. Hailua, E. Tilahuna, A. Brhanea, H. Reskya, O. Sahu. Ion Exchanges Process for Calcium, Magnesium and Total Hardness from Ground Water with Natural Zeolite. *Groundwater for Sustainable Development* **2019**, *8*, 457–467.

Influence de la poudre de coques d'arachide sur la microstructure, les propriétés thermiques et hydriques des blocs de terre comprimée (BTC)

Nassio Sory[a]*, Youssouf Sawadogo[a], Moussa Ouedraogo[a], Halidou Bamogo[a,b], Issiaka Sanou[a,b], Mohamed Seynou[a]

[a]*Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Matériaux, équipe de physico-chimie et de Technologie des matériaux UFR/SEA, Université Joseph Ki-Zerbo 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*
[b]*Unité de Formation et de Recherche en Sciences et Techniques (UFR/ST), Université Nazi BONI, B.P. 1091 Bobo 01, Burkina Faso.*

Résumé : L'utilisation de la matière végétale (coque d'arachide) comme stabilisant a pour but d'améliorer les propriétés hydriques et thermiques des BTC. Pour se faire, une argile de Kongoussi (Burkina Faso) moyennement plastique constituée de kaolinite (40%), muscovite (8%), quartz (34%) et goethite (10%) a été mélangé avec les coques d'arachide à des teneurs en masse allant de 10 à 40% avec un pas de 5%. La minéralogie des coques d'arachide ainsi que les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des BTC ont été évaluées. Il ressort de cette étude que les coques d'arachide sont composées essentiellement de cellulose de type I associée de l'hémicellulose et de la lignine. L'incorporation de 15 à 25% de coque d'arachide a permis une bonne adhérence entre les coques d'arachide et la matrice argileuse. Par ailleurs, les éprouvettes contenant 15 et 25% de coques d'arachide présentaient de bonnes propriétés physiques, mécaniques et thermiques. Au regard de l'amélioration de ces propriétés, ces BTC peuvent être utilisées pour la construction des habitats.
Mots clés : Argile, coque d'arachides, BTC, Propriétés hydriques, mécaniques et thermiques.

Influence of peanut shell powder on the microstructure, thermal and water properties of compressed earth blocks (CEB)

Abstract: The use of plant material (peanut shell) as a stabiliser is intended to improve the water and thermal properties of BTC. To do this, a moderately plastic Kongoussi clay (Burkina Faso) consisting of kaolinite (40%), muscovite (8%), quartz (34%) and goethite (10%) was mixed with peanut shells at mass contents ranging from 20 to 35% with a step of 5%. The mineralogy of peanut shells as well as the physical, mechanical and thermal properties of BTC were evaluated. It appears from this study that peanut shells is composed mainly of type I cellulose associated with hemicellulose and lignin. Incorporation of 15 and 25% peanut shells allowed a good adhesion between of peanut shells and the clay matrix. In addition, the test bricks containing 15 and 25% peanut shells had good physical, mechanical and thermal properties. With regard to improving these properties, these BTCs can be used for habitat construction.
Key words: Clay, peanut shells, BTC, water, mechanicals and thermals properties.

1. Introduction

Au Burkina Faso, la majorité de la population n'a pas accès à l'habitat durable. Le prix de la construction utilisant les matériaux de construction dits modernes, tels que le ciment, l'acier, est exorbitant. Le pays ne dispose pas des ressources nécessaires pour produire ces matériaux à des prix compétitifs les rendant inaccessibles à un grand nombre de populations. L'importation de matières premières et le manque de sources d'énergie sont les principales causes de l'augmentation perpétuelle du prix de ces matériaux industriels.

Cela fait que la majorité de la population construit sa construction en utilisant des briques de terre. La terre est un matériau noble, disponible localement en abondance, jetable et recyclable [1-3]. Ses propriétés hygroscopiques et thermiques et sa facilité d'utilisation sont d'autres avantages liés à la terre [4-5]. La terre est un matériau écologique car elle nécessite moins d'énergie pour sa production et émet moins de CO_2. La durée de vie de la construction en terre est de plus de 100 ans [6]. Toutes ces qualités de la terre montrent qu'il s'agit d'un matériau qui prend en compte les aspects socio-économiques et environnementaux du cadre bâti. C'est donc un matériau commode pour la construction de bâtiments sous un climat aride et chaud comme au Burkina Faso.

Malgré les nombreux avantages de la terre, la construction en adobes, briques de terre moulées, présente une faible durabilité liée à leur faible résistance aux dégâts mécaniques et aux dégâts des eaux [7]. Ces problèmes sont liés à la mauvaise cohésion de la matrice argileuse et à l'apparition d'un grand nombre de pores et éventuellement de fissures lors de la fabrication des briques en terre crue. Pour pallier ces problèmes, de nombreuses méthodes de stabilisation des briques de terre ont été proposées pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques et notamment la résistance à l'eau et le confort thermique. Le bloc de terre comprimée (BTC) est le produit le plus courant obtenu par stabilisation mécanique (compactage) des briques de terre.

Le BTC est une évolution moderne des blocs de terre moulés, plus communément appelés blocs d'adobe [8]. En effet, le compactage peut permettre d'obtenir un matériau à hautes caractéristiques mécaniques. Cependant, ce matériau reste sensible à l'eau. De nombreux chercheurs ont proposé l'utilisation de liants inorganiques (minéraux) tels que le ciment et/ou la chaux pour améliorer (stabiliser) les performances du BTC. Ces liants industriels améliorent les propriétés physiques, mécaniques et de résistance à l'eau du BTC ; mais limite les possibilités de recyclage des matériaux de la terre et augmente son impact environnemental. Alternativement, d'autres études ont rapporté que les liants géo-sourcés et les liants provenant de sources de sous-produits (déchets) améliorent les performances des BTC ; ce qui limite à la fois leur impact sur l'environnement et la consommation des ressources naturelles [7,9 - 11]

De plus, les fibres végétales organiques ont été proposées par de nombreux chercheurs, ces dernières années, pour remplacer les liants inorganiques dans la stabilisation du BTC. Le BTC a été stabilisé avec de la fibre de palmier dattier [12], de la fibre de bananier [13], des copeaux de bois [14], de la fibre d'alfa et de la fibre d'hibiscus cannabinus [15, 16]. Pour de nombreux cas d'études, la matière végétale a été utilisée sous forme de fibre avec une teneur comprise entre 1 et 10 % en masse. La matière végétale était rarement utilisée en pourcentage dépassant 10% en masse. La stabilisation du BTC à l'aide de fibres végétales apporte un gain d'économie d'énergie significatif par rapport aux liants inorganiques et réduit la conductivité thermique du BTC bio-sourcés. Cela peut améliorer le confort thermique des constructions et contribue à la réduction de la production de gaz à effet de serre. De nombreuses études sur les BTC ont montré que l'incorporation de fibres végétales réduit la propagation des fissures, améliore sa durabilité et sa résistance à la traction, ou du moins diminue la conductivité thermique des matériaux composites. De plus, certains résultats contradictoires ont été rapportés sur l'augmentation des propriétés mécaniques avec l'utilisation de fibres naturelles. Rigassi et al [17] ont déclaré que les fibres végétales sont incompatibles avec la méthode de compactage du BTC, car elles rendent le mélange trop élastique.
L'objectif de ce travail est de valoriser deux matières premières naturelles locales à savoir la terre et la coque d'arachide dans la production de BTC avec une faible conductivité thermique, une meilleure résistance à l'eau et une meilleure résistance mécanique. La nouveauté scientifique de ce travail est de mettre en évidence l'utilisation de la poudre de coques d'arachide à un taux élevé dans l'élaboration de matériaux bio-sourcés pour la construction. Les différents résultats permettront une avancée significative dans la disponibilité de matériaux de construction durables à faible impact environnemental et accessibles par la population rurale du Burkina.

2. Matériels et méthodes expérimentales

2.1. Matières premières

La matière première argileuse utilisée dans cette étude référencée BAM, a été prélevée sur le site argileux de Kongoussi dans le centre-nord du Burkina Faso aux coordonnées géographiques 13°18' latitude Nord et 1°30' longitude Ouest. Ce site est fortement exploité par la population pour la poterie et la confection de matériaux de construction (briques, revêtements des toits ou des murs). Le volume de la terre argileuse était important par rapport à la taille de la surface qu'il recouvrait.
Les déchets agricoles faisant l'objet de ce travail sont les coques d'arachide. C'est un sous-produit d'une plante légumineuse appelée arachide dont le nom botanique est Arachis Hypogaea L. L'arachide appartient à la sous-famille des Papilionacées de la famille des Fabacées. Plante fleurie d'une hauteur d'environ 20 à 90 cm, l'arachide est cultivée dans les régions chaudes en raison de sa résistance à la chaleur et à la sécheresse. L'arachide est cultivée principalement pour ses graines et son huile. C'est la sixième plus grande source de production d'huile dans le monde (FAO 2003). Les coques d'arachides sont généralement abandonnées dans les champs de culture sans problème de récupération très important. La production d'arachides en Afrique est importante selon les données de FAOSTAT (**tableau 1**) pour cinq pays. Les coques brutes ont été broyées et tamisées à 210 µm avant d'être utilisées dans la formulation. Pour la suite la coque d'arachide est référencée CAr.

Tableau 1. *:* Production annuelle d'arachide (FAOSTAT 2020)

Année	Burkina Faso	Ghana	Mali	Sénégal	Tchad
2015	365 887	417 199	421 924	1 050 042	720 138
2016	519 345	425 825	374 318	719 000	871 249
2017	334 328	433 772	301 207	915 000	870 094
2018	329 783	521 032	312 264	846 021	893 940

2.2. Méthodes expérimentales

2.2.1. Caractérisation des matières premières

La distribution granulométrique de l'argile BAM a été réalisée à l'aide de deux méthodes. La fraction la plus grossière (>80µm) a été analysée par tamisage humide et la fraction la plus fine (<80µm) par les méthodes de sédimentation selon les normes NF P 94-056 [14] et NF P 94-057 [15].
La composition chimique de l'argile BAM a été déterminée par fluorescence des rayons X. La perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon jusqu'à une température de 1000°C. Les phases cristallines de l'argile et des coques d'arachide ont été identifiées à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une lampe monochromatique à anticathode de cobalt et utilisant la raie Kα (λ = 1,789 Å).
Les spectres infrarouges de l'échantillon BAM et des coques d'arachide ont été réalisés avec un spectromètre de type PERKIN ELMER FT-IR BX fonctionnant dans la gamme de 4000 à 500 cm^{-1}.
Le couplage des résultats de la diffraction des rayons X et ceux de l'analyse chimique élémentaire nous a permis d'évaluer la composition semi-quantitative des phases minérales contenues dans l'échantillon en utilisant la relation (1) [2] ci-dessous :

$$T(a) = \sum M_i P_i(a) \qquad (1)$$

Avec : T(a) pourcentage en oxyde constitutif de l'élément « a » ;
M_i pourcentage en minérale « i » et

P_i(a) pourcentage d'oxyde de « a » dans « i »

2.2.2. Formulation et caractérisation des BTC

Les deux matières premières ont été broyées jusqu'à une granulométrie inférieure à 210 µm. Différents mélanges (B0, B10, B15, B20, B25, B30, B40) entre BAM et la poudre de CAr ont été réalisés avec des teneurs en poudre de CAr variant entre 0 et 40 % en masse selon le **tableau 2**. Une quantité variable d'eau est ajoutée jusqu'à obtenir une solution légèrement humide. Le mélange obtenu a été stocké dans un sac plastique hermétiquement fermé à température ambiante contrôlée (25°C) pendant 48 h pour permettre le murissement. Le mélange humidifié à masse constante a été introduit dans un moule cylindrique (160 mm x 50 mm) ou prismatique (40 mm x 40 mm x 160 mm) et pressé à l'aide de la presse mécanique uniaxiale PRUFSYSTEME DigiMess M-10. La pression de compactage est de 10 MPa. Les blocs de terre comprimée ont été démoulés sur place puis séchés à l'ombre pendant 21 jours à température ambiante (30 ± 7°C avec une humidité moyenne de 45 ± 5 %) pour éviter l'apparition de fissures. La **figure 1** montre les BTC formulés après séchage à 21 jours.

Tableau 2. Proportion de poudre de CAr et d'argile pour l'élaboration des BTC

Référence	B0	B10	B15	B20	B25	B30	B40
Argile(% en masse)	100	90	85	80	75	70	60
Poudre de CAr (% en masse)	0	10	15	20	25	30	40
Teneur d'eau du mélange (% en masse)	19	21	23	25	26,5	28,5	30,5



Figure 1 : Image photo des BTC après 21 jours

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) du faciès de fracture des BTC ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEOL 6380 LV équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Des observations directes ont été faites au MEB en mode sous-vide (pas de métallisation nécessaire, avec une pression de 60 Pa dans la chambre SEM). Les analyses quantitatives élémentaires ont été réalisées par la technique de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant un détecteur Brüker X Flash 6/30.

Les résistances à la compression des BTC ont été étudiées. Les différents essais ont été réalisés selon les normes NF P18 – 406 à l'aide d'une presse hydraulique équipée d'un capteur de force de 10 kN à une vitesse de déplacement contrôlée de 0,2 kN/s.

Les paramètres hydriques qui ont été effectués étaient l'absorption d'eau et le test d'érosion à la pluie. L'absorption d'eau par capillarité des BTC a été évaluée selon les normes NF EN 1015-18 [17]. Le coefficient d'absorption d'eau (Cb) a été calculé à l'aide de la **relation 2**.

$$C_b = \frac{100(P_1 - P_0)}{S\sqrt{t}} \quad \left[\frac{g}{cm^2.min^{\frac{1}{2}}}\right] \qquad \text{(Relation 2)}$$

P_1 (g) est la masse du BTC après immersion dans l'eau, P_0 (g) la masse du BTC avant immersion dans l'eau, S (cm^2) la surface immergée du BTC et t(min) le temps d'immersion.

La résistance du BTC à la pluie a été évaluée par le test de pulvérisation. Pour ensuite, le BTC séché à 105 °C a été incliné à 30° par rapport à la verticale et de l'eau a été pulvérisée sur la surface en fines gouttelettes pendant 10 min sous une pression de 2 bars. Le BTC après le test a été séché à 105°C pendant 24 heures et la différence entre la masse avant et après le test indique la résistance du BTC à l'érosion par la pluie **[18].**

La conductivité thermique des BTC a été mesurée à l'aide d'une sonde TR-1 (diamètre 2,4 mm, longueur 10 cm, plage de travail 0,1 – 4 $W.m^{-1}.K^{-1}$ connectée à un analyseur de propriétés KD2 Thermal Pro. La sonde a été introduite dans un trou pratiqué au centre de l'éprouvette afin qu'elle ne soit pas en contact avec l'air. Les mesures ont été faites à environ 32°C.

La masse volumique apparente du BTC a été obtenue par pesée hydrostatique selon les normes NF P 94-053. La porosité fermée du BTC a été déduite des résultats de densité en utilisant la **relation 3**.

$$\eta = \left(1 - \frac{d_s}{d_g}\right) * 100 \qquad \textbf{(Relation 3)}$$

Où η est la porosité fermée, ds la densité du BTC, et dg la densité de grains (mélange d'argile et de poudre de CAr) calculée selon la **relation 4**.

$$\frac{1}{d_g} = \frac{\%\ Argile}{d_{Argile}} + \frac{\%\ Poudre\ de\ CAr}{d_{Poudre\ de\ CAr}} \qquad \textbf{(Relation 4)}$$

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques des matières premières

Le diffractogramme aux rayons X de l'argile BAM (**Figure.2**) montre qu'elle est constituée de quartz (SiO_2), de kaolinite ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$), de goethite (α-FeO (OH)) et de muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$). Les courbes d'analyse thermique (**Figure.3**) montrent un pic endothermique autour de 95 °C associé à une perte de masse de 2,6 % correspondant au départ de l'eau hygroscopique de l'argile. Le pic endothermique à 394 °C associé à une perte de masse de 1,95 % indique la déshydroxylation de la goethite en hématite. Le pic endothermique autour de 510 °C avec une perte de masse de 4,49 % montre la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Le petit pic à 574 °C correspond à la transformation du quartz α en quartz β. Le seul pic exothermique à 934 °C correspond à la réorganisation de la métakaolinite en phase spinelle ou mullite.

Les principaux oxydes de l'argile BAM (**tableau 3**) sont SiO_2 (56,60 %), Al_2O_3 (18,69 %), Fe_2O_3 (9,26 %) et K_2O (0,95 %). L'évaluation semi-quantitative (**tableau 4**) indique que l'argile BAM contient du quartz (34% en masse) et de la kaolinite (40% en masse) comme principales phases cristallines avec une teneur significative en goethite (10% en masse) et muscovite (8% en masse).

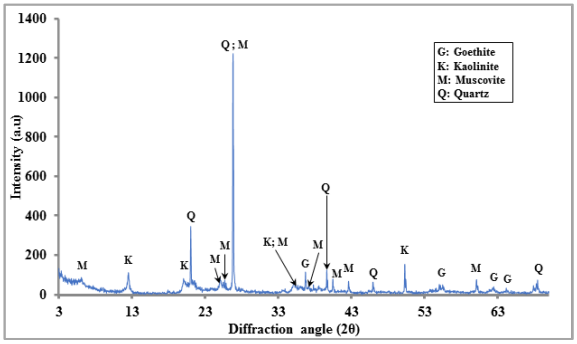


Figure 2 : Diffractogramme aux rayons de BAM

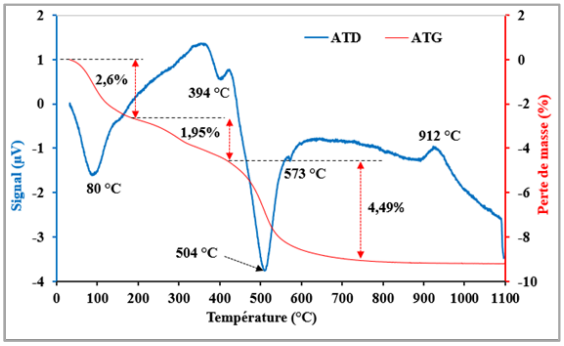


Figure. 3: Thermogrammes ATD et ATG de BAM

Tableau 1: Composition chimique de BAM

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	PF	Total
% massique	56,60	18,69	9,26	0,08	0,65	0,44	0,21	0,95	1,32	12,29	100,48

PF = perte au feu à 1000 °C

Tableau III. 2: Bilan minéralogique.

Minéral	Kaolinite	Muscovite	Goethite	Quartz	Balance	Total
% massique	40	8	10	34	8	92

La distribution granulométrique (**Figure. 4**) montre que BAM est composé de 2 % en masse de sable grossier, 16 % en masse de sable fin, 32 % en masse de limon (2-20 µm) et 50 % en masse d'argile. (<2µm). La quantité d'argile est en dehors des limites supérieures des spécifications granulaires proposées par la norme NF XP 13-901 sur le BTC [24]. Cependant, ces courbes de référence sont des données indicatives pour BTC et l'argile que nous avons utilisée dans cette étude est utilisée par la population locale pour la fabrication d'adobes. Il existe en effet d'autres recommandations sur la granularité des sols dans la littérature qui ne font pas toujours consensus (**Jiménez Delgado et Guerrero, 2007**). Par exemple, Hallal et al. (**2018**) ont trouvé un sol naturel contenant 73 % de fines stabilisées avec du ciment pour donner une résistance satisfaisante.

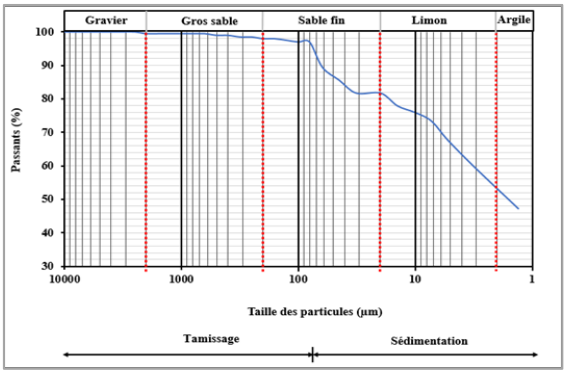


Figure 4: Courbe granulométrique de BAM.

Les limites d'Atterberg : limite de liquidité, limite de plasticité et indice de plasticité sont respectivement W_L = 45 %, W_P = 23 % et Ip = 22 %. L'indice de plasticité et la valeur du bleu de méthylène (4,44 g/100 g) montrent que BAM est une argile limoneuse de plasticité moyenne. Selon les critères de CRATerre-EAG [24], l'indice de plasticité et la limite de liquidité montrent que BAM est adapté à la production de BTC.
Les spectres infrarouges (IR) de la poudre de CAr sont rapportés sur la **figure 5**. L'étirement de la liaison O-H et de la liaison C-H respectivement autour de 3345 et 2922 cm^{-1} a été attribué à la cellulose [25] [26]. L'étirement de la liaison C=O à 1603 cm^{-1} était lié au groupe acétyle dans les hémicelluloses ou à l'ester et à l'acide carboxylique dans les hémicelluloses, la lignine ou la pectine. Les étirements C-O à 1165 et 1029 cm^{-1} ont été attribués au groupe aryle de la lignine [27-29]. L'IR des coques d'arachides usagées semble être similaire aux spectres précédents obtenus avec des coques d'arachides d'une autre zone du Burkina Faso [30].

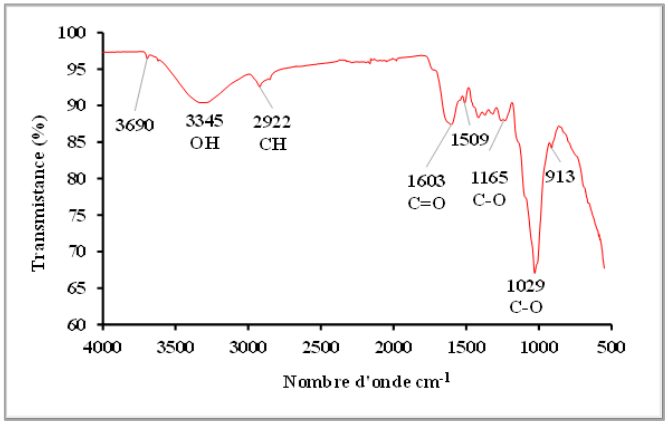


Figure 5 : Spectre infrarouge de coques d'arachide

Le diffractogramme de la poudre de CAr (**Figure 6**) montre le pic principal à 2θ =26,58°, qui correspond à d_{002} de la cellulose de type I, montrant que la cellulose de type I est la phase cristalline principale dans la poudre de CAr. La présence d'un pic à 12,30° ; 23° ; 26,58° ; 34,84° ; 40,40° et 50°2θ corroborent le fait que la cellulose de type I est la phase cristalline recherchée dans les coques d'arachide. Les pics à 2θ= 21° et 23° respectivement pour un plan ($1\bar{1}$ 0) et (110) sont très distincts et montrent que la cellulose d'arachide a une cristallinité élevée [31]. L'indice de cristallinité de la cellulose est estimé dans **l'équation 5**, à partir de la formule empirique de Segal [32]. Où, I_{002} l'intensité du pic de diffraction à 2θ = 25,8° et I_{am} l'intensité du pic de diffraction à 2θ = 18,68° [33].

$$I_C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \qquad \textbf{(Equation 5)}$$

L'indice déterminé de 70 % est très élevé et indique que la cellulose est très ordonnée, ce qui justifie la meilleure qualité du diagramme de diffraction des rayons X. Ce résultat est différent de l'indice trouvé avec la coque d'arachide dans l'étude précédente de Bobet et al.[30] , et cette valeur était de 28,47 %. La différence peut s'expliquer par la différence entre la variété dans la culture des arachides dans les deux zones.

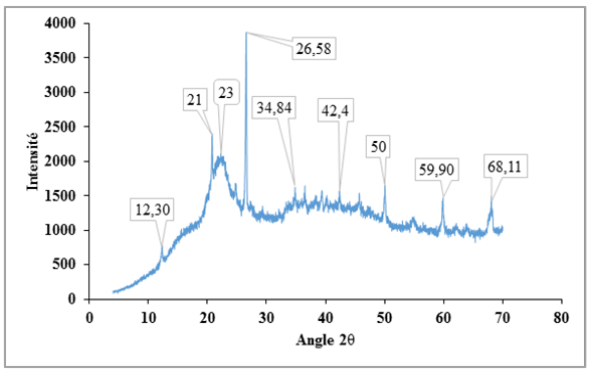


Figure 6 : Diffractogramme des rayons X des coques d'arachide

3.2. Microstructure des BTC
L'image MEB de la surface fracturée des BTC, après le test de compression, est donnée en **Figure.7-a**. La référence B0, sans PSP, montre un matériau homogène et dense. Cependant, des micro-fissures sont observées soit dues au départ d'eau, soit à l'effort appliqué lors de l'essai de compression. Le B15 est également homogène avec quelques microfibres trempées dans la matrice du sol. Avec 25% en masse de poudre de CAr, le matériau (B25) devient

hétérogène avec des microfibres bien adhérentes à la matrice du sol. Avec 35% en masse de poudre de CAr, le matériau obtenu (B35) est très hétérogène avec un empilement de microfibres par emplacement.
L'image SEM (**Figure. 7-b**) du BTC contenant 30% en masse de poudre de CAr au grossissement x100 montre une meilleure adhésion entre la matrice du sol et la microfibre de poudre de CAr. Cependant comme le montre le matériau B35, le matériau B30 obtenu présente un aspect moins dense. L'analyse chimique élémentaire pour deux zones de la surface fracturée de B30 n'a pas présenté de différence significative. Les principaux éléments sont Si, Al et Fe. La présence d'élément sulfurique S à teneur relativement élevée dans la zone référencée '53' par rapport à la zone '52' est intéressante. L'élément S apporté par les coques d'arachide peut participer à la formation de liaisons entre molécules qui peuvent améliorer les propriétés mécaniques du BTC [34]

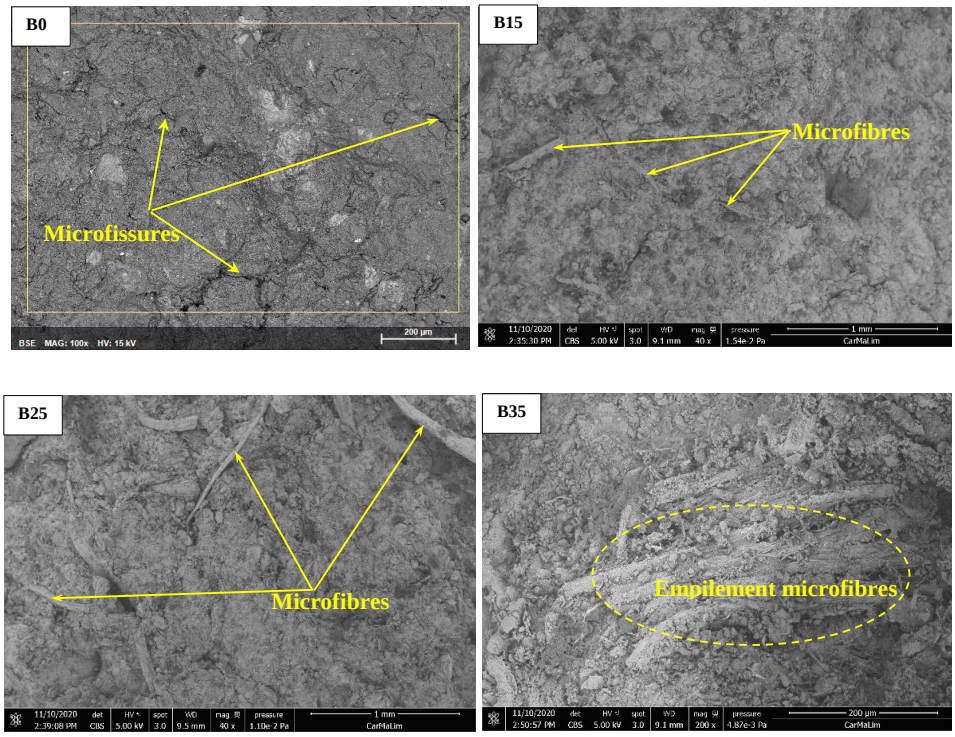


Figure 7-a. Images MEB des faciès de BTC: B0, B15, B25, B35.

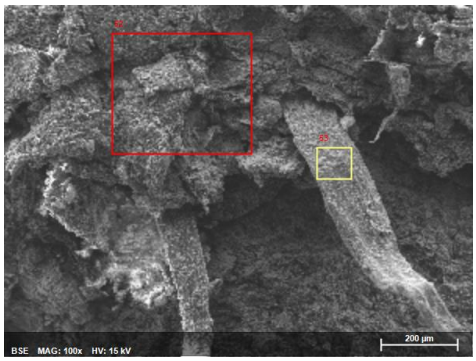


Figure 7-b. Image MEB du B30.

Zone	Si	Al	Fe	K	Ti	Ca	Mg	S	Na	O
52	19,94	10,39	3,01	1,47	0,45	0,59	0,51	0,12	0,28	63,23
53	17,64	11,74	3,43	1,81	0,76	0,99	0,31	0,29	0,55	62,48

3.3. Propriétés physiques des BTC

La porosité ouverte et la densité apparente du BTC (**Figure. 8**) variaient dans des sens opposés comme prévu. Selon Sore et al [8], plus un échantillon est poreux, plus sa densité est faible et inversement. La densité du BTC a varié de 2010 à 1240 kg/m^3 avec une teneur en poudre de CAr passant de 0 à 40 %. Lorsque la teneur en poudre de CAr augmente, la densité en BTC diminue. La substitution de la terre crue (densité 2570 kg/m^3) par les coques d'arachide (densité 1400 kg/m^3), moins denses, justifie la réduction de densité. Communément, la densité du BTC variait entre 1500 et 2000 kg/m^3 [35]. Au-delà de 20 en masse de poudre de CAr, la densité du BTC était légèrement

inférieure aux valeurs courantes. Il convient de noter que l'utilisation de 20% en masse de poudre réduit significativement la densité du BTC à 23 %. Une réduction similaire (environ 25 %) a été rapportée par Khoudja et al [36] lors de la stabilisation de l'adobe avec 10 % de déchets de palmier dattier. Sore et al [8] ont stabilisé le BTC à l'aide de ciment et de géopolymère et ont trouvé une densité comprise entre 1600 et 1900 kg/m^3. Mansour et al [37] ont obtenu un BTC caractérisé par une densité variant entre 1320 et 2190 kg/m^3 lorsque la pression de compactage variait de 0,39 à 3,16MPa. La densité du BTC selon des études antérieures dépend de la pression appliquée pour le compactage, de la nature du sol et de la nature de l'additif. L'utilisation de coques d'arachide sous forme de poudre et à un pourcentage relativement élevé explique les faibles valeurs de densité obtenues par rapport à celles trouvées dans la littérature.

La porosité ouverte du BTC augmente avec l'augmentation de la teneur en poudre de CAr et varie de 25,40 à 54,07 %. Quant à la densité, les valeurs de porosité du BTC corroborent celles rapportées dans l'étude précédente, pour une teneur en poudre de CAr inférieure ou égale à 20 %. Lawane et al [38], dans leur étude sur les propriétés mécaniques et physiques des blocs de mâchefers comprimés stabilisés avec inclusion de sols latéritiques, ont obtenu un BTC caractérisé par une porosité comprise entre 33 et 40 %. Sore et al [9] ont rapporté une porosité de 37,63 % pour le CEB stabilisé avec 15 % de géopolymère. L'augmentation de la porosité est attribuable à la porosité intrinsèque de la poudre de CAr et à son effet entraîneur d'air lors de la formulation qui contribue à augmenter le nombre de pores ouverts accessibles à l'eau. Selon Ouattara et al [39], la stabilisation du BTC avec 10% en masse de sciure de bois crée des pores plus interconnectés qui facilitent l'écoulement de l'eau. Avec 20% en masse de poudre de CAr, la porosité du BTC augmente d'environ 67% et pour 35% en poudre de CAr, la porosité du B-CEB est légèrement supérieure au double de celle de la référence.

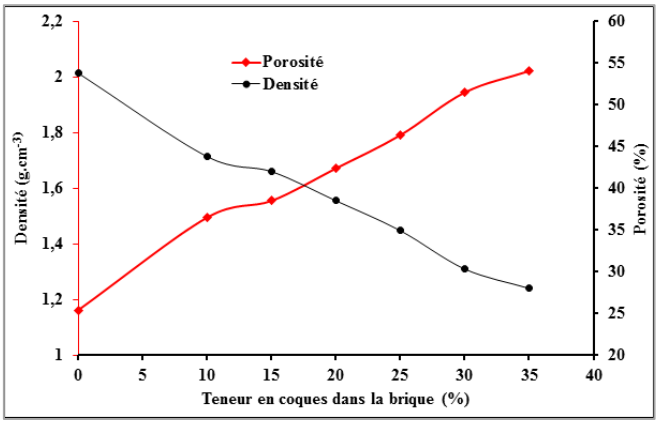


Figure 8: Evolution de la porosité fermée des BTC en fonction de la teneur des coques d'arachide

3.4. Propriétés mécaniques des BTC

Les courbes charge-déformation des différentes briques ont été enregistrées (**Figure.9**) pour évaluer l'influence de la poudre de coques d'arachide sur le comportement de la brique lors de l'essai de compression. Les courbes ont montré que la poudre de CAr influençait le comportement du BTC avant et après la défaillance. Le déplacement des courbes charge-déformation avec l'ajout de poudre de CAr indique que le comportement mécanique des briques est fortement influencé. Deux zones peuvent être observées sur les courbes avec l'ajout de poudre. La première zone correspond au comportement élastique du BTC et la deuxième zone correspond au comportement plastique du BTC. On constate que la rupture du BTC non adjuvé (sans poudre de coque d'arachide) est très rapide et brusque. En revanche, dans le cas des BTC avec de la poudre de coque d'arachide, il a été noté qu'une fois la charge de rupture atteinte, les échantillons se déformaient davantage. Cela peut être dû à la répartition des forces internes de la matrice du sol vers les poudres de coque d'arachide de renforcement. On note également que l'introduction de fibres dans le mélange diminue la fragilité du bloc, donc elles augmentent sa ductilité. Ceci s'explique par le fait que le BTC sans poudre de CAr présente une certaine fragilité car il présente une rupture brutale sans reprise juste après avoir atteint la contrainte maximale. Cette rupture survient après une propagation catastrophique de fissures issues de défauts (fig.7-a B0). Avec l'incorporation des coques d'arachides, on observe un premier pic de cassure correspondant à une cassure partielle de la matrice argileuse accompagné d'un deuxième pic correspondant à la cassure totale de la matrice argileuse. Ce phénomène est fortement accru avec une teneur élevée en coques d'arachide (10 à 30%) dans le BTC se manifestant par au moins un pic de rupture après celui de la matrice argileuse. Ainsi, en plus d'augmenter la résistance finale à la compression, les coques d'arachide confèrent au BTC une certaine ductilité qui lui permettra de tenir un peu après des chocs importants [40]. Avec l'augmentation de la poudre de CAr, le caractère rigidité du BTC se réduit pour donner un matériau ductile. Le caractère ductile du BTC permet d'avoir un gain de résistance résiduelle. La déformation ultime (0,92 - 8,49 mm) augmente avec l'augmentation de poudre de CAr et montre une augmentation des propriétés élastiques de BTC lorsque la teneur en poudre de CAr augmente (fig.9). Le BTC montre un déplacement important avant la rupture.

Les différents comportements corroborent le résultat de nombreux chercheurs tels que Khoudja et al [35], Omrani et al [41].

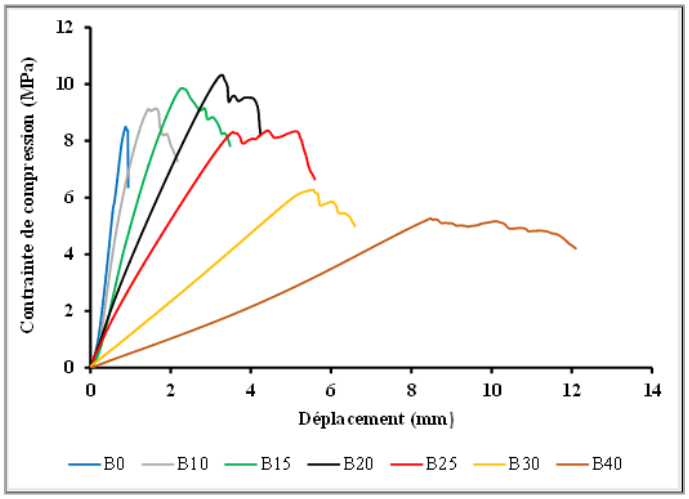


Figure 9 : Courbes de contrainte-déplacement en compression des BTC élaborés

3.5. Comportement hydrique des BTC

Le comportement hydrique des BTC est un aspect important de leur acceptabilité en construction. Le BTC peut subir une désagrégation plus ou moins sévère selon sa qualité sous l'effet de la pluie. L'impact de la pluie sur les BTC a été évalué par le test d'érosion dit "spray test". **La figure 10** présente la perte de masse des BTC après le test de pulvérisation. A l'exception du B10, tous les BTC amendés avec la poudre de CAr montrent une perte de masse plus faible que celle de la référence. Ce résultat est lié à la microstructure des BTC. Avec la plus faible teneur en poudre de CAr, la microstructure du BTC est homogène. A forte teneur en poudre de CAr, le matériau est hétérogène avec un fort réseau de coques d'arachide qui confère à la brique une résistance importante à l'érosion, compte tenu de ses propriétés collantes et des possibilités de formation de liaison par pont hydrogène entre les celluloses, les hémicelluloses, les polyphénols dans la poudre de CAr avec le sol minéral phases (kaolinite, muscovite) ou ions (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) [42]. La dispersion de la poudre dans toute la matrice de la brique constitue une barrière ou des supports réduisant la dégradation de la brique due à la présence de fines particules et de microfibres. L'image photo du BTC après essai de pulvérisation (**Figure 11**) a montré une meilleure contribution en poudre de CAr sur la résistance à l'eau du BTC élaboré.

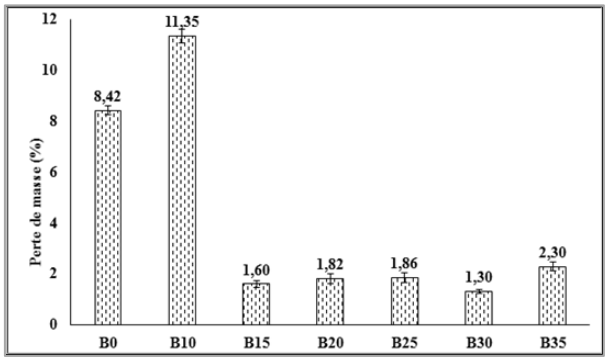


Figure 10: Perte de masse après le test d'érosion pluvieuse



Figure 11 : Image des BTC après érosion pluvieuse

Le coefficient d'absorption d'eau par capillarité (Cb) des BTC en fonction de la teneur en poudre de CAr est présenté dans le **tableau 5**. Le coefficient a varié entre 15,5 et 38,3 g/cm^2.min$^{1/2}$. Selon la norme NF– XP 13-901[24], les BTC B0 et B10 ont une très faible capillarité (Cb ≤ 20 g/cm^2.min$^{1/2}$), et les autres BTC ont une faible capillarité (Cb ≤ 40 g/cm^2.min$^{1/2}$). En général, le coefficient d'absorption capillaire augmente lorsque la teneur en poudre de CAr augmente dans la brique. L'augmentation du coefficient avec la teneur en poudre de CAr est due à l'augmentation de la teneur en cellulose d'une part et à l'augmentation des vides créés par les fibres d'autre part. La cellulose a un caractère hydrophile, ce qui induit une augmentation de l'absorption d'eau par capillarité suite à l'augmentation de la quantité de poudre de coques d'arachide. Aussi, l'augmentation de la porosité suite à l'ajout de la poudre de CAr est une autre cause de l'augmentation du coefficient d'absorption d'eau. Selon Limami et al [43], la teneur élevée en poudre de CAr dans la matrice du sol provoque plus de floculation, ce qui augmente l'espacement entre les couches dans la brique et augmente la porosité.
L'érosion se produit généralement à la surface des briques, mais peut se produire par infiltration d'eau à travers les fissures et les pores extérieurs. L'ajout de coques d'arachide est très bénéfique pour le BTC, améliorant sa résistance à l'érosion. Ils doivent cependant être utilisés dans la gamme de 15 à 30% en masse de terre.

Tableau 5. Coefficient d'absorption d'eau des BTC

BTC	B0	B10	B15	B20	B25	B30
C_b (g/cm^2.min$^{0.5}$)	15,5	19,5	27,8	22,8	22,7	38,3

Les cycles de mouillage-séchage ont été utilisés pour évaluer la durabilité des BTC face aux saisons des pluies. Les performances des BTC après les cycles de mouillage-séchage sont évaluées couramment par la résistance à la compression, la perte de masse et l'évolution de la dégradation des BTC.
Dans notre cas, nous n'avons pas pu mesurer leur résistance à la compression car l'ensemble des éprouvettes soumises à ce test se sont dégradées avant les 6 cycles de mouillage-séchage. Dès le premier cycle de mouillage-séchage (qui a duré 25 min) les éprouvettes contenant 15 et 20% de poudre de coques d'arachide se sont disloquées totalement. Ensuite au deuxième cycle c'est autour du témoin qui s'est détruit totalement. Après le troisième cycle le reste des éprouvettes à savoir celles contenant 10%, 25%, 30% et 35% se désagrègent partiellement mais ne peuvent pas être soumises au test de compression. **Houben** et **Guillaud** (1989) [44**]**,ont montré que le BTC stabilisé aux fibres végétales a une faible durabilité à l'eau due à l'absorption de l'eau par les fibres. Ce qui pourrait expliquer la désagrégation partielle des éprouvettes après 3 cycles de mouillage-séchage. Bien que l'ensemble des éprouvettes ne puisse pas subir le test de résistance à la compression, il montre une amélioration sensible de la tenue à l'eau de quelques BTC stabilisés (**figure 12**).



Figure 12: Aspect des éprouvettes après le troisième cycle de mouillage-séchage.

3.6. Comportement thermique des BTC

La **figure 13** montre l'influence des coques d'arachide sur la conductivité thermique des BTC. La conductivité thermique diminue (1,44 - 0,76 W/m.K) lorsque la quantité de poudre de coques d'arachides augmente (0 - 40 % en masse) dans le BTC. Ce phénomène de diminution de la conductivité thermique est dû à la propriété intégrale de la cellulose des coques d'arachide qui a un caractère isolant thermique. La substitution d'une partie d'argile par des coques d'arachides, moins denses, contribue à la diminution de la conductivité thermique. Cette diminution de la conductivité thermique est parfaitement corrélée avec l'augmentation de la porosité dans le BTC. La conduction thermique a été ralentie par la présence de vides remplis d'air à l'intérieur des échantillons et a par conséquent abaissé la conductivité thermique.
Un résultat similaire a été constaté par Khedari et al, [45] dans la stabilisation de blocs de terre comprimée renforcée de fibres de coco. Les valeurs de conductivité thermique sont inférieures à celles rapportées par Laibi et al (2,2 - 1,8 W/m.K) [5], sur les blocs de terre comprimée stabilisée par les fibres de kénaf du Bénin. Cette différence peut être liée à la force de compactage utilisée et à la nature ou à la taille ou au pourcentage des fibres

utilisé. De plus, les résultats de conductivité thermique obtenus dans cette étude sont supérieurs à ceux des adobes contenant des fibres obtenus par plusieurs chercheurs tels que Bobet et al [46] et Ouedraogo et al. [47]. Cela est dû au fait que les BTC sont moins poreux que les adobes, compte tenu de l'application de la pression de compactage qui augmente la densité apparente et augmente ainsi la conductivité thermique. Globalement, les valeurs de conductivité thermique sont dans la même fourchette que les valeurs rapportées dans la littérature sur les briques crues ou renforcées de fibres végétales [10]. L'utilisation de 20 % en masse de poudre de CAr réduit d'environ 38,1 % la conductivité thermique du BTC par rapport aux BTC de référence (0 % en poudre de CAr).

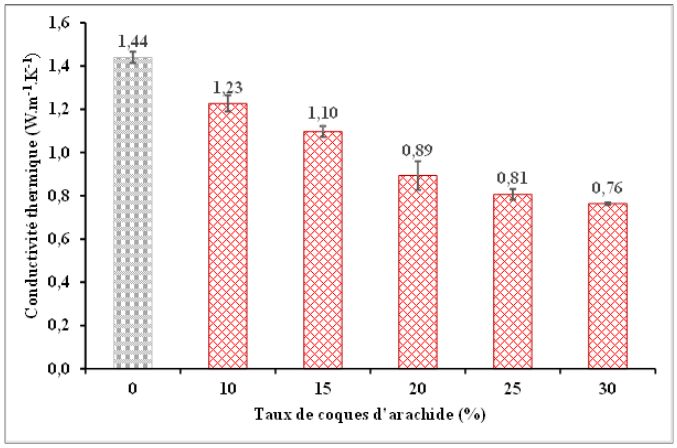


Figure 13: Conductivité thermique des BTC

4. Conclusion

Les blocs de terre comprimés confectionnés avec la matière première argileuse du site de Kongoussi référencée BAM ont été stabilisés avec les coques d'arachides broyées (10 à 40% en masse). Les ajouts de coques d'arachide n'ont pas conduit à la formation de nouvelles phases minéralogiques, mais ont contribué à améliorer certaines propriétés des blocs de terre comprimée comme la résistance mécanique, la résistance à l'eau et la conductivité thermique. La conclusion suivante peut notamment être tirée :

1. L'ajout de poudre de coques d'arachide augmente la porosité ouverte (25,40-57,07%) de la brique de terre comprimée et réduit considérablement sa densité (2,01- 1,24 g/cm3). Au-delà de 20 % de poudre de coques d'arachide les microfibres de poudre de coques d'arachide s'empilent et contribuent à augmenter la porosité en augmentant la quantité de vides dans les briques.
2. L'ajout de poudre de coques d'arachide (jusqu'à 20 %) à l'argile brute améliore la résistance à la compression des briques. Au-delà de ce pourcentage, la résistance diminue. Le comportement mécanique est lié à la microstructure de la matrice argileuse après ajout de la poudre de coques d'arachide. L'amélioration de la résistance résulte de l'effet de charge combiné des particules plus fines et de la bonne adhérence entre la microfibre et la matrice argileuse. La diminution de résistance (au-delà de 20% de poudre de CAr) est liée à l'empilement et à la répartition hétérogène des microfibres dans la matrice argileuse. L'utilisation de poudre de coques d'arachide améliore les propriétés de ductilité de la brique de terre comprimée.
3. La résistance à l'eau des briques est améliorée par l'ajout de poudre de coques d'arachides. Lorsque la teneur en coques d'arachides augmente, la perte de masse due à l'érosion diminue, compte tenu de la création d'un réseau de coques d'arachides qui empêche l'érosion du sol.
4. L'absorption d'eau par capillarité du bloc de terre comprimée augmente lorsque la teneur en coques d'arachides augmente en raison du caractère hydrophile de la cellulose contenue dans les coques d'arachides.
5. La conductivité thermique du bloc de terre comprimée diminue lorsque la teneur en poudre de coques d'arachide augmente en raison de la bonne isolation thermique de la cellulose dans la poudre de coques d'arachide.

Du point de vue de la résistance mécanique, de la conductivité thermique et de l'étanchéité, les BTC sont adaptés à la construction d'habitats durables et peuvent potentiellement apporter un meilleur confort thermique. Le contenu des coques d'arachide doit cependant être utilisé dans la gamme de 15 à 25 %. Ce type de construction permettrait de limiter la consommation d'énergie pour la ventilation des bâtiments dans le but de réduire la pollution atmosphérique liée à la forte production de ciment ou à la surconsommation d'énergie pour refroidir les bâtiments.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] R. Abid, N. Kamoun, F. Jamoussi, H. E. Keki, « Fabrication and properties of compressed earth brick from local Tunisian raw materials Fabricación y propiedades de los ladrillos de tierra comprimida a partir de materias primas locales tunecinas », *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, (2021).

[2] S. O. Sore, A.Messan, E. Prud'homme, G. Escadeillas, F. Tsobnang, « Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash », *Construction and Building Materials*,vol. 124 (2016) 301-311. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.102

[3] A. Ammari, K. Bouassria, M. Cherraj, H. Bouabid, S. C.D'ouazzane, « Combined effect of mineralogy and granular texture on the technico-economic optimum of the adobe and compressed earth blocks », *Case Studies in Construction Materials*, (2017). http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2017.08.004
[4] K.A. J. Ouedraogo, J-E. Aubert, C.Tribout, G. Escadeillas, « Is stabilization of earth bricks using low cement or lime contents relevant? », *Construction and Building Materials*, (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117578
[5] A.B. Laibi, P. Poullain, N. Leklou, M. Gomina, D.K.C. Sohounhloué ., « Influence of the kenaf fiber length on the mechanical and thermal properties of compressed earth blocks (CEB). », *KSCE J. Civ. Eng.* (2017) 1-9. http://doi.org/10.1007/s12205-017-1968-9
[6] A. Mellaikhafi, A.Tilioua, H.S.M. Garoum, M.A.A. Hamdi, « Characterization of different earthen construction materials in oasis of south-eastern Morocco (Errachidia Province) », *Case Studies in Construction Materials*, 14 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00496
[7] I. Sanou, M. Seynou, L. Zerbo, R. Ouedraogo, « Mineralogy, Physical and Mechanical Properties of Adobes Stabilized with Cement and Rice Husk Ash », Science Journal of Chemistry (2019). doi: 10.11648/j.sjc.20190701.11
[8] O. IZEMMOUREN, A. GUETTALA, « Effet et de la pouzzolane naturelle sur les propriétés mécaniques des blocs de terre comprimée », 22ème Congrès Français de mécanique. Lyon, 24 au 28 Août 2015 (France).
[9] S.O. Sore, A.Messan, E. Prud'homme, G. Escadeillas, F. Tsobnang, « Stabilization of compressed earth blocks (CEBs) by geopolymer binder based on local materials from Burkina Faso », *Construction and Building Materials*, 165 (2018) 333-345. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.051
[10] Nshimiyimana, P., Messan, A., Courard, L, « Hydric and durability performances of compressed earth blocks stabilized with industrial and agro by-product binders », *calcium carbide residue and rice husk ash. J Mater Civ Eng*, 33 (2021) 0402-1121. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003745.
[11] P. Nshimiyimana, S.H. Moussa, A. Messan, L. Courard, « Effect of production and curing conditions on the performance of stabilized compressed earth blocks: Kaolinite vsquartz-rich earthen material. », *MRS Adv*, vol. 5 (2020) 1277–1283.
[12] B. TAALLAH, A. GUETTALA, A. KRIKER, « Effet de la teneur en fibres de palmier dattier et de la contrainte de compactage sur les propriétés des blocs de terre comprimée », *COURRIER DU SAVOIR*, (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.058
[13] M. Mostafa, N. Uddin, « Experimental analysis of Compressed Earth Block (CEB) with banana fibers resisting flexural and compression forces », *Case Studies in Construction Materials*, 5 (2016) 53-63. http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2016.07.001
[14] K. AlShulail, A. Aldawoud, J. Syarif, I.A. Abdoun, « Enhancing the performance of compressed soil bricks with natural additives: Wood chips and date palm fibers », *Construction and Building Materials*, 295 (2021). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123611
[15] S. Ajouguim, S. Talibi, C. Djelal-Dantec, H. Hajjou, M. Waqif, M. Stefanidou, L. Saadi, « Effect of Alfa fibers on the mechanical and thermal properties of compacted earth bricks », *Materials Today: Proceedings*, (2020). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.539
[16] Y. Millogo , J-C. Morel, J-E.Aubert , K.Ghavami, « Experimental analysis of pressed adobe blocks reinforced with Hibiscus cannabinus fibers. », *Constr Build Mater*, 52 (2014) 71–78. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.094
[17] Rigassi V, *Blocs de terre comprimée. Volume I. Manuel de production, CRATerre-EAG*, Friedrich Vieweg&Sohn, Braunschweig. Allemagne, (1995).
[18] AFNOR, N.A, 94-056" Sols: reconnaissance et essais" Analyse granulométrique. Méthode par tamisage, (1996).
[19] AFNOR 94-057, N.A., Sol: Reconnaissance et essais. Analyse granulométrique des sols: Méthode par sedimentation, Mai (1992).
[20] NF P94-068, « Mesure de la quantité et de l'activité de la fraction argileuse. Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol par l'essai à la tâche. AFNOR. »
[21] J. Yvon, P. Garin, J.F. Delon, J.M. Cases, « Valorisation des argiles kaolinitiques des Charentes dans le caoutchouc naturel, Bull. », *Minér.*, (1982) 431–437.
[22] « NF EN 1015-18 : Détermination du coefficient d'absorption d'eau par cappilarité du mortier durci (2020) »
[23] E. Obonyo, J. Exelbirt, M. Baskaran, « Durability of compressed earth bricks: assessing erosion resistance using the modified spray testing », *J. Sustain.*, 2 (2010) 3639–3649.
[24] « AFNOR, Blocs de terre comprimée pour murs et cloisons: définitions, spécifications, méthodes d'essai et conditions de réception, Association française de normalisation, XP P13-901, (2001) »
[25] H.K. Shin, J.P. Jeun, H.B. Kim, P.H. Kang, « Isolation of cellulose fibers from vegetal using electron beam », *Radiat. Phys. Chem.*, 81(2012) 936-940.
[26] M. N. Prabhakar, Atta Ur Rehman Shah, K. Chowdoji Rao, and Jung-Il Song, « Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites Reinforced with Waste Peanut Shell Powder as a Bio-filler », *Fibers and Polymers*, 16 (2015)1119-1124. https://doi.org/10.1007/s12221-015-1119-1
[27] Y. Millogo, J-E. Aubert, E. Hamard And J-C. Morel, « How properties of kenaf fibers from Burkina Faso contribute to the reinforcement of earth blocks. », *Materials*, 8 (2014) 2314-2332. https://doi.org/10.3390/ma8052332
[28] S. Benyoucef, D. Harrache, « Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvetre "Pinus sylvestris », *Journal of Materials and Environmental Science*, (2015) 765-772
[29] D.S. Himmelsbach, S. Khalili et D.E. Akin, « The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax stems », *Journal of the science of food and agriculture*, 82 (2002) 685-696. https://doi.org/10.1002/jsfa.1090
[30] O. Bobet, S. Nassio, M. Seynou, B. Remy, L. Zerbo, I. Sanou, M. Sawadogo, Y. Millogo, E. Gilles, « Characterization of Peanut Shells for Their Valorization in Earth Brick », *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 8 (2020) 301-315. https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84018

[31] M.L. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz, «Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres », *Composites: Part A 39 (2008) 514–522*. doi:10.1016/j.compositesa.2007.12.001

[32] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin Jr., and C.M. Conrad, « An Empirical Method for Estimating the Degree of Cristallinity of Native Cellulose using the X-Ray Diffractometer », *Textile Research Journal*, (1958) 786-794.

[33] M. Jonoobi, J. Harun, P.M. Tahir, A. Shakeri, S.S. Azry and M.D. Makinejad, « Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem. Mater. Lett. », *Mater. Lett.*, 65 (2011). 1098-1100. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.054

[34] C. Sumit , P.K. Sarada , R. Aparna , A.Basudam, S.B.Majumder, « Effect of Jute as Fiber Reinforcement Controlling the Hydration Characteristics of Cement Matrix », *Ind. Eng. Chem. Res* 52 (2013). https://doi.org/10.1021/ie300607r

[35] S.S. Namango, D.S. Madara, « Compressed Earth Blocks Reinforced with Sisal Fibres Compressed Earth Blocks Reinforced with Sisal Fibres », *J. agric. pure appl. sci. technol*, 10 (2014) 10-22.

[36] D. Khoudja, B.Taallah, O. Izemmouren, S. Aggoun, O.H.A. Guettala, « Mechanical and thermophysical properties of raw earth bricks incorporating date palm waste », *Construction and Building Materials* 270 (2021). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121824

[37] M.B. Mansour, A. Jelidi, A.S. Cherif, S.B. Jabrallah, « Optimizing thermal and mechanical performance of compressed earth blocks (CEB) », *Construction and Building Materials*,104 (2016) 44-51. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.024

[38] A. Lawane , J.R. Minane , R. Vinai , A. Pantet, « Mechanical and physical properties of stabilised compressed coalbottom ash blocks with inclusion of lateritic soils in Niger », *Journal Pre-proof*, (2019). https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00198

[39] S. Ouattara, M.A. Serifou ,K.C. Kouadio, A.A. Assande, C.H. Kouakou, E. Emeruwa and Pasres, « Influence of vegetable fibers on drying process and stability in water of clay-sawdust wood brick », *International Journal of Current Research*, 8 (2016) 40774-40780.

[40] M. Marandi, H. Bagheripour, R. Rahgozar, H. Zare, « Strength and ductility of randomly distributed palm fibers reinforced silty-sand soils », *Am. J. Appl. Sci.*, 5 (2008) 209-220.

[41] H. Omrani, L. Hassini, A. Benazzouk, H. Beji, A. ELCafsi, « Elaboration and characterization of clay-sand composite based on Juncus acutus fibers », *Construction and Building Materials*, 238 (2020). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117712

[42] P.J. Walker, « Strength and erosion characteristics of earth blocks and earth block masonry », *J. Mater. Civil Eng.* (2004) 497-506.

[43] H. Limami, I. Manssouri, K. Cherkaoui, A. Khaldoun, « Mechanical and physicochemical performances of reinforced unfired clay bricks with recycled Typha-fibers waste as a construction material additive », *Cleaner Engineering and Technology 2*, (2021). https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100037

[44] H. Houben, & H. Guillaud **:** Traité de construction en terre, Marseille : Parenthèses. (2ème éd. 1995 ; 3ème éd. 2006) **(1989)**

[45] J.Khedari, P. Watsanasathaporn, J. Hirunlabh, « Development of fibre-based soilcement block with low thermal conductivity », *Cem Concr Compos* 27 (2005) 111–116. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.042

[46] O. Bobet, M. Seynou, L. Zerbo, H. Bamogo, I. Sanou, Moustapha Sawadogo, « Propriétés mécanique, hydrique et thermique de briques en terre crue amendées aux coques d'arachide », *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, vol. 49, p. 54 – 64, (2020).

[47] M. Ouedraogo, K. Dao, Y. Millogo, M. Seynou and J-E. Aubert, M. Gomina, « Influence des fibres de kenaf (Hibiscus altissima) sur les propriétés physiques et mécaniques des adobes », *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 43 (2017) 48-63.

Elaboration de surfaces nanostructurées d'inspiration biologique avec des propriétés parahydrophobes par électrodéposition de polymères conducteurs

Thiam El hadji Yade[a], Dramé Abdoulaye[a], Sow Salif[a], Séne Aboubacary[a], Darmanin Thierry[b]

[a] *Université Cheikh Anta Diop, Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie, B.P. 5005 Dakar, Sénégal.*
[b] *Université Côte d'Azur, NICE Lab, IMREDD, 61-63 Av. Simon Veil, 06200 Nice, France Fax : (+33)492076156 ; Tél : (+33)492076159.*
* yadethiam07@gmail.com

Résumé:
La nature n'a pas fini de nous surprendre par la diversité des espèces ayant des propriétés étonnantes. Les feuilles de *Lotus* ont inspiré beaucoup de chercheurs pour leurs propriétés autonettoyantes.
C'est dans cette perspective que nous avons entrepris de contribuer au développement de méthodes d'élaboration de surfaces parahydrophobes.
En effet, nous rapportons des surfaces obtenues par électropolymérisation du noyau de thiéno[3,4-b]thiophène substitué avec un noyau de phényle ou avec une chaîne perfluorobutane.
Les propriétés de surface sont très différentes selon le choix du substituant et du solvant utilisé pendant l'électropolymérisation. Cette dernière donne du point de vu morphologique des surfaces nanostructurées. Des propriétés de surface moins hydrophobes avec un angle de contact de 120° ont été obtenues avec le polymère PThiéno-Ph tandis qu'avec le polymère perfluoré PThiéno-F4, des propriétés hautement hydrophobes et une adhésion à l'eau extrêmement forte comme observée chez les pétales de rose ont été obtenues. La chaîne fluorée exerce ici un effet bénéfique sur l'augmentation de l'angle de contact via une diminution de l'énergie de surface du polymère.
De telles propriétés pourraient être exploitées à l'avenir dans des applications où le contrôle des forces d'interaction avec le milieu est nécessaire, comme dans les systèmes de collecte d'eau.
Mots clés : Parahydrophobe, Adhérence, Nanostructures, Electropolymérisation.

Elaboration of biologically inspired nanostructured surfaces with parahydrophobic properties by electrodeposition of conducting polymers

Abstract:
Nature has not finished surprising us with the diversity of species with amazing properties. Lotus leaves have inspired many researchers for their self-cleaning properties.
It is with this in mind that we have undertaken to contribute to the development of methods for the production of parahydrophobic surfaces.
Indeed, we report surfaces obtained by electropolymerization of the thieno[3,4-b]thiophene ring substituted with a phenyl ring or with a perfluorobutane chain.
The surface properties are very different depending on the choice of substituent and solvent used during electropolymerization. The latter gives a morphological view of nanostructured surfaces. Less hydrophobic surface properties with a contact angle of 120° were obtained with the PThieno-Ph polymer while with the perfluorinated polymer PThieno-F4, highly hydrophobic properties and extremely strong water adhesion as observed in rose petals were obtained. The fluorinated chain has a beneficial effect on increasing the contact angle by reducing the surface energy of the polymer.
Such properties could be exploited in future applications where control of environmental interaction forces is required, such as in water collection systems.
Keywords: Paraydrophobic, Adhesion, Nanostructures, Electropolymerization

1. Introduction

Le contrôle de la mouillabilité de la surface est fondamental pour diverses applications pratiques, par exemple dans les textiles, les membranes de séparation huile/eau, les dispositifs microfluidiques, les bacs anti-adhésifs, les systèmes de récupération d'eau, les fenêtres antigel ou les peintures antisalissure [1-4]. La bioinspiration et la biomimétisme ont permis de résoudre des problèmes complexes de mouillabilité [5]. En effet, ce sont de nombreuses espèces dans la nature avec des propriétés spéciales de mouillabilité. C'est le cas de la superhydrophobie, caractérisée par un angle de contact apparent dans l'eau élevé et une faible adhérence dans l'eau [6-8]. Cette propriété est présente dans différentes espèces permettant d'avoir des avantages stratégiques tels que des propriétés autonettoyantes, anti-buée, ou la capacité de glisser à la surface de l'eau. D'autres espèces comme les pétales de rose ont la capacité de

piéger les gouttelettes d'eau même dans des environnements arides ou chauds grâce à des surfaces parahydrophobes caractérisées par un angle de contact apparent de l'eau élevé mais une faible adhésion de l'eau [9-12]. Tous ces exemples ont permis de trouver des paramètres clés pour le contrôle de la mouillabilité de surface, qui sont l'énergie de surface et la rugosité/structuration de surface.
Les stratégies pour contrôler à la fois les structures de surface et l'énergie de surface sont nombreuses dans la littérature et sont généralement classées en deux catégories appelées approche descendante et approche ascendante [13-15]. Pour préparer des surfaces structurées, l'électropolymérisation, une des approches ascendantes, est une technique très intéressante et rapide avec un contrôle par paramètres électrochimiques et la structure des monomères [16-12]. Cette technique consiste en l'oxydation électrochimique d'un monomère pour déposer des films polymères conducteurs sur une électrode de travail. Afin de contrôler également l'énergie de surface, des substituants peuvent être facilement greffés sur le monomère. Par exemple, les chaînes fluorocarbonées sont souvent utilisées pour les propriétés superhydrophobes tandis que les groupes aromatiques pour les propriétés parahydrophobes.
Les monomères de la famille du thiéno[3,4-b]thiophène ont un potentiel exceptionnel assez faible et donnent des polymères ayant des propriétés optoélectroniques uniques, dont des électrochromis cathodiques et anodiques à haute conductivité, multi-couleurs, des oxydoréductions rapides .
Dans ce travail, nous démontrons qu'avec la conception judicieuse de la structure du monomère thiéno[3,4-b]thiophène, il est possible d'obtenir des membranes nanoporeuses dont la taille et l'hydrophobicité de surface sont réglables. Des substituants rigides (par exemple, chaîne perfluorée, et groupe aromatique) ont été incorporés dans les monomères de thiéno[3,4b]thiophène (schéma 1) et leur efficacité à l'électropolymérisation a été explorée. Pour aller plus loin dans cette direction, nous avons voulu étudier comment les paramètres électrochimiques (solvant) ont influencés la fois sur la morphologie de surface et la mouillabilité. Par exemple, des structures tubulaires avec des propriétés anti-mouillantes exceptionnelles ont été obtenues mais seulement avec la chaîne fluorocarbonée (Thiéno-F4).

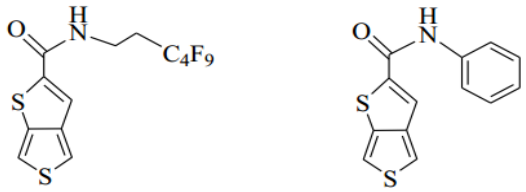


Schéma 1. Monomères originaux étudiés

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériels

- Les solvants utilisés diéthyle éther, éthanol, dichlorométhane, cyclohexane, DMF, DMSO et acétonitrile) proviennent chez Prolabo et sont utilisés sans aucune autre purification.
- Acide iminodiacétique, le N-(3-diméthylamino propyl)-N-éthylcarbodiimide (EDC) et le N, N-diméthyl aminopyridine (DMAP) sont tous arrivés de Sigma Aldrish.
- Les appareils utilisés pour la caractérisation sont : Résonance magnétique nucléaire (Bruker W-200 MHz), Tensiomètre (Tensiomètre Kruss K100, 25°), Microscopie électronique à transmission (TEM : Philips CM12 transmission electron microscope in negative contrast), Microscopie électronique à balayage (MEB : 6700F de JEOL), Potentiostat (Autolab PGSTAT 30 d'Eco Chimie B. V. Equipé du logiciel General Purpose Electrochemical System: GPES) et le Goniomètre (DSA-10 de Kruss équipé du logiciel Drop Shape Analysis.

2.2. Méthodes

Les monomères ont été synthétisés selon les publications rapportées dans la littérature. D'une part, le principal intermédiaire est la molécule codée Thiéno-COOH obtenues en quatre étapes à partir du 3,4 dibromothiophène [15]. Pour obtenir les monomères de la série Thiéno-R, l'acide thiéno[3,4-

b]thiophène-2- carboxylique a été mélangé à du chlorhydrate de N-(3-diméthylamino propyl)-N′-éthyl carbodiimide (EDC) et une quantité catalytique de 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP) dans l'acétonitrile. Après 30 minutes d'agitation, l'amine aromatique ou perfluoré correspondante (disponible commercialement) a été ajoutée au mélange. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant deux jours à température ambiante, le produit brut est passé à travers la colonne de gel de silice (éluant : cyclohexane/éther diéthylique 50/50)

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse des Voltamogrammes des monomères

L'électropolymérisation a été effectuée dans deux solvants CH_2Cl_2 ou CH_2Cl_2 + H_2O en utilisant une concentration de 0,1 M de Bu_4NClO_4 et 0,01 M du monomère d'intérêt. La voltampérométrie cyclique a été choisie comme la méthode d'électrodéposition car elle permet d'obtenir un polymère robuste. Cela comprend l'oxydation et la polymérisation des monomères, l'oxydation et la réduction des polymères, ainsi que l'oxydation et la réduction de l'eau qui se révèle d'être responsable de la production de bulles de gaz O_2/H_2 [17]. Pour les monomères synthétisés dans cette étude, les potentiels d'oxydation (Eox) ont été déterminés comme étant ≈1.54 -1.70 V. En utilisant cette information, les électrodépositions ont été effectuées à partir de -1V à la potentiel d'oxydation Eox à un taux de balayage de 20 mV s^{-1}. Afin d'observer la croissance des polymères, le nombre de scanners était variable (1, 3 ou 5 scans). Des voltammogrammes cycliques représentatifs pour certains monomères (thiéno-F4, thiéno-Ph) sont présentés dans la figure 1. Ces voltammogrammes montrent clairement que l'intensité des pics d'oxydation/réduction des polymères est très élevée. Cela est probablement dû au fait que l'encombrement stérique est le plus faible avec ces substituants. Un petit pic à ≈- 0,5 Vs SCE a également été détecté lors des scans dorsaux, mais cela est particulièrement évident lorsque le solvant est CH_2Cl_2 + H_2O. Dans des travaux antérieurs, ce pic particulier a été trouvé d'être très important pour la formation de structures poreuses et est attribuée à la formation de H_2 bulles de H_2O dans solution ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2$ (bulles) + $2OH^-$) [18- 19].

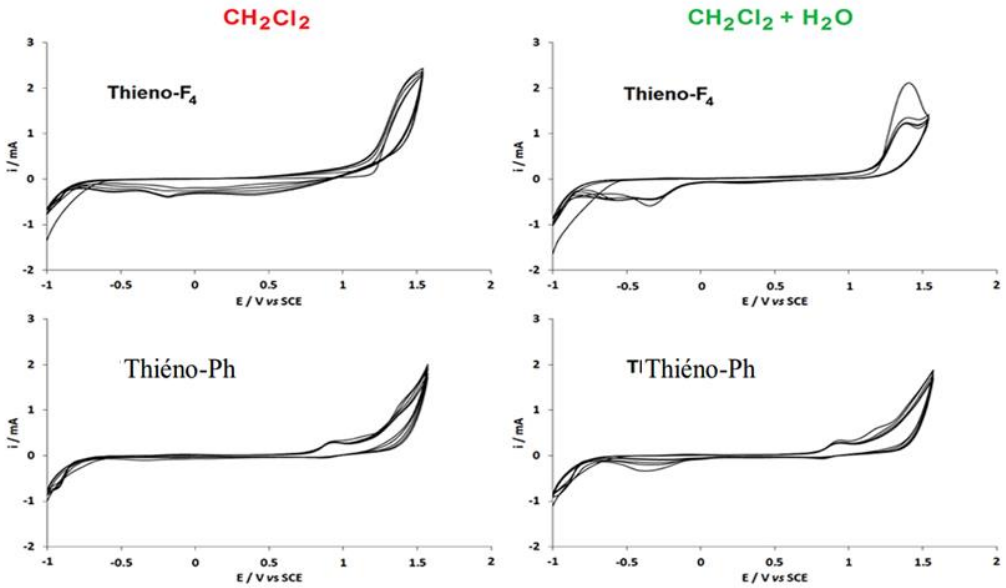


Figure1: Voltammogrammes cycliques (3 balayages) des monomères (thiéno-F4, thiéno-Ph,) dans CH_2Cl_2 (colonne de gauche) et CH_2Cl_2 + H_2O Vitesse de balayage : 20 mV s^{-1}.

3.2. Analyse des images MEB des surfaces

Les morphologies de surface obtenues après l'électrodéposition par voltampérométrie cyclique (3 balayages) de tous les monomères dans CH_2Cl_2 et de CH_2Cl_2 + H_2O sont mis en évidence dans la figures 2. Il ressort clairement de ces images que, la teneur en eau dans le solvant a un impact significatif sur la

morphologie de la surface. En utilisant ces monomères, on a observé à la fois la présence de nanoparticules et de nanotubes.

Plus particulièrement, tous les films préparés avec du CH_2Cl_2 comme solvant sont non poreux (colonne de gauche, figures 2). Avec le thiéno-Ph, la morphologie de la surface avec CH_2Cl_2 comme solvant est très lisse. Par contre des rides sont observées sur la surface du film polymère du thiéno-F4. Contrairement aux surfaces polymérisées avec du CH_2Cl_2, les films préparés dans du $CH_2Cl_2 + H_2O$ (à droite les colonnes, figures 2) sont tous poreuses. Avec le thiéno-Ph comme monomère, la morphologie est constituée de caractéristiques tubulaires, tandis que des membranes nanoporeuses sont obtenues avec le monomère thiéno-F4.

En ce qui concerne la mouillabilité de surface, la présence de nanotubes induit une forte augmentation de l'hydrophobicité de surface. Les propriétés de surface les plus élevées avec un angle de contact de 131° ont été obtenues avec Thiéno-F_4 en raison de la couverture élevée en nanoparticules sur la surface à haute porosité. Ceci est attendu en raison de la présence de la chaîne perfluorée qui réduit considérablement l'énergie de surface du polymère. En effet, les gouttelettes d'eau restent complètement collées sur ce surface quelle que soit l'inclinaison de la surface. Ces propriétés parahydrophobes sont extrêmement intéressantes et ces types de surfaces pourrait être utilisé à l'avenir dans les systèmes de collecte des eaux.

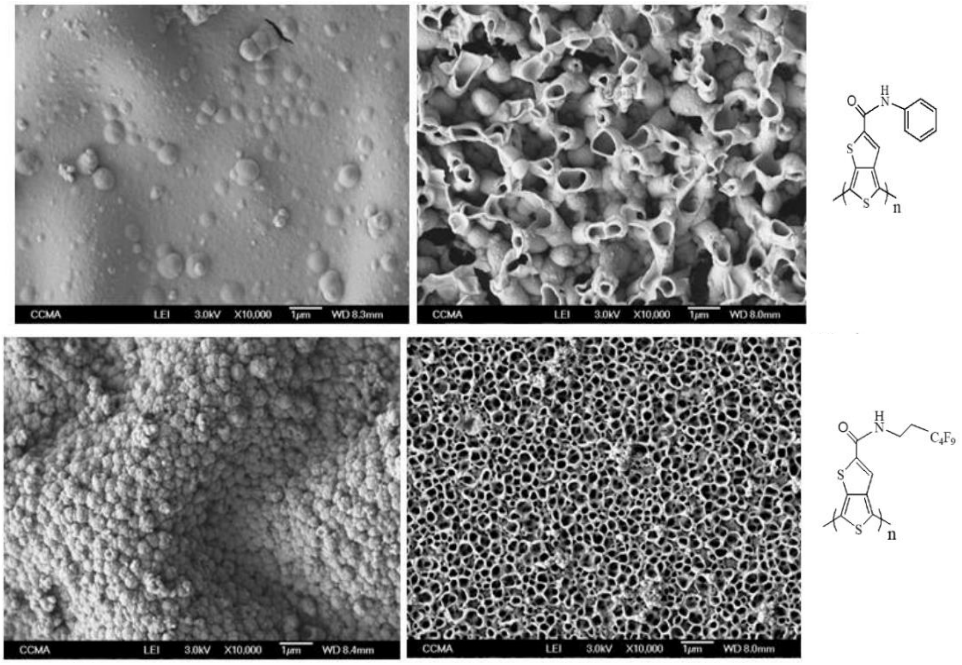


Figure2: Images MEB x10000 de la morphologie de surface du PThiéno-Ph et PThiéno-F4 par voltampérométrie cyclique après 3 balayages et en utilisant CH_2Cl_2 (colonne de gauche) et $CH_2Cl_2 + H_2O$ (colonne de droite) comme solvant.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons démontré la capacité d'obtenir des structures nanotubulaires et nanoporeuses en utilisant une méthode d'électropolymérisation dans le solvant organique (CH_2Cl_2) et sans l'aide d'un agent de surface. Des morphologies de surfaces tubulaires avec un angle de contact élevé ont été obtenues lorsqu'une fraction importante de l'eau est incluse dans le solvant d'électrodéposition (par exemple, $CH_2Cl_2 + H_2O$). L'inclusion d'eau dans le mélange de solvant a entraîné une forte rugosité de surface, car les surfaces formées par électrodéposition dans du CH_2Cl_2 sont relativement lisse. De nombreuses applications pourraient être envisagées pour ces surfaces en membranes de séparation, dispositifs ou capteurs optoélectroniques.

5. Bibliographie

[1] El.Y Thiam.; A Drame.; S Sow.; A Sene.; F Guittad.; T Darmanin.; *ACS Omega*., **2019**,4,13080-13085.
[2] O. Thiam.; A Diouf.; D Diouf.; S.Y Dieng.; T Darmanin.; *Phil. Trans. R. Soc*., **2019**, A 377, https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0123.
[3] T. Darmanin.; F Guittard.; *J. AM. CHEM. SOC*., **2009**,131, 7928-7933.
[4] X. Tian, T. Verho, R. H. A. Ras, Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications, Science., **2016**,352, 142–143.
[5] T.Darmanin, F. Guittard, Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Mater. Today*., **2015**,18, 273–285.
[6] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci*., **2009**,54, 137–178.
[7] M. Sun, G.S. Watson, Y. Zheng, J. A. Watson, A. Liang, Wetting properties on nanostructured surfaces of cicada wings, *J. Exp. Biol*., **2009**,212, 3148–3155.
[8] Z. Sun, T. Liao, L. Sheng, J.H. Kim, S.X. Dou, J. Bell, Fly compound-eye inspired inorganic nanostructures with extraordinary visible-light responses, *Mater. Today Chem*., **2016**, 1–2, 84–89.
[9] O Sane.; A Diouf.; G.M Cruz.; F Savina.; R.M Renault.; S Amigoni.; S.Y Dieng.; F Guittard.; T Darmanin.; Nanotubular structures through templateless electropolymerizationusing thieno[3,4-b]thiophene derivatives with different substituentsand water content., *Electrochimica Acta*., **2019**, 320,1-14.

[10] A Drame.; T Darmanin.; S.Y Dieng.; E.T.de Givenchy.; F Guittard.; Superhydrophobic and oleophobic surfaces containing wrinkles and nanoparticles of PEDOT with two short fluorinated chains.,*RSCAdv*.,**2014**,4,10935-10943.

[11] J El-Maiss.; E.T de Givenchy.; S Amigoni.; J Eastoe.; M Sagisaka.; F Guittard.; Superhydrophobic Surfaces with Low and High Adhesion Made from Mixed (Hydrocarbon and Fluorocarbon) 3,4-Propylenedioxythiophene Monomers., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.*,**2014**,52,782-788.

[12] K.C Smeltz.; W Del.; in Hanbook.; Fluorocarbon and related chemistry., *The chemical Society*., **1970**,3,4780.

[13] B Boutevin; E.B Dongala; Y Piétrasanta.; Polyesterification of halogen containing difunctional compounds., *Journal of Fluorine Chemistry.*, **1981**,17, 113-126

[14] T.L Ho.; The hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry., *Chem. Rev*, **1975**, 75,1-20.

[15] W Le Nobel.; H.F Morris.; Oxygen vs carbon alkylation of ethyl acetoacetate., *J.Org. Chem*, **1969**,34,1969-1973.

[16] A Diouf.; E.T de Givenchy.; S.Y Dieng.; A Dramé.; S Amigoni.; T Darmanin.; F Guittard.; Surface Properties of New Catanionic Semi-Fluorinated Hybrid Surfactants., *J. Fluor. Chem.*, **2014**,161,60-65.

[17] A Dramé.; E. de Givenchy.; S.Y Dieng.; S Amigoni.; O Sy.; A Diouf.; T Darmanin.; F Guittard.; One F -Octyl versus Two F -Butyl Chains in Surfactant Aggregation Behavior., *Langmuir*, **2013**, 29, 14815-14822.

[18] J El-Maiss.; T Darmanin.; F Guittard.; Low Bioaccumulative Materials for Parahydrophobic Nanosheets with Sticking Behaviour., *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 447, 167-172.

[19] J El-Maiss.; T Darmanin.; F Guittard.; Controlling Electrodeposited Conducting Polymer Nanostructures with the Number and the Length of Fluorinated Chains for Adjusting Superhydrodrobic Properties and Adhesion., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 37196-37205.

Etude du comportement face aux agents chimiques, d'une porcelaine formulée à partir de matières premières minérales du Burkina Faso

Youssouf Sawadogo*, Moussa Ouedraogo, Nassio Sory, Mohamed Seynou, Lamine Zerbo

Equipe de Physico-Chimie et de Technologie des Matériaux (EPCTM)/Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M)/Université Joseph KI-ZERBO

*Auteur correspondant: email: s.youssouf@ymail.com

Téléphone : 00226 56109091

Introduction

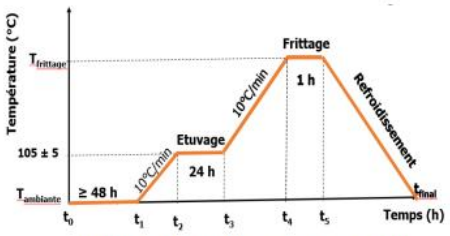
La porcelaine est une céramique blanche vitrifiée, translucide et non poreux. Elle est largement utilisée comme matériau ménager dans la vaisselle, article sanitaire, article décoratif, isolant électrique, outil de coupe et prothèse dentaire. Elle est donc utilisée très souvent dans des environnements agressifs d'où la nécessité d'évaluer sa résistance aux produits chimiques.

Objectifs

Ce travail vise à évaluer l'impact des produits chimiques sur les porcelaines formulées à partir de matières premières minérales du Burkina Faso afin de valider leur utilisation dans un environnement réel. Ce travail contribue à la valorisation des matières premières minérales de l'Afrique et à assurer les besoins sociaux de base à savoir disponibiliser des technologies de production des céramiques industrielles à partir des matières premières minérales locales.

Matériels et Méthodes

Une argile kaolinitique, une pegmatite et du sable ont été utilisés pour la formulation des éprouvettes en porcelaines. Ces échantillons ont été façonnés par coulée dans des moules poreux et frittés à la vitesse de chauffage moyenne de 10 °C/min jusqu'à une température de 1240 °C. Les tests sont effectués avec des solutions de chlorure d'ammonium (100 g/L) ; d'acide chlorhydrique (3% et 18% en volume) ; d'acide lactique (5% en volume) ; d'acide citrique (100 g/L) et d'alcali KOH (30 g/L et 100 g/L).



Cycle de traitement thermique



Porcelaines formulées



Eprouvettes de porcelaines immergées en solution d'essai

Résultats

Caractéristiques technologiques des porcelaines formulées

Caractéristiques	Résistance à la flexion (MPa)	Densité	Absorption d'eau (%)	Porosité ouverte (%)	Retrait linéaire (%)
Porcelaines formulées	53,54	2,42	0,17	0,42	14,22
Porcelaines standards	≥ 35	[2,30; 2,45]	≤ 0,5	≤ 1	≤ 15

Variations massiques des porcelaines après leur immersion dans les différentes solutions

Solutions d'essais	HCl (18 %)	KOH (100 g/L)	NH_4Cl (100 g/L)	$C_6H_8O_7H_2O$ (100 g/L)	$C_3H_6O_3$ (5 %)	HCl (3 %)	KOH (30 g/L)
Variation de masse (%)	– 0,030	0,042	0,027	0,053	0,021	0,025	0.000

Equations bilans de quelques réactions lors de l'attaque chimique

$$Al_2O_{3(s)} + 6HCl_{(aq)} \rightarrow 2AlCl_{3\,(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

$$SiO_{2(s)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SiO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Conclusion

Les tests avec les solutions d'essais ont montré que les porcelaines formulées avec un mélange de poudre minérale locale, sont résistantes aux attaques chimiques avec des variations massiques non significatives de -0,030% à 0,053%. Les résultats obtenus qualifient les porcelaines d'adaptées et résistantes pour une utilisation industrielle et réelle.

BIBLIOGRAPHIE **International Organization for Standardization Norme ISO 10545–3**, Ceramic floor and wall tiles – Test method, Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative and bulk density. (2018).

Sawadogo, Y., Sawadogo, M., Ouédraogo, M., Seynou, M., Lecomte-Nana, G., Blanchart, P., Gomina, M. and Zerbo, L. Optimization of Contents of Three Raw Clay Materials in Formulation of a Porcelain. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 10, 41–58. (2022). https://doi.org/10.4236/msce.2022.101003

International Organization for Standardization EN ISO 10545–13. Ceramic tiles, determination of chemical resistance. (2015).

Propriétés physiques et mécaniques des adobes amendés au mélange ciment-fibres de lin

Issiaka Sanou [1], Moussa Ouedraogo[1], Seick Omar Soré[1], Halidou Bamogo[1], Zara Nikiema[2], Adamah Messan[3], Jean Emmanuel-Aubert[4], Jacob Sanou[2], Moussa Gomina[5], Younoussa Millogo[1]

[1]Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables (LaCER), Unité de Formation et de Recherche en Sciences Exactes et Appliquées (UFR/SEA), Université Nazi BONI, B.P. 1091 Bobo 01, Burkina Faso
[2]Laboratoire de génétique et amélioration des plantes, INERA, Farakobâ, 01 BP 910 Bobo 01
[3]Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Laboratoire Eco Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD), BP 594 Ouagadougou 01, Burkina Faso
[4]Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Université de Toulouse, INSA/UPS Génie Civil, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 04 France de Toulouse
[5]Laboratoire CRISMAT UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France.

Introduction

La construction en terre crue (adobe) constitue une alternative à la réduction de la quantité de CO_2 produit par le ciment. Cependant ce type d'habitat bien qu'écologique est confronté à des problèmes de durabilité. C'est ainsi que plusieurs travaux ont été menés pour améliorer la qualité des briques en terre en utilisant du ciment, chaux et les fibres végétales [1-3]. Peu de travaux scientifiques existent sur l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des adobes adjuvés par les fibres de lin. L'objectif de ce présent travail est d'élaborer des adobes présentant de bonnes propriétés physiques et mécaniques à partir de mélange de ciment-argile-fibre de lin pour la construction d'habitats durables.

Matières premières et méthodes expérimentales

❑ Matière première argileuse

La matière première argileuse utilisée pour l'élaboration des adobes a été prélevée à Matourkou (11° 04' 54'' nord et 4° 20' 29'' ouest) dans la région des Hauts- Bassins. C'est un site potentiel exploité par l'entreprise Zi-matériaux pour la confection des BTC.

❑ Les fibres de lin et le ciment

Les fibres de lin proviennent d'un champ expérimental de l'INERA de Farakobâ dans la région des Hauts- Bassins. Le ciment utilisé est un ciment CEM II-A, 42,5 de la société CIMAF de Bobo Dioulasso.



Champ de lin



Fibres de lin

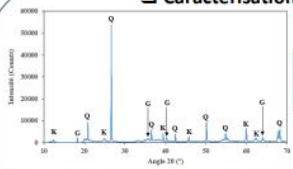
Minéralogie du ciment

Minéralogie	%
C_3S	47,32
C_2S	20,93
C_3A	4,74
C_4AF	9,09

- ✓ DRX : Diffractomètre de marque Bruker D8
- ✓ Composition chimique par ICP-AES
- ✓ Absorption d'eau : AFPC-AFREM et Densité des adobes : NF P94-053
- ✓ Résistance mécanique des adobes : compression et flexion 3 points

Présentation des résultats

❑ Caractérisation des matières premières

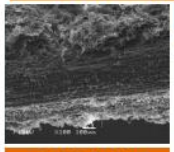


DRX de l'argile

Composition minéralogique de l'argile

Minéraux	Kaolinite	Quartz	Goethite
%	47,42	37,16	10,02

Caractéristiques des fibres de lin



MEB du lin

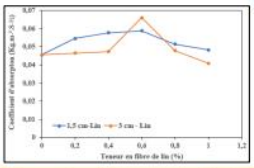
Composition biochimique des fibres de lin (%)				
Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Pectine	Cire
64-85	5-20	0-5	2-20	1-2

Caractéristiques mécaniques des fibres de lin		
Module d'élasticité GPa	Contrainte à la rupture (Mpa)	Allongement (%)
70	700	3

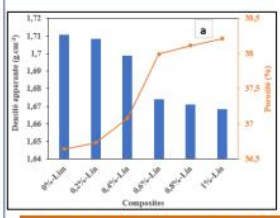
❑ Propriétés physiques et mécaniques des adobes

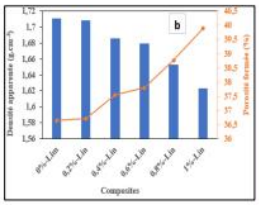


Image des adobes

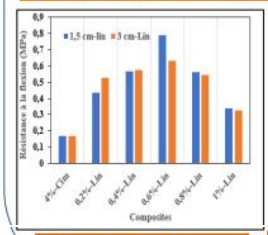


Absorption d'eau par capillarité

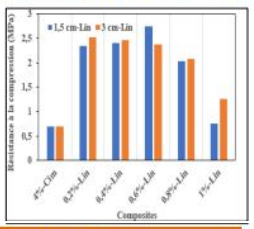




Densité et porosité a) 1,5 cm-fibre Lin b) 3 cm-fibre Lin



Résistance à la flexion



Résistance à la compression

Conclusion

L'incorporation des fibres de lin au sein de la matrice argilo-cimentaire permet:

- ✓ d'augmenter l'absorption d'eau par capillarité des adobes jusqu'à 0,6% de fibre de lin;
- ✓ de diminuer la densité apparente des adobes;
- ✓ d'améliorer la tenue mécanique des adobes.

Au regard des propriétés physiques et mécaniques, les adobes formulés conviennent pour la construction d'habitats durables.

Références bibliographiques

[1] **Ouédraogo et al.** Physical, thermal and mechanical properties of adobes stabilized with fonio (Digitaria exils) straw. JOBE 23 (2019) 250-258.
[2] **Kalifala Dao et al.**Thermal, hydric and mechanical behaviours of adobes stabilized with Cement. CBM 158 (2018) 84–96.
[3] **Millogo Y. et al.** Experimental analysis of pressed Adobe Blocks reinforced with Hibiscus cannabinus fibers. CBM 52 (2014), 71-78.
[4] **NF XP P 13-901**, Ed Blocs de terre comprimée pour murs et cloison. (2001).

Nos sincères remerciements au Fond National de la Recherche et de l'Innovation pour le Développement (FONRID) pour son soutien financier à travers notre projet de l'appel 7.

GT 2 (ReSBOA): Reseau des Substances Biologiquement actives Ouest-Africain

Composition chimique et activité antioxydante d'une huile traditionnelle extraite des graines de *Carapa procera* D.C (Meliaceae) de Korhogo, Côte d'Ivoire

TOURE Daouda[1*], KAMBIRE Didjour Albert[1], GOHI BI Rodrigue[1], KABRAN Faustin Aka[2], KABLAN Ahmont Claude Landry[1], N'GUESSAN Amoin Elise[1], BEDI Gustave[2], TOMI Félix[3], DJAMAN Allico Joseph[4]

[1]*UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire.*
[2] *Laboratoire de Constitution et de réaction de la matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[3]*UMR-CNRS 6134 SPE, Équipe Chimie et Biomasse, Université de Corse, 20 000 Ajaccio, France.*
[4] *Laboratoire de Biochimie, Institut Pasteur de Côte d'Ivoire, 01 BP 490 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*

Résumé : *Carapa procera* D.C (Meliaceae) est un arbre des forêts d'Afrique tropicale. En Côte d'Ivoire, l'huile des graines de carapa est particulièrement recommandée pour les soins de la peau. L'objectif de ce travail est d'étudier la composition chimique et l'activité antioxydante d'une huile traditionnelle extraite des graines de *C. procera*. L'échantillon a été fourni par un producteur local de la ville de Korhogo. Il a été soumis à une réaction de dérivation par une solution de BF_3/Méthanol, suivi des analyses par CPG(Ir) et CPG/SM pour la détermination de sa composition chimique. L'activé antioxydante a été déterminée par le test de DPPH. L'huile de *C. procera* est dominée par les acides gras insaturés (59,2%, contre 38,7% d'acides gras saturés). Au total 15 acides gras libres ont été identifiés à travers leurs esters méthyliques. Ils représentent 97,9% de la composition chimique totale. Les trois composés majoritaires sont l'acide oléique (49,1%), l'acide palmitique (28,5%) et l'acide stéarique (8,3%). L'huile a montré une faible activité antioxydante (IC_{50} > 400 µg/mL) comparée à celle de la vitamine C (CI_{50}=7,99 µg/mL). Les résultats portant sur les paramètres physico-chimiques et les propriétés antibactériennes de l'huile de *C. procera* sont en cours de compilation.
Mots clés : *Carapa procera ;* huile traditionnelle ; composition chimique, Côte d'Ivoire

Chemical composition and antioxidant activity of a traditional oil extracted from *Carapa procera* (Meliaceae) seeds from Korhogo, Côte d'Ivoire

Abstract: *Carapa procera* D.C (Meliaceae) is a tree from the forests of tropical Africa. In Côte d'Ivoire, carapa seed oil is particularly recommended for skin care. The objective of this work is to study the chemical composition and antioxidant activity of a traditional oil extracted from *C. procera* seeds. The sample was provided by a local producer in the city of Korhogo. It was subjected to a derivatization reaction with a BF_3/Methanol solution, followed by GC(Ir) and GC/MS analyses for the determination of its chemical composition. The antioxidant activity was determined by the DPPH test. The oil of *C. procera* is dominated by unsaturated fatty acids (59.2%, against 38.7% of saturated fatty acids). A total of 15 free fatty acids were identified through their methyl esters. They represent 97.9% of the total chemical composition, the three main compounds being oleic acid (49.1%), palmitic acid (28.5%) and stearic acid (8.3%). The oil showed low antioxidant activity (IC_{50} > 400 µg/mL) compared to vitamin C (IC_{50}=7.99 µg/mL). Results on the physic-chemical parameters and antibacterial properties of *C. procera* oil are being complied.
Keywords: *Carapa procera;* traditional oil; chemical composition; Côte d'Ivoire

1. Introduction

Carapa procera D.C est une plante oléagineuse de la famille des Meliaceae. Elle est présente dans les galeries forestières des zones saoudienne et guinéenne d'Afrique tropicale [1, 2]. Dans certaines régions d'Afrique, l'amande de son fruit fait l'objet d'extraction d'huile à forte importance traditionnelle et économique [3].

L'huile de carapa (*Carapa procera* D.C) est utilisée en médecine traditionnelle pour soigner les douleurs ostéo-articulaires et les piqures d'insectes, mais aussi pour traiter les cheptels contre les parasites [1]. Elle est aussi utilisée pour les soins de la peau et des cheveux [3]. Les investigations sur la composition chimique de l'huile de *C. procera* ont montré que cette huile est riche en acide oléique (37,1-48,9 %), en acide palmitique (22,6-26,4 %) et en acide linolénique (14,4-25,4 %) [4, 5]. Une autre étude a plutôt montré que cette huile est riche en acides gras saturés, dont l'acide stéarique (52,3%). Au Benin, une étude a montré que l'acide palmitique (21.1%) et l'acide oléique (59.1%) sont les composés majoritaires [6]. Les propriétés anti-inflammatoire [7], antifongique [8-9], antioxydante [9] et répulsive [10] de l'huile ont également été rapportés. La composition chimique et la large gamme de propriétés

[1] * Auteur de correspondance : tourekoli@yahoo.fr

biologiques de l'huile de *C. procera* suscitent un intérêt grandissant dans l'industrie cosmétique, médicale et des bio-pesticides [3, 6].
En Côte d'Ivoire, comme dans plusieurs pays de l'Afrique de l'Ouest l'huile de *Carapa*, du fait de son fort potentiel socio-économique, constitue une source de revenus primaires [11]. Ainsi, dans la plupart des localités rurales où prolifère cette plante, les femmes ou les coopératives de femmes se sont lancées dans la production, qui repose essentiellement sur des méthodes traditionnelles, et la commercialisation de l'huile de *Carapa*. L'huile produite est aussi transformée en savon médical pour être commercialisé [11]. La demande de plus en plus croissante a conduit au développement de petites unités de production et de commercialisation de cette huile. Afin d'aider les producteurs locaux à la commercialisation et dans une offre plus compétitive, il est nécessaire de rechercher une éventuelle spécificité de l'huile de *Carapa procera* de Côte d'Ivoire, par l'étude de sa composition chimique et la recherche de ses éventuelles propriétés biologiques.
L'objectif de ce travail est d'étudier la composition chimique et l'activité antioxydante d'une huile traditionnelle extraite des graines de *C. procera*.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Huile de Carapa procera

L 'échantillon d'huile de *C. procera* a été fourni par un producteur local de la ville de Korhogo à partir des graines récoltées dans la localité de Korhogo (nord de la Côte d'Ivoire) au cours de la campagne 2019/2020. Il a été obtenu par un procédé traditionnel, comme le font les femmes de Korhogo. Les graines (500 g) de *C. procera* ont été décortiquées puis broyées. La poudre obtenue est séchée et à nouveau pilée. Un second séchage pendant 1 jour à 4 semaines. La matière est ensuite grillée et séchée. On y ajoute de l'eau et d'autres végétaux et enfin, l'ensemble est pressé et filtré pour séparer l'huile.

2.2 Méthodes

2.2.1 Analyse chimique

Dérivation de l'échantillon d'huile végétale : Hydrolyse basique et estérification

La déviation de l'échantillon de l'huile de carapa s'est faite par hydrolyse basique suivi d'une estérification, comme rapporté par Palu ., (2022) [12]. Pour cela, un échantillon de 100 mg d'huile végétale est placé dans un ballon de 25 mL dans lequel on ajoute 5 mL d'une solution de potasse éthanolique (m = 500 mg de KOH ; V = 5 mL d'éthanol). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation pendant 1 heure 30 minutes. Après refroidissement, le mélange réactionnel est transvasé dans une ampoule à décanter, additionné de 6 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl. Le mélange subit une extraction liquide-liquide avec deux fois 10 mL de pentane. La phase aqueuse résiduelle est acidifiée jusqu'à pH = 1 à l'aide d'une solution de HCl 37%, puis extraite à nouveau avec deux fois 10 mL de pentane. La phase organique ainsi obtenue (pentane) est séchée sur $MgSO_4$ anhydre, filtrée, puis le solvant évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir un extrait d'acides gras libres.
Un échantillon de 40 mg d'acides gras libres est ensuite prélevé et mis en présence de 5 mL d'une solution de BF3/Méthanol (Agent de dérivation), dans un ballon. Le mélange est chauffé à reflux sous agitation pendant 5 minutes, jusqu'à dissolution complète des acides gras libres. Après refroidissement, le contenu du ballon est introduit dans une ampoule à décanter contenant 3 mL d'hexane et 20 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse est à nouveau extraite avec trois fois 10 mL de pentane. Les phases organiques (hexane et pentane) sont rassemblées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées, puis le solvant évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir un extrait d'esters méthyliques d'acides gras libres.

Analyse Chromatographie en Phase Gazeuse

Pour la quantification, la fraction organique de l'huile végétale dérivée, contenant les esters méthyliques des acides gras libres, a été analysée à l'aide d'un chromatographe Clarus 500 PerkinElmer (PerkinElmer, Courtaboeuf, France), équipé d'un injecteur diviseur, d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF) et de deux colonnes capillaires en silice fondue (50 m × 0,22 mm, épaisseur de film 0,25 µm), BP-1 (polydiméthylsiloxane) et BP-20 (polyéthylène glycol). La température du four a été programmée de 60 °C à 220 °C à 2 °C/min, puis maintenue isotherme à 220 °C pendant 20 min ; température de l'injecteur : 250 °C ; température du détecteur : 250 °C ; gaz vecteur : Hydrogène (0,8 mL/min) ; division : 1/60 ; volume injecté : 0,5 µL. Les indices de rétention (Ir) ont été déterminés par

rapport aux temps de rétention d'une série de *n*-alcanes (C8–C29) par interpolation linéaire (logiciel « Target Compounds » de PerkinElmer).

Analyse Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse (IE)

L'analyse CPG-SM a été effectuée avec un détecteur PerkinElmer TurboMass (quadripôle), directement couplé à un chromatographe PerkinElmer Autosystem XL (PerkinElmer, Courtaboeuf, France), équipé d'une colonne capillaire en silice fondue Rtx-1 (polydiméthylsiloxane) (60 m × 0,22 mm, épaisseur de film 0,25 µm). La température du four a été programmée de 60 à 230 °C à 2°/min, puis maintenue isotherme pendant 45 min ; température de l'injecteur : 250 °C ; température de la source d'ions : 250 °C ; gaz vecteur, Hélium (1 mL/min); rapport de division : 1:80 ; volume d'injection : 0,2 µL ; énergie d'ionisation : 70 eV. Les spectres de masse (IE) ont été acquis sur la gamme de masse 35–350 Da.

L'identification des constituants individuels a été réalisée par comparaison informatique avec les bibliothèques commerciales de spectres de masse de la National Institute of Standards and Technology (NIST, PC Version 2014 of the Mass Spectral Library) [13].

2.2.2 Activité antioxydante

Le pouvoir antioxydant de l'huile de carapa a été evalué par la méthode du DPPH (2,2-Diphényl Picryl-Hydrazyl) comme un radical libre relativement stable [14]. Dans ce test, le DPPH de couleur violette se réduit en un composé jaune, le diphényl picryl-hydrazine, dont l'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité réductrice des antioxydants présents dans le milieu [15].

La réaction est réalisée dans un volume total de 5 mL contenant 2,5 mL de la solution méthanolique de DPPH à 100 µM. l'échantillon d'huile a été préparé par dissolution dans du méthanol à raison de 0,4 mg/mL. Cette solution dite mère subira des dilutions successives pour obtenir une gamme de 8 concentrations de 400 à 3,125 µg/mL. Les mêmes gammes de concentrations ont été préparées avec la vitamine C pour servir de témoin positif. Un blanc avec du méthanol absolu seul a été effectué.

Les échantillons sont ensuite laissés à l'obscurité pendant 30 minutes et la décoloration par rapport au contrôle négatif contenant uniquement la solution de DPPH est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à 517 nm. Pour chaque concentration le test est répété 3 fois. Le pouvoir d'inhibition (pouvoir réducteur) est calculé selon la formule suivante :

$$\boldsymbol{I}(\%) = \frac{\boldsymbol{A_0 - A_1}}{\boldsymbol{A_0}} * \mathbf{100}$$

A_0 : Absorbance de la solution de DPPH en absence de l'extrait (blanc)

A_1 : Absorbance de la solution de DPPH en présence de l'extrait (essai).

3. Résultats et discussion

3.1 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse de l'huile de *C. procera* montrent que l'huile est dominée par les acides gras insaturés (59,2 %, contre 38,7 % d'acides gras saturés) (Tableau 1). Au total 15 acides gras libres ont été identifiés à travers leurs esters méthyliques. Ils représentent selon les échantillons 97,9 % de la composition chimique totale de l'échantillon. Le constituant majoritaire est l'acide oléique (49,1%), suivi de l'acide palmitique (28,5 %) et de l'acide stéarique (8,3 %). Aussi, cette huile présente des teneurs non négligeables en acide linoléique (2,9 %), un acide □-6, et en acide α-linolénique (2,6 %), un acide □-3.

L'analyse de la composition chimique de l'huile de *C. procera* a montré qu'elle était constituée à majorité de l'acide oléique (49,1 %), suivi de l'acide palmitique (28,5 %) et de l'acide stéarique (8,3 %). Ces deux composés sont considérés comme des acides gras essentiels. Les acides gras □-3 ont un effet protecteur reconnu sur la fonction cardiovasculaire. Les acides gras □-6 sont aussi considérés comme de bons gras, car ils ont un impact positif sur les taux de lipides sanguins, mais en excès, ils empêchent l'utilisation optimal des □-3 par l'organisme. Nos résultats sont différents de ceux de Diby et *al.*, (2022) sur l'huile de *C. parapa* provenant de la localité de Tiébissou (centre de la Côte d'Ivoire), où l'huile était dominée par l'acide oléique (51,36 %), suivi de l'acide palmitique (24,97 %) et de l'acide linoléique (10,06 %) [16]. Au Bénin, l'huile de *C. procera* est constituée à majorité de l'acide oléique (57,73 %), l'acide palmitique (20,34 %) et l'acide linoléique (9,71 %) [17]. L'huile de *C. procera* du Congo a une composition en acides gras spécifiquement majoritaires en acide oléique (37,1 - 48,9 %), en acide palmitique (22,6 -26,4 %) et en acide linoléique (14,4-25,4 %) [18, 19]. Les acides gras

insaturés sont prédominants (59 %). Cette prédominance en acides gras insaturés et les valeurs élevées des indices d'iode indiquent que l'huile de Korhogo est de type insaturé. On retrouve des résultats similaires à Tiebissou, au Benin et au Congo [17, 18, 19].

3.2 Activité antioxydante

Les résultats de l'activité antioxydante de l'huile de *C. procera* sont rapportés dans le Tableau 2. L'huile de carapa a montré une faible activité antioxydante, comparée à celle de la vitamine C. A la concentration de 400 µg/mL, le pouvoir réducteur de l'huile de carapa était que 35 % alors que celle de la vitamine C était de 95,35 %.

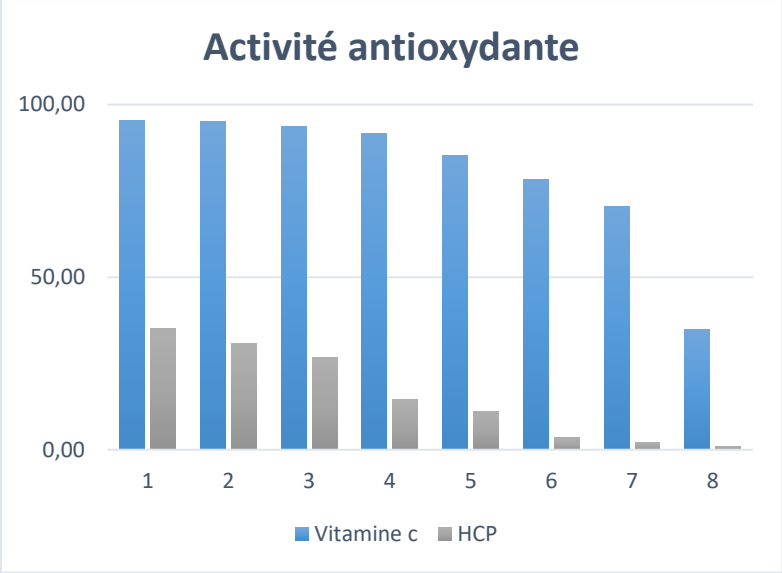
L'huile de carapa a montré une faible activité antioxydante (CI_{50} > 400 µg/L) comparée à celle de la vitamine C (CI_{50} = 7,99 µg/mL). Cette activité antioxydante faible pourrait s'expliquer par une faible teneur en composés antioxydants des huiles. En effet, les tocophérols et les tocotriénols ainsi que les carotènes sont connus pour leurs pouvoirs antioxydants élevés. Cette faible activité antioxydante laisse penser que l'huile de carapa de Korhogo serait faible en composés antioxydants tels que le tocophérol et le tocotriénol ou encore le carotène [20]. D'autres méthodes telles que les méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante seront réalisées dans la suite du projet.

Tableau 1: Composition chimique de l'huile végétale de *C. procera*

N°	Composés		Temps de rétention (min)	Ir Apol	Ir Pol	Teneur dans l'huile végétale (%)
1	Acide laurique	C12:0	52,25	1504	1801	0,3
2	Acide myristique	C14:0	63,45	1705	2008	0,3
3	Acide palmitoléique	C16:1	72,45	1881	2243	0,2
4	Acide palmitique	C16:0	73,85	1910	2221	**28,5**
5	Acide margarique	C17:0	78,39	2005	2319	0,3
6	Acide linoléique	C18:2	81,31	2066	2493	**2,9**
7	Acide oléique	C18:1	81,98	2080	2452	**49,1**
8	Acide élaïdique	C18:1 *n-9*	82,13	2083	2454	0,7
9	Acide stéarique	C18:0	83,35	2107	2428	**8,3**
10	Acide vaccénique	C18:1 *n-7*	83,47	2109	2504	**1,2**
11	Acide α-linolénique	C18:3 *n-3*	83,68	2113	2583	**2,6**
12	Acide γ-linolénique	C18:3 *n-6*	84,12	2120	2596	**2,3**
13	Acide *cis*-gondoïque	C20:1 *n-9 cis*	94,34	2274	1642	0,1
14	Acide *trans*-gondoïque	C20:1 *n-9 trans*	95,25	2286	2637	0,1
15	Acide arachidique	C20:0	96,90	2306	2625	**1,0**
	Total acides gras saturés					38,7
	Total acides gras insaturés					59,2
		Mono-insaturés				51,4
		Poly-insaturés				7,8
	Total identifié					**97,9**

Ordre d'élution, temps de rétention et pourcentages donnés sur colonne apolaire (BP-1) ; Ir : indices de rétention sur colonnes apolaire (Ir Apol) et polaire (Ir Pol).

Tableau 2: Pourcentage d'inhibition de la vitamine C et de l'huile de *C. procera*



4. Conclusion

L'analyse physico-chimique de l'huile de *C. procera* fourni par un producteur local de la ville de Korhogo a montré que, cette huile se distingue par une composition chimique particulière caractérisée par la prédominance en acide oléique, acide palmitique et acide stéarique. Un chémotype différent de ceux rapportés jusque-là dans la littérature. Aussi, elle contient des teneurs non négligeables en acide gras essentiels à savoir : l'acide linoléique et l'acide linolénique. Cette huile possède en revanche un faible pouvoir antioxydant. La détermination des paramètres physico-chimiques ainsi que l'évaluation des propriétés antibactériennes de l'huile de *C. procera* sont envisagées.

5. Bibliographie

[1]. Weber Nathalie, Birnbaum Philippe, Forget Pierre-Michel, Gueye Mathieu, Kenfack David. (2010). L'huile de carapa (*Carapa* spp., Meliaceae) en Afrique de l'Ouest : utilisations et implications dans la conservation des peuplements naturels. *Fruits*, **65** (6), 343-354. https://doi.org/10.1051/fruits/2010029

[2]. Forget PM., Poncy O., Thomas RS., Hammond DS., Kenfack D. (2009). A new species of *Carapa* (Meliaceae) from Central Guyana. *Brittonia* **61**, 366. https://doi.org/10.1007/s12228-009-9090-z

[3]. Dembélé, U., Lykke, A.M., Koné, Y. *et al.* (2015) Use-value and importance of socio-cultural knowledge on *Carapa procera* trees in the Sudanian zone in Mali. *J Ethnobiology Ethnomedicine* **11**, 14. https://doi.org/10.1186/1746-4269-11-14

[4]. Fish, S.T.V., Ferraz, I.D.K., and Rodrigues W.A. (1996) Distinguishing *Carapa guianensis* Aubl. from *Carapa procera* D.C (Meliacea) by morphology of young seedlings. *Acta Amazonica*, **25**, 193 - 200

[5]. Berhaut, J. (1967). *Flore du Sénégal plus complète avec les forêts humides de la Casamance*, Ed. Claire Afrique, Dakar, 485 p.

[6]. Djenontin S.T., Wotto V.D., Avlessi F., Lozano P., Sohounhloue D.C.K., Pioch D. (2012). *Industrial Crops and Products*, **38** (1): 39-45. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.01.005

[7]. Dioum DM., Seck M., Sy GY., Faye JM., Sarr A. (2013). Activité anti-inflammatoire de la graine de *Carapa procera* (Meliaceae). *Revue Cames struct. Mat*.1 :17-28.

[8]. Diatta CD, Gueye M and Akpo LE. (2013). Les plantes médicinales utilisées contre les dermatoses dans la pharmacopée Baïnounk de Djibonker, Région de Ziguinchor (Sénégal). *Journal of Applied Biosciences*, 70, 5599-5607.

[9]. Gbamelé K.S, Guillaume YY, Valerie BI 3, Maurice AA, Olivier CK and Joseph DA. (2020). Antifungal and antioxidant activities of *Carapa procera* oil and its physicochemical characteristics. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, **10**(2), 130-137. https://doi.org/10.30574/gscbps.2020.10.2.0025

[10]. Konan, Y.L., Sylla, M.S., Doannio, J.M.C., and Traoré, S. (2003). Comparison of the effect of two excipients (karite nut butter *Cocos nucifera*, and *Carapa procera* oil-based repellents formulations

against mosquitoes biting in Ivory Coast. *Parasite* 10, 181–184. https://doi.org/10.1051/parasite/2003102181
[11. Fanta Reine Sheirita Tiétiambou, Anne Mette Lykke, Urbain Dembélé, Abdelkader Aït El Mekki, Gabin Korbéogo & Amadé Ouédraogo, «Analyse organisationnelle et économique de la chaine de valeur du savon produit artisanalement à partir d'huile de *Carapa procera* DC. au Burkina Faso», *BASE* [En ligne], 24(4):221-234. DOI:10.25518/1780-4507.18754
[12] Palu, D. S. (2022). Etude de la composition chimique d'extraits d'*Ilex aquifolium* Linné et de *Calicotome villosa* (Poiret) Link de Corse par RMN du carbone-13. *Thèse de Doctorat*, Université de Corse Pascal Paoli, Corté, p180. DOI: https://theses.hal.science/tel-04048666/
[13] National Institute of Standards and Technology (NIST, PC Version 2014 of the Mass Spectral Library
[14] Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature. 1958;181:1199–200.
[15] Sanchez-Moreno C., (2002). Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biolo- gical systems. *Int. J. Food Sci. Technol*., 8, 121-137.
[16] Diby L.A., Dere L.A.A.K., Tiahou G.G., Katou S.Y., Philippe Kessé N'da K.P. (2021). Physicochemical Characterisation and Fatty Acid Profile Of *Carapa procera* Vegetable Oil From Côte D'ivoire. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 16(02), 771-776.
[17] Nonviho G., Paris C., Muniglia L., Sessou P., Agbangnan D.C.P., Brosse N. and Sohounhloué D., Chemical characterization of *Lophira lanceolata* and *Carapa procera* seed oils: Analysis of Fatty Acids, Sterols, Tocopherols and Tocotrienols, *Research Journal of Chemical Sciences*, 4, 2014, 9, 57-62
[18] Vieux, V., Kabele, A.S., Ngiefu, C. (1970). Etude de quelques espèces oléagineuses de la République Démocratique du Congo. *Oléagineux*, 25, 395–399.
[19] Miralles, J. (1983). Recherche de nouvelles ressources en huiles végétales. Oléagineux 38, 665–66
[20] Hernandez, P. B. N., G. Fregapane et M. D. S. Moya (2009). "Bioactive compounds, volatiles and antioxidant activity of virgin seje oils (Jessenia bataua) from the Amazonas." *Journal of Food Lipids* 16(4): 629-644.

Trois plantes utilisées dans la prise en charge de la rétention urinaire au Mali.

DIARRA Mamadou Lamine[1], Dénou Adama, HAIDARA Mahamane[1], Traoré Djeneba[1], SANOGO Rokia[1-2]

[1]Faculté de Pharmacie, Université des Sciences des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), BP 1805 Mali
[2]Département de Médecine Traditionnelle, Bamako, BP 1746 Mali

Résumé
Au Mali la prise en charge moderne de la rétention urinaire vésicale constitue un véritable problème. Le but de ce travail était de déterminer le contrôle de qualité et l'activité antiradicalaire de trois plantes utilisées dans la prise en charge de la rétention urinaire vésicale.
Le matériel végétal était constitué des racines de *Calotropis procera* (Aiton) W.T. Aiton, *Lannea microcarpa* Engl. & K.Krause, et *Lannea velutina* A.Rich. Ces échantillons ont été soumis à un contrôle de qualité à travers des investigations botaniques et physicochimiques. L'activité antiradicalaire a été déterminée par le principe de la réduction du radical DPPH sur plaque de CCM.
La macroscopique et la microscopie ont montré que les échantillons bien séchés gardent leur couleur originale et sont riches en fibres, et xylème ponctué. L'analyse physicochimique des échantillons réalisée par des méthodes pondérale et qualitative a mis en évidence une faible teneur en eau et la présence des oses et holosides dans tous nos échantillons ; des tanins, flavonoïdes, leucoanthocyanes, anthocyanes, anthracenosides, coumarines dans les échantillons des espèces de Lannea. Les hétérosides cardiotoniques et des saponosides ont été retrouvés uniquement chez *Calotropis procera*. L'eau s'est révélée comme le meilleur solvant d'extraction pour la plupart de ces constituants. Les activités antiradicalaires ont été obtenues avec les échantillons des espèces de Lannea.
Ces données préliminaires associées à l'utilisation traditionnelle des trois plantes, peuvent servir pour la mise au point de nouveau MTA pour la prise en charge de la rétention urinaire vésicale.
Mots clés : Plantes médicinales, Rétention urinaire vésicale, Contrôle de qualité, Mali.

Abstract
In Mali, the modern management of bladder urinary retention is a real problem. The aim of this work was to determine the quality control and the antiradical activity of three plants used in the management of bladder urinary retention.
The plant material consisted of the roots of *Calotropis procera* (Aiton) W.T. Aiton, *Lannea microcarpa* Engl. & K.Krause, and *Lannea velutina* A.Rich. These samples were subjected to quality control through botanical and physicochemical investigations. The antiradical activity was determined by the principle of the reduction of the DPPH radical on a TLC plate.
Macroscopic and microscopy showed that well-dried samples retain their original color and are rich in fiber and punctate xylem. The physicochemical analysis of the samples carried out by weight and qualitative methods revealed a low water content and the presence of oses and holosides in all our samples; tannins, flavonoids, leucoanthocyanins, anthocyanins, anthracenosides, coumarins in samples of Lannea species. Cardiotonic glycosides and saponins were found only in *Calotropis procera*. Water was found to be the best extraction solvent for most of these constituents. The antiradical activities were obtained with the samples of Lannea species.
These preliminary data associated with the traditional use of the three plants, can be used for the development of new ITM for the management of bladder urinary retention.
Key words: Medicinal plants, Bladder urinary retention, Quality control, Mali.

1. Introduction

La rétention urinaire est définie comme une incapacité à vider la vessie malgré la distension de celle-ci avec de l'urine [1]. Les causes de la rétention urinaire sont nombreuses avec l'hyperplasie bénigne de la prostate la plus fréquente [2]. La rétention urinaire est l'urgence urologique la plus fréquence, une affection pénible qui représente un problème majeur de santé publique [3]. Le traitement immédiat de la rétention urinaire consiste en un drainage vésical. La prise en charge définitive de la rétention urinaire dépendra de l'étiologie et peut inclure des traitements chirurgicaux et médicaux [2]. En Afrique subsaharienne et particulièrement au Mali, la chirurgie par voie haute demeure le principal moyen thérapeutique pour la prise en charge des patients éligibles à un traitement chirurgical pour Hypertrophie bénigne de la prostate [4]. A côté des traitements standards impliquant l'utilisation de molécules de synthèse tels que les alpha-bloquants et les inhibiteurs de la 5α-réductase, la phytothérapie occupe une place importante dans la prise en charge de ces symptômes. En Europe et particulièrement en Allemagne, Autriche, France et Italie, elle représente jusqu'à 80% des médicaments prescrits pour cette affection [5]. Ainsi, au Mali, les recherches effectuées depuis 1968 ont permis la valorisation des ressources de la médecine traditionnelle notamment la mise au point de médicament traditionnel amélioré (MTA) pour la prise en charge de pathologies fréquentes. Au Département de Médecine Traditionnelle (DMT), des études ont été effectuées sur des recettes et des plantes utilisées dans la prise en charge de l'HBP [6,7,8,9,10]. La présente

étude s'inscrit dans ce cadre avec comme objectif étudier *Calotropis procera* (Aiton) W.T. Aiton, *Lannea microcarpa* Engl. & K.Krause, et *Lannea velutina* A.Rich. utilisés dans la prise en charge de la rétention urinaire au Mali.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué par les racines de *C. procera*, de *L. microcarpa*, et de *L. velutina*. Ces racines ont été récoltées le 15 décembre 2018 dans la forêt de Bablebougou (Hameau) à Bougouni.

Les racines ont été concassées à l'aide d'un mortier traditionnel en bois du DMT puis séchées pendant un mois. Les racines séchées ont été pulvérisées à l'aide du broyeur Forplex Brevetes SGDG de type 1.

2.2. Méthodes

Les méthodes utilisées ont consisté à déterminer la qualité botanique, physicochimique, phytochimique et l'activité anti-radicalaire des racines de *C. procera*, *L. microcarpa*, et de *L. velutina*. Les éléments de qualité botanique portaient sur les caractères organoleptiques, microscopiques et granulométriques de la poudre de racines. Les éléments physicochimiques et phytochimiques déterminés étaient les teneurs, les substances extractibles et les constituants chimiques.

2.2.1 Détermination de la qualité botanique

- **Analyse organoleptique de la poudre de racines :**

Elle a porté sur la description de la couleur, la saveur et l'odeur de la poudre de racines.

La couleur a été déterminée en comparant une petite quantité de poudre de racines aux couleurs du dictionnaire de couleurs (www.code-couleur.com/dictionnaire/couleur-r.html).

La saveur a été déterminée en déposant une petite quantité de poudre de racines sur la langue et garder pendant quelques secondes puis le goût a été apprécié (amer, salé, sucré ou acide).

L'odeur a été déterminée en approchant aux narines une petite quantité de la poudre de racines entre le pouce et l'index pour savoir si elle caractéristique ou non.

- **Caractères microscopiques de la poudre de racines :**

Nous avons prélevé une petite quantité de la poudre à l'aide d'une spatule et mise dans un verre de montre, puis nous l'avons trituré avec le réactif de Gadzet du Chatelier. Nous avons monté sur une lame, une petite quantité de ce mélange, recouverte par une lamelle. Après nous avons appuyé légèrement pour homogénéiser la préparation, puis nous avons absorbé les bavures à l'aide d'un papier buvard. Nous avons ensuite examiné au microscope avec l'objectif 40 ; puis photographié les éléments microscopiques en utilisant le camera d'un téléphone mobile de marque SAMSUNG J6.

2.2.2 Détermination de la qualité physicochimique et phytochimique

- **Dosage des paramètres physicochimiques**

L'analyse a porté sur les teneurs en eau, cendres totales, cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique, substances extractibles par l'eau et par l'éthanol.

- **La teneur en eau**

Est déterminée par la méthode pondérale en évaluant la perte de poids de la prise d'essai par dessiccation à l'étuve après 24 heures. Une quantité de 2 à 3 g de poudre dans un verre de montre préalablement taré, a été placée dans l'étuve à 105 ± 2 °C pendant 24 heures et la perte en poids a ensuite été déterminée. Le pourcentage en eau a été déterminé par la formule suivante :

$$\%\ \text{en eau} = \frac{\text{Masse eau}}{\text{Masse prise d'essai}}\ \text{x}\ 100$$

- **Les cendres totales**

Trois prises d'essai de la poudre utilisée pour la teneur en eau ont été pesées dans 2 creusets en porcelaine préalablement tarés. Après incinération au four à une température d'environ 600 °C pendant 6 heures, et refroidis dans un dessiccateur, les masses des creusets contenant les cendres ont été déterminées. Le pourcentage des cendres totales est calculé par la formule suivante :

$$\%\ \text{Cendres totales} = \frac{\text{Masse cendres}}{\text{Prise d'essai}} \times 100$$

- **Les cendres chlorhydriques**

Ces cendres sont obtenues à partir de l'action de l'acide chlorhydrique dilué à 10 % sur les cendres totales et par calcination dans le four réglé à 600 °C pour une calcination pendant 6 h. La teneur en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur cendres insolubles dans HCl 10\% (\%)} = \frac{\text{Masse cendres HCl}}{\text{Somme des prises d'essaies}} \times 100$$

- **Les substances extractibles par l'eau et l'éthanol à 70 %**

Elles sont déterminées à partir de 1 g de la poudre avec 20 ml du solvant. Après filtration, le filtrat a été évaporé à sec dans un creuset préalablement taré. Le pourcentage de substances extractibles a été calculé par la formule :

$$\%\ Substances\ extractible = (Masse\ extrait - Masse\ du\ creuset) \times 100$$

Les solvants utilisés étaient l'eau après une décoction (5 %) de 15 minutes et l'éthanol à 70 % après une macération de 24 heures.

Extractions pour chromatographie sur couche mince

Décocté

Nous avons introduit 5 g de poudre de la drogue dans un ballon contenant de l'eau distillée (50 ml). L'ensemble a été maintenu en ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement à la température ambiante du laboratoire, nous avons filtré sur compresse puis sur coton. Nous avons concentré le filtrat à l'aide d'un Rotavapor sous vide à la température de 50°C. Nous avons ensuite lyophilisé l'extrait concentré après congélation. L'extrait obtenu a été conservé dans des flacons en verre, stériles et hermétiquement fermés.

Macération

A 5 g de poudre nous avons ajouté 50 ml dans l'éthanol. L'ensemble est laissé à la température du laboratoire pendant 24 heures, filtrer sur compresse puis sur coton. Nous avons concentré le filtrat à l'aide d'un Rotavapor sous vide à la température de 50°C. Nous avons ensuite lyophilisé l'extrait concentré après congélation. L'extrait obtenu a été conservé dans des flacons en verre, stériles et hermétiquement fermés.

Infusion

A 5 g de poudre nous avons ajouté 50 ml d'eau distillée préalablement bouillie dans un erlenmeyer 250 ml hermétiquement fermé pendant 15 mn, filtré sur compresse puis sur coton. Nous avons concentré le filtrat à l'aide d'un Rotavapor sous vide à la température de 50°C. Nous avons ensuite lyophilisé l'extrait concentré après congélation. L'extrait obtenu a été conservé dans des flacons en verre, stériles et hermétiquement fermés.

- **Caractérisation des constituants chimiques**

Les constituants chimiques des extraits ont été caractérisés par les réactions de colorations et de précipitation en tube et par chromatographie sur couche mince (CCM).

- **Réactions colorées et de précipitation en tube**

Les réactifs de caractérisation classique ont été utilisés pour mettre en évidence les groupes chimiques suivants : alcaloïdes (réactif de Dragendorff), anthracénosides (réaction de Bornträger), polyphénols et tannins (chlorure ferrique), flavonoïdes (réaction de la Cyanidine), stérols et terpènes (réaction de Lieberman), saponosides (présence de mousse persistance, indice de mousse) etc. Les résultats ont été exprimés en croix selon l'intensité.

- **Chromatographie sur conche mince**

Des extraits aqueux (une décoction, une macération et une infusion) ont été utilisés pour la CCM. Les plaques portant les dépôts d'échantillons ont été migrés dans le Butanol : Acide acétique : Eau (60 : 15 : 25) et dans Acétate d'éthyle-Méthyl Ethyle Cétone-Acide Formique –Eau (50-30-10-10) et après leurs migrations ont été respectivement révélés avec le $FeCl_3$ et le Godin.

2.2.3 Détermination de l'activité anti-radicalaire

L'activité anti-radicalaire des trois extraits aqueux a été évaluée en utilisant le test de réduction du radical DPPH par CCM. Le chromatogramme migré dans le système de solvant (Acétate d'éthyle-Méthyl éthyle cétone-Acide formique-eau : 50 :30 :10 :10) a été révélé par une solution méthanolique de DPPH (2 mg/ml). Les zones d'activités ont été déterminées par l'apparition d'une coloration jaune sur fond violet.

3 Résultats

3.1 Données botaniques

Caractères organoleptiques

Les résultats des caractères organoleptiques des poudres des racines sont mentionnés dans le tableau 1.

Tableau 1: Les caractères organoleptiques des poudres des drogues de nos échantillons

Drogues	Couleur	Odeur	Goût
Racine de *Calotropis procera*	Blanc crème (#FDF1B8)	Piquante	Sans saveur
Racine de Lannea microcarpa	Jaune de maïs (#f2d755)	Non caractéristique	Peu aigre
Racine de *Lannea velutina*	Marron (#582900)	Non caractéristique	Peu aigre

Seule la poudre de racine de *Calotropis procera* avait une odeur piquante et sans saveur.

Caractères microscopiques :

L'examen microscopique a révélé la présence des éléments suivants :

Lannea microcarpa

Fibre, parenchyme, cristaux d'oxalate de calcium, fibre contenant des cristaux d'oxalate de calcium, fragment de xylème ponctué, poil tecteur unicellulaire dans la poudre de la racine de *Lannea microcarpa* (voir figure 1)

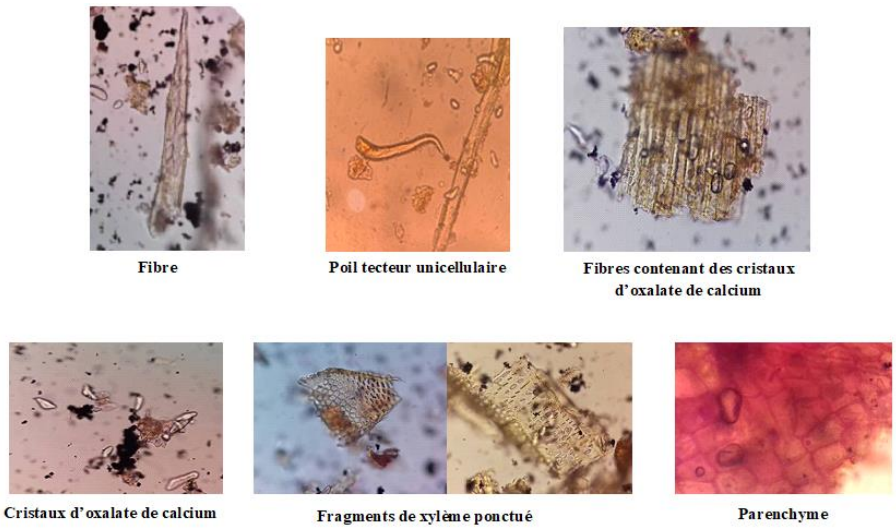


Fig. 1. Éléments microscopiques de la poudre de la racine de Lannea microcarpa

Lannea velutina

Fragment de xylème ponctué, fibres, fibres fusiformes, cristaux d'oxalate de calcium, fibre contenant des cristaux d'oxalate de calcium, poil tecteur unicellulaire dans la poudre de la racine de *Lannea velutina* (voir figure 2)

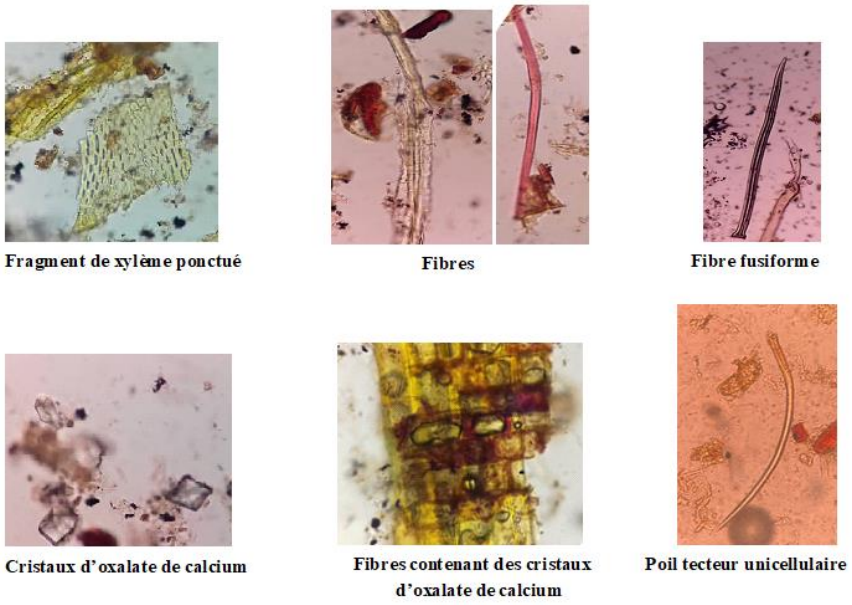


Fig. 2. Éléments microscopiques de la poudre de la racine de Lannea velutina

Calotropis procera

Fragment de xylème ponctué, fibre, grains d'amidon, fibre contenant des cristaux d'oxalate de calcium, cristaux de carbonate de calcium dans la poudre de la racine de *Calotropis procera* (voir figure 3)

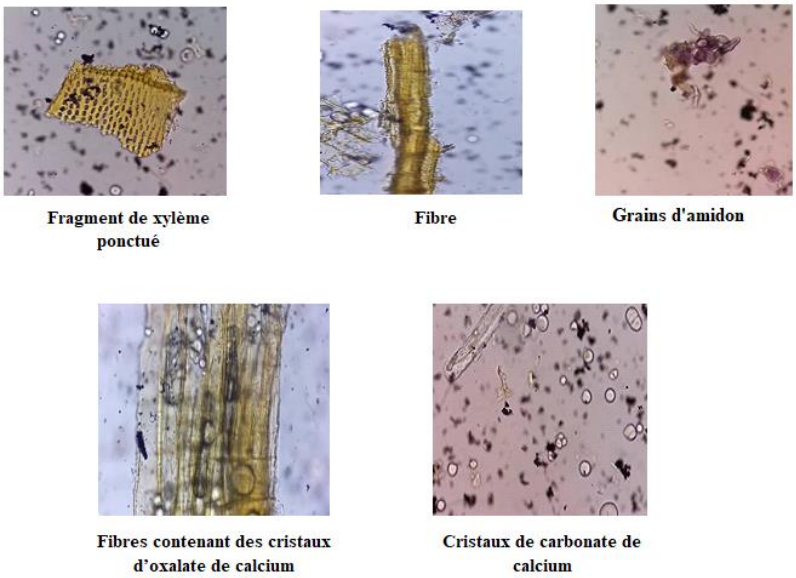


Fig. 3. Éléments microscopiques de la poudre de la racine de Calotropis procera

Teneurs et substances extractibles

Teneurs en eau et cendres

Les résultats des teneurs en eau et en cendres sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau 2 : Teneurs en eau et en cendres des racines de *Calotropis procera, Lannea microcarpa* et *Lannea velutina*

Dosage	RCp (%)	RLm (%)	RLv (%)
Teneur en eau	3,8	3,5	5,5
Teneur en cendre totales	2,66	2,66	2,84
Teneur en cendre chlorhydriques	1	0,5	0,5

R=Racines, Cp= *Calotropis procera*, Lm=*Lannea microcarpa*, Lv=*Lannea velutina*

Les teneurs en eau étaient toutes inférieures à 10% ce qui permet une bonne conservation. La teneur en cendre totale était presque la même dans tous les échantillons. La Teneur en cendre chlorhydriques était plus élevée dans la racine de *Calotropis procera* que les autres.

Substances extractibles

Le tableau suivant comprend les résultats des teneurs en substances extractibles par l'eau et l'éthanol à 70%.

Tableau 3 : Teneurs en substances extractibles par l'eau et l'ethanol 70% des racines de Calotropis procera, Lannea microcarpa et Lannea velutina

Dosage	RCp (%)	RLm (%)	RLv (%)
Substances extractibles par l'eau	5	6	6
Substances extractibles par l'éthanol 70%	4	4	5

R=Racines; Cp=Calotropis procera; Lm=Lannea microcarpa; Lv=Lannea velutina

Au regard de cet tableau, l'eau est le meilleur solvant pour extraire les constituants de nos échantillons.

Caractérisation des constituants chimiques :

Réactions en tube : Les constituants chimiques caractérisés par les réactions colorées et de précipitation en tube sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4: Résultats des réactions de caractérisations en tube réalisées sur les racines de Calotropis procera, Lannea microcarpa et Lannea velutina

Groupe chimique	**RCp**	**RLm**	**RLv**
Alcaloïdes	-	-	-
Anthocyanes	-	+	+
Anthracenosides	-	-	+
Caroténoïdes	-	-	-
Composés réducteurs	-	-	-
Coumarines	-	+	-

Flavonoïdes	-	+	+
Leucoanthocyanes	-	+	+
Mucilages	-	-	-
Oses et Holosides	+	+	+
Saponosides	+	-	-
Indice de mousse	125	…	…
Stérol-triterpène	-	-	-
Tanins	-	+	+
Hétérosides Cardiotoniques	+	-	-

R=Racines; Cp=Calotropis procera; Lm=Lannea microcarpa; Lv=Lannea velutina; + : Présence ; - : Absence.

Les réactions en tube ont révélés la présence des oses et holosides dans tous nos échantillons. Les Antracenosides ont été trouvés dans la racine de *Lannea velutina*, les Coumarines dans celle de *Lannea microcarpa*, des Saponosides dans celle de *Calotropis procera* avec un indice de mousse de 125.

Chromatographie sur couche mince

Constituants chimiques caractérisés par la chromatographie sur couche mince sont reportés dans les tableaux suivants.

Lannea microcarpa

La majorité des taches apparaissent visibles à UV à 254 nm.

Tableau 5: La chromatographie sur couche mince du décocté, d'infusé et du macéré de la racine de Lannea microcarpa dans le système Acétate d'éthyle-Méthyl Ethyle Cétone-Acide Formique –Eau (50-30-10-10) de proportion.

Extraits	**Observation**			Révélateur	
	Rf	254nm	366nm	Godin	FeCl3
Décocté	0.18			-	
	0.21		-	Verdâtre	
	0.31	Visible		Verdâtre	
	0.43	Visible			
	0.63		Bleu violet		
	0.86	Visible			
	0.93	Visible		Noirâtre	
Infusé	0.18		-	-	
	0.21			Noirâtre	
	0.31	Visible		Verdâtre	
	0.63			Noirâtre	
	0.87	Visible		Noirâtre	
	0.93	Visible			
Macéré	0.18				
	0.21			Noirâtre	
	0.31	Visible		Verdâtre	
	0.43				Noir
	0.56				Noir
	0.63	Visible			
	0.87	Visible		Noirâtre	Jaune
	0.93	Visible	Bleu violet	Noirâtre	Noir

Les taches verdâtres à la fluorescence et noirâtres pourraient être respectivement des flavonoïdes et des tanins.

Lannea velutina

La majorité des taches apparaissent visibles à la longueur d'onde 254 nm de la lampe UV.

Tableau 6: La chromatographie sur couche mince du décocté, d'infusé et macéré de la racine de Lannea velutina dans le système Acétate d'éthyle-Méthyl Ethyle Cétone-Acide Formique –Eau (50-30-10-10) de proportion.

Extraits	Observation			Révélateur	
	Rf	254nm	366nm	Godin	FeCl3
Décocté	0.18				
	0.21			Noirâtre	
	0.31	Visible		Verdâtre	
	0.43				Noir
	0.56	Visible	Bleu violet		
	0.63		Bleu violet	Noirâtre	
	0.87		Bleu violet	Noirâtre	
	0.93	Visible			
Infusé	0.18				
	0.21			Noirâtre	
	0.31			Noirâtre	
	0.56	Visible	Bleu violet		
	0.63		Bleu violet	Noirâtre	
	0.87			Noirâtre	
	0.93	Visible			Jaune
Macéré	0.18				
	0.21			Rouge	
	0.31	Visible		Rouge	
	0.43				Noir
	0.56		Bleu violet		
	0.63		Bleu violet	Rouge	
	0.87		Bleu violet	Noirâtre	
	0.93	Visible	Bleu violet	Noirâtre	Noir

Les taches **noirâtres** observées pourraient être des **tanins**.

Calotropis procera

Tableau 7: La chromatographie sur couche mince du décocté, d'infusé et du macéré de racine de Calotropis procera dans le système Acétate d'éthyle-Méthyl Ethyle Cétone-Acide Formique –Eau (50-30-10-10).

Extraits	Observation			Révélateurs	
	Rf	254nm	366nm	Godin	FeCl3
Décocté	0.18				
	0.21	Visible		Noirâtre	
	0.31			Noirâtre	
Infusé	0.18				
	0.21	Visible		Noirâtre	
	0.31			Noirâtre	
	0.43		Bleu violet		
	0.87			Noirâtre	
Macéré	0.21	Visible		Noirâtre	
	0.87			Noirâtre	
	0.93		Bleu violet		

Les taches **noirâtres** observées pourraient après révélation pourraient être des saponosides

D= Décocté, I= Infusé, M= Macéré

Activité anti radicalaire :

Ce chromatogramme nous montre une activité anti radicalaire intéressante des macérés des racines de *Lannea microcarpa* et de *Lannea velutina*. Le décocté et l'infusé de la racine de *Lannea velutina* ont montré une faible activité antiradicalaire ainsi que le macéré de la racine de *Calotropis procera*. Le décocté et l'infusé de la racine de *Lannea microcarpa* ainsi que ceux de la racine de *Calotropis procera* n'ont révélés aucune activité antiradicalaire (Figure 24).

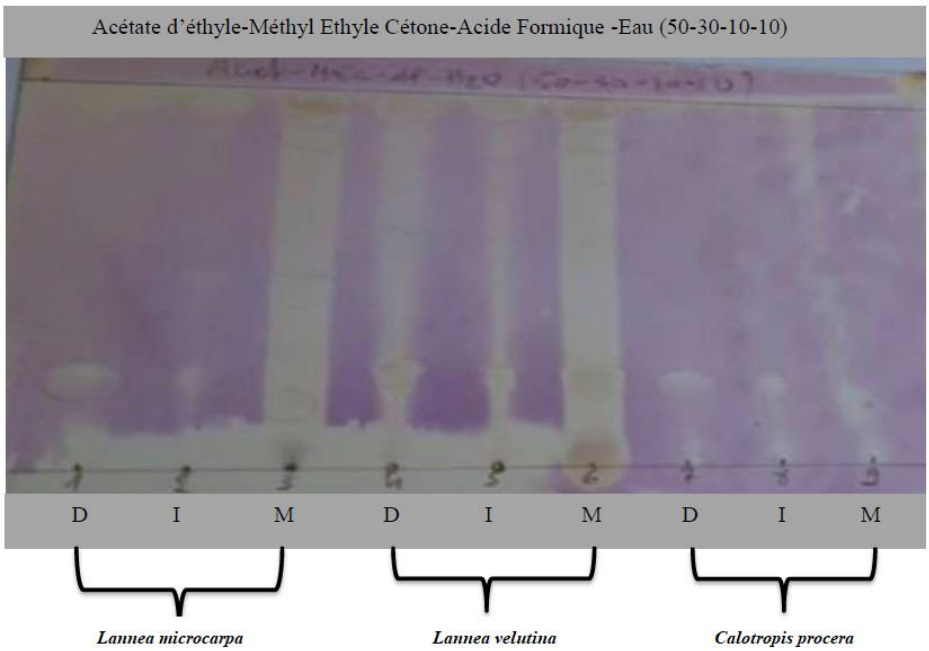


Fig. 4. Chromatogramme de l'activité anti-radicalaire des échantillons

Discussion

Du point de vue organoleptique des poudres des racines, seule celle de *Calotropis procera* avait une odeur piquante et sans saveur. Par contre *Lannea microcarpa* et *Lannea velutina* avaient une saveur peu aigre et pas d'odeur caractéristique. Les résultats microscopiques n'ont pas montré beaucoup de différence entre les trois échantillons. Concernant les résultats physicochimiques, les teneurs en eau dans tous les échantillons étaient inférieures à 10%. Ceci permet d'éviter les réactions d'oxydation, de fermentation et le développement des moisissures qui sont des phénomènes pouvant altérer la qualité du principe actif lors de la conservation pendant une longue période [11]. Les teneurs en cendres totales étaient (2,66 %) pour *Calotropis procera* et de *Lannea microcarpa* et 2,84 % pour *Lannea velutina*. Ouologuem et Sanogo ont trouvé des valeurs de cendres totales proches avec les racines de *Lannea microcarpa, Lannea velutina* et *Calotropis procera* [12,13]. Les teneurs en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étaient inférieures ou égales à 1 %. La faible teneur en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique pourrait être due à une faible contamination des échantillons par les éléments siliceux tels que le sable et la poussière. Ouedraogo et *al.* en 2016, ont trouvé une teneur en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique de 3,93% [14].

Les teneurs en substances extractibles étaient plus élevées avec l'eau même si les valeurs étaient inférieures à 10 %. Le criblage phytochimique a révélé la présence des oses et holosides avec *Lannea microcarpa*, *Lannea velutina* et *Calotropis procera*. Les flavonoïdes, les tanins, les oses et holosides, les leucoanthocyanes, les anthracénosides, les anthocyanes et les coumarines ont été retrouvés chez les deux Lannea avec *Lannea microcarpa* qui ne possède pas d'anthracénosides et *Lannea velutina* pas de coumarines. Des résultats similaires ont été obtenus avec *Lannea microcarpa* [15,16] et *Lannea velutina* [17,18,19]. Des hétérosides cardiotoniques et des saponosides avec un indice de mousse de 125 ont été identifiés uniquement chez *Calotropis procera*.

Les constituants antiradicalaires ont été retrouvés avec les extraits aqueux de *Lannea microcarpa*, *Lannea velutina* et *Calotropis procera* avec une faible activité pour *Calotropis*. Ces propriétés antioxydantes pourraient être dues à des tanins et des flavonoïdes [20]. Les flavonoïdes diminuent la perméabilité des capillaires sanguins et renforcent leur résistance. Ils possèdent aussi des activités anti-inflammatoire, antispasmodique, antiandrogénique, et antioestrogénique [21]. Les tanins avec leurs propriétés antioxydantes, contribueraient au renouvellement des cellules hyperplasiques et à la diminution du volume de l'adénome [22].

Conclusion

Les données botaniques, physicochimiques et phytochimiques de cette étude peuvent servir au contrôle de qualité des racines de *Lannea microcarpa*, *Lannea velutina* et *Calotropis procera*. La présence de constituants antiradicalaires entraine un effet bénéfique pour la prise en charge des symptômes de l'HBP. Ces résultats peuvent servir à la formulation de nouveau Médicament Traditionnel Amélioré (MTA) à base de *Lannea microcarpa*, *Lannea velutina* et *Calotropis procera* pour la prise en charge de l'hypertrophie bénigne de la prostate.

Conflit d'intérêts

Il n'y a pas eu de conflit d'intérêts.

Contributions des Auteurs

MLD a conçu, conduit l'étude et participé à la rédaction de l'article. AD, MH ont participé à la rédaction du texte. RS a relu et corrigé le texte.

Remerciements

Les auteurs remercient le personnel du Département Médecine Traditionnelle de l'Institut National de Santé Publique.

Références

[1]. Abdullahi, M., Yunusa, B., Mashi, S. A., Aji, S. A., & Alhassan, S. U. (2016). Urinary retention in adults male patients: Causes and complications among patients managed in a teaching hospital in North Western Nigeria. Open Journal of Urology, 6(07), 114.

[2]. Selius, B. A., & Subedi, R. (2008). Urinary retention in adults: diagnosis and initial management. American family physician, 77(5), 643-650.

[3]. Yenli, E. M. T., Aboaha, K., Gyasi-Sarponga, C. K., Azorliade, R., & Arhina, A. A. (2015). Acute and chronic urine retention among adults at the urology section of the Accident and Emergency Unit of Komfo Anokye Teaching Hospital, Kumasi, Ghana. African Journal of Urology, 21(2), 129-136.

[4]. Berthé, H. J. G., Kambou, D., Coulibaly, M. T., Diakité, M. L., Berthé, I., Diakité, A. S., ... & Ouattara, Z. (2018). Evaluation de la Satisfaction des Patients Apres Adenomectomie Transvesicale de la Prosate dans le Service D'Urologie du Chugabriel Toure. Mali medical, 33(1).

[5]. Abad, K. (2009). La Phytothérapie Dans Le Traitement De L'hypertrophie Benigne De La Prostate (Thèse de Doctorat).

[6]. Diarra, Y. (2005) : Etude de la phytochimie et des activités biologiques de Acanthospermum hispidum DC. (Asteraceae) et Curculigo pilosaSchum. et Thonn. (Hypoxidaceae), deux plantes utilisées dans le traitement traditionnel de l'hypertrophie benigne de la prostate (HBP). Thèse de Doctorat en pharmacie, FMPOS, Bamako, P : 12-50.

[7]. Diabaté, M. (2005). Etude de la Phytochimie et des Activités Biologiques d'une Recette Traditionnelle Utilisée dans le Traitement de l'hypertrophie Bénigne de la Prostate au Mali. Thèse de Doctorat en pharmacie, Bamako.

[8]. Diakité .F (2014) : Etude de la chimie et des activités biologiques de flueggea virosa (roxb. ex willd.) voigt (euphorbiaceae) utilisée dans le traitement traditionnel de l'hypertrophie bénigne de la prostate, Thèse de Doctorat en pharmacie, FMPOS, Bamako P : 107.

[9]. Coumare, A. (2018). Analyse De Trois Plantes Medicinales Utilisees Dans Le Traitement Traditionnel De La Retention Urinaire Vesicale A Segou (Mali). Thèse de Doctorat en pharmacie, Bamako.

[10]. Dénou, A., Haïdara, M., Diakité, F., Doumbia, S., Dembélé, D. L., & Sanogo, R. (2021). Phytochemicals and Biological Activities of Flueggea virosa (Phyllanthaceae) Used in the Traditional Treatment of Benign Prostatic Hyperplasia in Mali. Journal of Diseases and Medicinal Plants, 7(4), 119-126.

[11]. Evans W C. Trease and Evans Pharmacognosy, International Edition E-Book. Elsevier Health Science, 2009, 614 p.

[12]. Ouologuem, T. (1999). Etude de l'activité larvicide de quelques plantes médicinales du Mali sur les larves de Anopheles gambiae ss et Culex quinquefaciatus. Thèse de Doctorat en Pharmacie, FMPOS, Bamako (Mali).

[13]. Sanogo, A. (1999). Contribution à l'étude phytochimique des gommes et leur commercialisation au Mali. Thèse de Doctorat en Pharmacie, FMPOS, Bamako (Mali).

[14]. Ouedraogo, G. G., Ilboudo, S., Ouedraogo, N., Ouedraogo, S., Diallo, D., & Guissou, P. (2016). Phytochemical study and cardiovascular toxic effects investigation of root barks powder and extracts from Calotropis procera (AIT.) R. BR. World J. Pharm. Res, 5, 299-316.

[15]. Nacoulma, O. G. (1996). Plantes médicinales et pratiques médicales traditionnelles au Burkina Faso: cas du plateau central. Fac. Sci. Tech. Univ. Ouagadougou, 320, 42-53.

[16]. Ouédraogo, S., Belemnaba, L., Zague, H., Traore, A., Lompo, M., Guissou, I. P., ... & Bucher, B. (2010). Endothelium-independent vasorelaxation by extract and fractions from Lannea microcarpa Engl. and K. Krause (Anacardiaceae): possible involvement of phosphodiesterase inhibition. International Journal of Pharmacology and Biological Sciences, 4(2), 9.

[17]. Diallo, S.A. (2005). Etude de la phytochimie et des activités antioxydante et antiplasmodiale de quatre espèces de Lannea (Anacardiaceae) rencontrées au Mali. Thèse de Doctorat en pharmacie, FMPOS, Bamako (Mali), 101p.

[18]. Sérémé, A., Millogo-Rasolodimby, J., Guinko, S., & Nacro, M. (2008). Concentration en tanins des organes de plantes tannifères du Burkina Faso. Journal de la Société ouest-africaine de chimie, 25(1), 55-61.

[19]. Ouattara, L., Koudou, J., Zongo, C., Barro, N., Savadogo, A., Bassole, I. H. N., ... & Traore, A. S. (2011). Antioxidant and antibacterial activities of three species of Lannea from Burkina Faso.

[20]. Amezouar, F., Badri, W., Hsaine, M., Bourhim, N., & Fougrach, H. (2013). Évaluation des activités antioxydante et anti-inflammatoire de Erica arborea L. du Maroc. Pathologie Biologie, 61(6), 254-258.

[21]. Ghedira, K. (2005). Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. Phytothérapie, 3(4), 162-169.

[22]. Bruneton, J. (1993). Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales (No. 581.634 B7).

Criblage phytochimique et évaluation des activités antioxydantes et antibactériennes des écorces de tiges et racines de *Gardenia ternifolia* Schumach. & Thonn. (Rubiaceae)

Ouattara Logopho Hyacinthe[1,2*], Bamba Souleymane[3], Atsain-Allangba Marie Rosine[2], Yoro Thierry Dezay[4], Timotou Adéyolé[1], Traoré Nazange Karim[5], N'guessan Patrick Audrey[2], Kanga Yao[6], Kambiré Didjour Albert[1], Coulibaly Wacothon Karime[1], Zon Doumadé[1], Soro Dramane[6], Kablan Ahmont Landry Claude[1]

[1]*UPR de chimie organique, Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Chimie Bio-Organique et des Substances Naturelles, UFR SFA, Université Nangui ABROGOUA, Abidjan, Côte d'Ivoire.*
[3]*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE, Daloa, Côte d'Ivoire.*
[4]*Département de Biochimie-Génétique, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[5]*Département de Biologie-Animale, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[6]*Département de Biologie-Végétale, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
(*) : *Auteur de correspondance :* Ouattara Logopho Hyacinthe, *olhy@gmail.fr*

Résumé
Gardenia ternifolia est une plante utilisée pour traiter les infections bactériennes, l'hypertension artérielle et le cancer**.** Cette étude est basée sur le criblage phytochimique et l'évaluation des activités antioxydantes et antibactériennes des extraits hydro-éthanoliques, éthanoliques et aqueux de tiges et racines de *Gardenia ternifolia* en vue de fabriquer un phytomédicament. Le tri phytochimique réalisé en tube et par CCM a mis en évidence des polyphénols, flavonoïdes, coumarines, tanins, saponines, stéroïdes et terpénoïdes dans les extraits hydro-éthanoliques de tiges et racines de *Gardenia ternifolia*. Les acides phénoliques ont été découverts uniquement dans les tiges tandis que les alcaloïdes sont absents des deux organes étudiés. Les analyses en tube, par CCM et par spectrophotométrie vis-à-vis du radical libre DPPH ont signifiés des activités antioxydantes dans tous les extraits des deux organes testés. L'activité antibactérienne a montré que les extraits éthanoliques et aqueux des deux organes sont bactéricides (CMB=6,25 mg/mL) contre certaines souches testées. La présence des métabolites secondaires détectés serait à la base des activités antioxydantes et antibactériennes observées chez les tiges et racines de *Gardenia ternifolia*. Nous comptons évaluer la toxicité de ces deux organes, condition nécessaire pour fabriquer un phytomédicament à portée antiradicalaire et antibactérienne.
Mots clés : criblage phytochimique, antioxydant, antibactérien.

Abstract
Gardenia ternifolia is a plant used to treat bacterial infections, high blood pressure and cancer. This study is based on the phytochemical screening and the evaluation of the antioxidant and antibacterial activities of hydro-ethanolic, ethanolic and aqueous extracts of stems and roots of *Gardenia ternifolia* in order to manufacture a phytomedicine. The phytochemical sorting carried out in a tube and by CCM revealed polyphenols, flavonoids, coumarins, tannins, saponins, steroids and terpenoids in the hydro-ethanolic extracts of stems and roots of *Gardenia ternifolia*. Phenolic acids were found only in stems while alkaloids were absent from both organs studied. Analyzes in tube, by TLC and by spectrophotometry against the free radical DPPH signified antioxidant activities in all the extracts of the two organs tested. The antibacterial activity showed that the ethanolic and aqueous extracts of the two organs are bactericidal (MBC=6.25 mg/mL) against certain strains tested. The presence of the secondary metabolites detected would be the basis of the antioxidant and antibacterial activities observed in the stems and roots of *Gardenia ternifolia*. We intend to evaluate the toxicity of these two organs, a necessary condition for producing a phytomedicine with antiradical and antibacterial scope.
Keywords: phytochemical screening, antioxidant, antibacterial.

INTRODUCTION

Les hommes ont toujours utilisé les plantes, qui forment une source riche en produits naturels pour soigner diverses maladies **[1].** Ce recours à la médecine traditionnelle qui est mondial, mais particulier en Afrique **[2]**, est dû à l'inaccessibilité et aux coûts insupportables des médicaments modernes et centres de santé par la majorité des populations **[3]**. De plus certains de ces traitements dits conventionnels présentent des effets secondaires pour l'organisme humain **([4] ; [5]).** C'est dans ce sens que cette étude s'est intéressée à *Gardenia ternifolia* de la famille des Rubiacées, une plante de la pharmacopée ivoirienne qui est utilisée traditionnellement pour le traitement de plusieurs pathologies, telles que les infections bactériennes **[6]**, la diarrhée **[7],** l'hypertension artérielle **([8] ; [9]),** la nécrose de foie **[10]** et le cancer **[11]**. Ces pathologies sont pour la plupart causées par les infections microbiennes et l'excès de radicaux libres dans l'organisme. Ainsi, ce présent travail s'est fixé pour objectif d'infirmer ou confirmer l'utilisation traditionnelle des tiges et racines de *G. ternifolia* comme de bons antioxydants et antibiotiques capables de prévenir et/ou traiter les pathologies liées au stress oxydatif et aux bactéries.

I.1. MATÉRIEL ET METHODES

I.1. Matériel

I.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué d'écorces de tiges et de racines de *G. ternifolia*. Les différents organes ont été récoltés en février 2022 dans la ville de Korhogo (9° 27' 28'' Nord, 5° 37' 46'' Ouest), précisement dans le village de Kapékaha. Les différents organes ont été séchés pendant 5 jours à l'abri du soleil dans une salle à la température ambiante. Enfin, ces organes secs ont été pilés dans un mortier puis tamisés afin d'obtenir des fines poudres qui ont servi à préparer les différents extraits à tester.

I.1.2. Matériels et appareillage de laboratoire

Le matériel de laboratoire est composé de la verrerie usuelle, d'une balance électronique, d'un spectrophotomètre de marque JENWAY 7315, etc….

I.1.3. Réactifs et produits chimiques

Les produits chimiques de qualité analytique sont composés de solvant d'extraction, de réactifs de révélations, etc…

I.1.4. Souches bactériennes

Cinq (05) souches bactériennes ont été utilisées :

- 03 espèces *Staphylococcus aureus* : *S. aureus* ATCC 29213, *S. aureus* 06 UB/22 et *S. aureus* 27 UB/22 : toutes prélevées sur des peaux infectées.
- 01 espèce *Pseudomonas aeruginosa : P. aeruginosa* 97 UB/22.
- 01 espèce d'Entérobactérie : *Escherichia coli* 78 UB/22.

I.2. Méthodes

I.2.1. Extractions

Les techniques extractives par macération et par décoction ont été utilisées pour obtenir respectivement les extraits organiques et aqueux des deux organes étudiés de *G.ternifolia.*

I.2.1.1. Extraits aqueux

Une masse de 10 g de poudre de chaque organe est mélangée dans 100 mL d'eau distillée pendant 20min pour décoction. Après filtration et concentration, ces extraits ont servi à évaluer les activités antioxydantes en tube, par spectrophotométrie et antibactériennes.

I.2.1.2. Extraits éthanoliques

Une masse de 10 g de poudre de chaque organe est mélangée dans 100 mL d'éthanol pendant 24h pour macération. Après filtration et concentration, ces extraits ont servi à évaluer les activités antioxydantes en tube, par spectrophotométrie et antibactériennes.

I.2.1.3. Extraits hydro-éthanoliques

Une masse de 10 g de poudre de chaque organe est mélangée dans 100 mL du mélange éthanol/eau (70mL / 30 mL) pendant 24h pour macération. Après filtration et concentration, ces extraits ont servi d'une part, à évaluer le criblage phytochimique en tube et l'activité antioxydante (tube et spectrophotométrie), et d'autre part à préparer les extraits sélectifs

I.2.1.4. Extraits sélectifs

Un volume de 15 mL de chaque extrait hydro-éthanolique a été épuisé par fractionnements successifs avec (3 × 10 mL) d'hexane (C_6H_{14}), de dichlorométhane (CH_2Cl_2) et d'acétate éthylique (AcOEt)**.** Les différentes fractions organiques sélectives sont concentrées à l'étuve et ont été utilisées pour le criblage phytochimique et évaluer l'activité antioxydante sur plaque CCM.

I.2.2. Criblage phytochimique

I.2.2.1. Tests de réactions colorées

La recherche des polyphénols, flavonoïdes, coumarines, saponines, stérols et polyterpènes a été réalisée au moyen de tests colorés dans des tubes à essais suivant les techniques analytiques décrites dans les travaux de Ladyguina *et al.,* **[12]** ; Dohou *et al.,* **[13]** ; Békro *et al.,* **[14].**

I.2.2.2. Criblage phytochimique sur plaque CCM

La recherche des tanins, acides phénoliques et alcaloïdes a été réalisée au moyen de tests sur plaque CCM suivant les méthodes décrites par Ladyguina *et al.,* **[12]** et Mamyrbékova-Békro *et al.,* **[15]**

A l´aide de capillaires, 2 µL de chaque extrait sélectif est déposé sous forme de point et distant de 0,5 cm des deux bords de la plaque chromatographique. Les plaques CCM sont ensuite placées dans la cuve de migration contenant les solvants de migration (développants).

Après développement, les chromatogrammes ont été visualisés avec des révélateurs dans le visible. Les colorations apparaissant sous forme de spots, sont enregistrées et les rapports frontaux (Rf) calculés.

I. 2.3. Estimation du pouvoir antioxydant

I.2.3.1. Dépistage en tube vis-à-vis du DPPH des extraits éthanoliques

La méthode utilisée pour la réalisation de ce test est celle proposée par Popovici et *al.* **[16].**

Dans un volume de 0,5 mL de solution d'extrait sont ajoutés 1,5 mL de DPPH de couleur violette et la réaction positive se traduit par l'apparition d'une coloration jaune dans le milieu après 15 min d'incubation.

I.2.3.2. Dépistage par CCM vis-à-vis du DPPH des extraits sélectifs

Le dépistage du pouvoir antioxydant par CCM utilisé est celui mis au point par la méthode décrite par Takao *et al.,* **[17]**.

Un volume de 10 µL de chaque solution d'extrait végétal est déposé sur une chromatoplaque (gel de silice 60 F_{254}, sur support aluminium **(Merck)**), qui est ensuite placée dans une cuve à chromatographie saturée de solvant de migration. Après développement, les chromatogrammes sont séchés puis révélés à l'aide d'une solution éthanolique de DPPH (0,2 mg/mL). Après 30 min de temps optimal, les constituants de l'extrait présentant une activité antiradicalaire potentielle sont révélés sous forme de spots jaune-pâle sur fond violet.

II. 2.2. Évaluation de l'activité antioxydante par spectrophotométrie vis-à-vis du DPPH

L'évaluation du potentiel anti-oxydant des extraits s'est fait suivant la méthode de Blois **[18]**.

Le DPPH est solubilisé dans l'EtOH absolu pour obtenir une solution de concentration 0,3 mg/mL. Différentes gammes de concentrations (2 mg/mL, 1 mg/mL, 0,5 mg/mL, 0,25 mg/mL, 0,125 mg/mL et 0,0625 mg/mL) de l'extrait sont préparées dans l'EtOH absolu. Dans des tubes secs et stériles sont introduits 2,5 mL d'extrait végétal et 1 mL de solution éthanolique de DPPH. Après agitation, les tubes sont placés à l'abri de la lumière pendant 30 min. L'absorbance du mélange est ensuite mesurée à 517 nm contre un blanc formé de 2,5 mL d'EtOH pur et 1 mL de solution de DPPH. Le témoin positif de référence est l'acide ascorbique (vitamine C). Les pourcentages d'inhibition du DPPH sont calculés suivant la formule :

$$\mathbf{I(\%) = (A_b - A_e) / A_b \times 100}$$

I : pourcentage d'inhibition

$\mathbf{A_b}$: absorbance du blanc

$\mathbf{A_e}$: absorbance de l'échantillon

Les concentrations nécessaires pour piéger 50 % (CI_{50}) du DPPH sont déterminées sur les graphiques représentant le pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations des extraits ou de la vitamine C.

I. 2.3. Etude de l'activité antibactérienne des extraits aqueux et éthanoliques

L'étude antibactérienne s'est déroulée en 4 étapes :

- La première a été la réalisation d'un test de stérilité des extraits végétaux. A 10 mL de bouillon thioglycholate est ajouté 0,1 g de chaque extrait végétal à tester, et le mélange est incubé à 37°C pendant 24 h. Ensuite, la boite gélosée a été ensemencée par le bouillon. La boîte contenant la gélose nutritive a été incubée dans les mêmes conditions. La substance est déclarée stérile, si aucune colonie n'est visible sur la gélose **[19]**;
- La seconde étape a été le choix des bactéries. Les souches doivent être jeunes pour une fiabilité des résultats. Ainsi, il a été procédé à leur repiquage qui a consisté en l'ensemencement par strie à l'aide d'une anse calibrée à 2 µL sur gélose Mueller Hinton suivi d'une incubation à 37°C pendant 24 h. Les jeunes bactéries après leur croissance, sont utilisées pour l'expérience ;
- La troisième étape a consisté à déterminer l'efficacité antibactérienne des extraits en utilisant la méthode décrite par Wiegand *et al.* **[20]** et Biyiti *et al.* **[21].** Les boîtes sont d'abord ensemencées avec les souches bactériennes. Ensuite, des puits sont creusés dans les milieux de culture dans lesquels sont ajoutés les extraits à tester à une concentration de 50 mg/mL. Une fois les milieux secs, ils sont incubés à 37°C pendant 24 h. La présence d'une zone d'inhibition supérieure à 08 mm de diamètre indique que l'extrait présente une activité antibactérienne ;
- La quatrième étape a consisté à déterminer la CMI et la CMB selon Dosso & Faye-kette **[22].** Ces paramètres biologiques ont permis de vérifier les caractères bactéricide ou bactériostatique des extraits.

I.2.4. Analyses statistiques

Les analyses des mesures obtenues lors des différentes manipulations ont été faites à partir du logiciel EXCEL. Il a servi à tracer les différents diagrammes et aussi de déterminer le paramètre CI_{50} de chaque extrait.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Résultats

II.1.1. Rendements

Les valeurs des rendements obtenues après les différentes extractions de *G. ternifolia* sont consignées dans le tableau I. Ainsi, les rendements des extraits obtenus par macération et décoction sont compris entre 4,94±1,12 % et 43,79±0,95 % pour respectivement l'extrait éthanolique et l'extrait aqueux des racines de *G. ternifolia*.

		GTT Aq	GTT Et	GTT H-Et	GTR Aq	GTR Et	GTR H-Et
Rendements	r_1 (%)	17,1548	10,08	23,172	45,222	4,1536	12,315
	r_2 (%)	17,4268	12,0044	20,845	42,4048	6,6256	11,068
	r_3 (%)	16,8184	15,484	26,928	43,7536	4,0464	13,001
	r_{moy} (%)	**17,13**	**12,52**	**23,65**	**43,79**	**4,94**	**12,13**
Ecarts types		0,21	1,97	2,19	0,95	1,12	0,71

Tableau XII: Rendements des différents extraits de Gardenia ternifolia

II.1.2. Criblage phytochimique

II.1.2.1. Criblage phytochimique en tube

II.1.2.1.1. Détection des saponines (Indice de mousse)

Les saponines ont signifié leur présence dans les tiges et racines de *G. ternifolia*, à partir du calcul de l'indice de mousse (Im) dont les valeurs sont supérieures à 100 **(Tableau II).**

Tableau II : Détection des saponines (Indice de mousse)

	Hauteur de mousse (cm)										
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}	**Im**
GTT	0,7	**2,7**	2,9	3,6	4,2	4,8	5,2	5 ,9	6,2	7,0	**500**
GTR	0,2	0,7	**3,2**	3,3	3,4	5,0	6,2	7,4	8,0	8,8	**333,33**

II.1.2.1.2. Détection des polyphénols, flavonoïdes, coumarines, stérols et polyterpènes

Le resultat du criblage phytochimique des polyphénols, flavonoïdes, coumarines, stérols et polyterpènes dans les extraits hydro-éthanoliques des tiges et racines de *G. ternifolia* sont mentionnés dans le tableau III. Ils sont interprétés comme suit : (+) présence et (-) absence.

	Polyphénols	Flavonoïdes	Coumarines	Stérols et polyterpènes
GTT	+	+	+	+
GTR	+	+	+	+

Tableau III : Détection des polyphénols, flavonoïdes, coumarines et stérols-terpènes

II.1.2.2. Criblage phytochimique par CCM

L'identification des différents métabolites secondaires recherchés s'est faite à partir de solvants de migration ou développant que sont :

- Hexane / acétate d'éthyle (5 : 0,375 ; V/V) pour les extraits hexaniques ;
- Dichlorométhane / acétate d'éthyle /acide acétique (CH_3COOH) (1 :4 :1 ; V/V/V) pour les extraits dichlorométhanes et acétate-éthyliques ;

Les résultats des tests de recherche des alcaloïdes **(Tableau V),** des tanins et acides phénoliques **(Tableau IV)** sont mentionnés ci-après.

Extraits	R_f (Couleur) : *Composé possible*
GTT H-Et	0,91 (Gris) : tanin ; 0 ,12 (vert) : acide phénolique ; 0 ,00 (gris) : tanin
GTR H-Et	0 ,10 (Gris) : tanin

Tableau IV : Détection des tanins et acides phénoliques dans CH_2Cl_2/AcOEt/CH_3COOH (1 : 4 : 1)

Tableau XIII: Détection des alcaloïdes dans CH_2Cl_2/AcOEt/C_6H_{14}/CH_3COOH (1 : 4 : 1)

Extraits	R_f (Couleur) : *Composé possible*
GTT H-Et	Aucun alcaloïde identifié
GTR H-Et	Aucun alcaloïde identifié

II.1.2.3. Résumé du criblage phytochimique

L'ensemble des résultats obtenus au terme des tests de détection qualitative en tube et sur plaque CCM des métabolites secondaires est récapitulé dans le tableau VI.

Tableau VI : Tableau récapitulatif du criblage phytochimique des métabolites secondaires

	Polyph.	Flav.	Coum.	Sté.	Terp.	Sap.	Alca.	Tan.	A. phé.
GTT	+	+	+	+	+	+	-	+	+
GTR	+	+	+	+	+	+	-	+	-

(+) ; présence ; (-) : absence ; Polyph : Polyphénols ; Flav. : Flavonoïdes ; sté. : Stérols ; Terp. : Terpenes ; Coum. : Coumarines ; Sap : Saponines ; Alca. : Alcaloïdes.

II.1.3. Activités antioxydantes

II.1.3.1. Activité antioxydante en tube

Apres l'ajout de la solution de DPPH dans les extraits aqueux, éthanoliques et hydro-éthanoliques des tiges et racines de *G. ternifolia,* une coloration jaune a été observé indiquant ainsi la présence d'une activité antioxydante.

II.1.3.2. Activité antioxydante par CCM

Les mêmes solvants de migration qui ont servi à détecter les métabolites secondaires par CCM ont été utilisés pour évaluer le potentiel antioxydant par CCM. Les résultats de l'activité antioxydante des extraits vis-à-vis du radical DPPH sont mentionnés dans les tableaux VII et VIII. Ainsi les composés ayant manifestés une activité antioxydante en apparaissant en jaune sur fond violet seraient entre autres les tanins et acides phénoliques décelés lors du criblage phytochimique par CCM.

Tableau XIV : Phytocomposés piégeurs du DPPH dans CH_2Cl_2/AcOEt/CH_3COOH (1 : 4 : 1)

Extraits	R_f (Couleur) : *Composés possibles*
GTT H-Et	0,91 (jaune) : *tanin* ; 0,57 (jaune) : NI ; 0,46 (jaune) : NI ; 0.37 (jaune) : NI ; 0,31 (jaune) : NI ; 0,25 (jaune) : NI ; 0,19 (jaune) : NI ; 0,12 (jaune) : *acide phénolique* ; 0,06 (jaune) : NI ; 0,00 (jaune) : NI
GTR H-Et	0,38 (jaune) : NI ; 0,26 (jaune) : NI ; 0,21 (jaune) : NI ; 0,11 (jaune) : *tanin* ; 0,05 (jaune) : NI ; 0,00 (jaune) : NI

NI : composé non identifié.

Extraits	R_f (Couleur) : *Composé possible*
GTT H-Et	0,94 (jaune) : NI ; 0,81 (jaune) : NI ; 0,69 (jaune) : NI ; 0,04 (jaune) : NI
GTR H-Et	0,94 (jaune) : NI ; 0,85 (jaune) : NI ; 0,10 (jaune) : NI ; 0,05 (jaune) : NI

Tableau VIII : Phytocomposés piégeurs du DPPH dans CH_2Cl_2/AcOEt/C_6H_{14}/ CH_3COOH (1 : 4 : 1)
NI : composé non identifié.

II.1.3.3. Activité antioxydante par spectrophotométrie des extraits bruts aqueux, éthanoliques et hydro-éthanoliques

Cette méthode est scientifiquement plus précise que les méthodes qualitatives réalisées en tube et par CCM.

III.1.3.3.1. Pourcentages d'inhibition des extraits bruts aqueux, éthanoliques et hydro-éthanoliques et de la vitamine C

Les différents pourcentages d'inhibition du DPPH par les extraits aqueux, éthanoliques et hydro-éthanoliques et la vitamine C prise comme molécule de référence sont représentés par les figures 1 et 2. Les différents extraits montrent un potentiel anti-oxydant quelle que soit la concentration de l'extrait. Les pourcentages d'inhibition des tiges varient de 43,133±1,027% pour l'extrait aqueux à 98,689±0,109% pour l'extrait éthanolique tandis que ceux des racines varient de 32,481±1,988% pour l'extrait aqueux à 97,542±0,262% l'extrait hydro-éthanolique. Ceux de la vitamine C varient entre 63,913 ± 0,131 % et 99,705 ± 0,000 % aux mêmes intervalles de concentrations considérés.

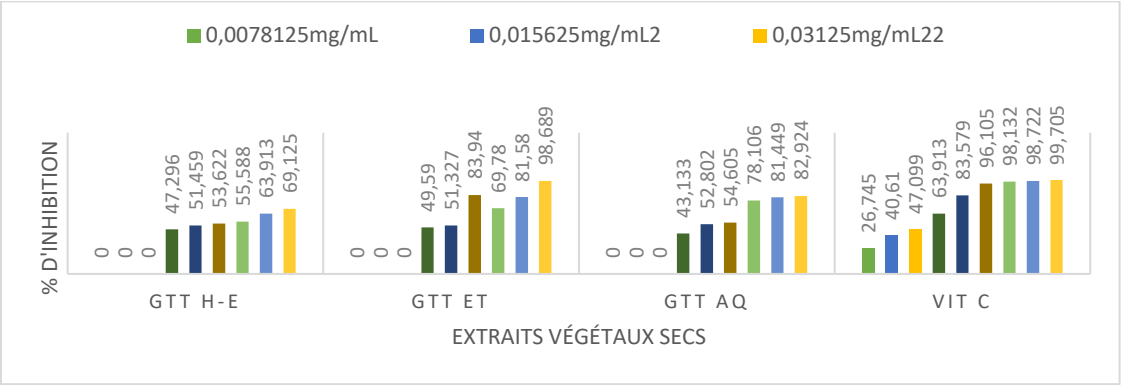


Figure 1 : Inhibition du DPPH par les extraits hydro-éthanoliques, éthanoliques et aqueux de GTT

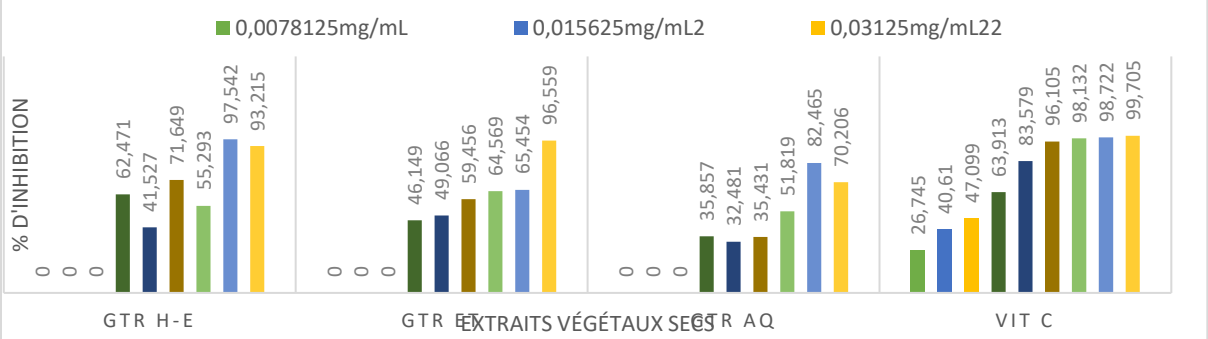


Figure 2 : Inhibition du DPPH par les extraits hydro-éthanoliques, éthanoliques et aqueux de GTR

II.1.3.3.2. Détermination des CI_{50} des extraits bruts aqueux, éthanoliques, hydro-éthanoliques et de la vitamine C

Les valeurs des CI_{50} des extraits aqueux et organiques consignées dans le tableau ci-après, varient entre 0,07833 mg/mL et 0,45013 mg/mL tandis que celle de la vitamine C est de 0,03664 mg/mL.

Tableau IX : Tableau récapitulatif des valeurs de CI_{50} (mg/mL) des différents extraits

Extraits	GTT H-Et	GTT Et	GTT Aq	GTR h-e	GTR Et	GTR Aq	Vit C
CI_{50}(mg/mL)	**0,10310**	**0,07833**	**0,10689**	**0,35582**	**0,13624**	**0,45013**	**0,03664**

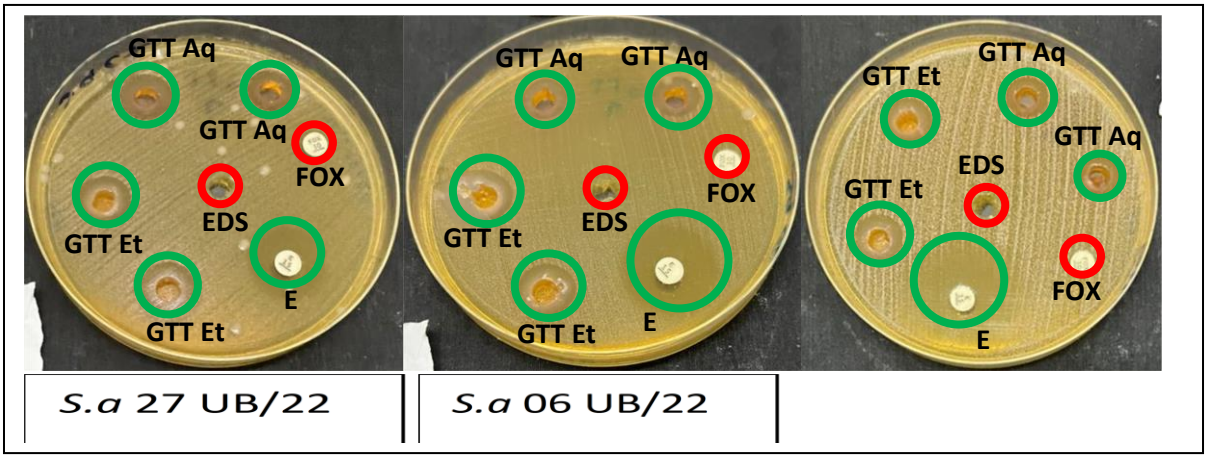
II.1.4. Activité antibactérienne

II.1.4.1. Stérilité des extraits bruts aqueux et éthanoliques

Le test de stérilité des extraits a consisté à vérifier si ces derniers n'étaient pas contaminés. Il en ressort qu'aucune colonie n'a été observée sur les différentes boîtes gélosées après 24 h. De ce fait, les extraits étudiés semblent ne pas présenter des signes de contamination.

II.1.4.2. Activité antibactérienne en milieu liquide des extraits bruts aqueux et éthanoliques

Les résultats de la sensibilité des bactéries vis-à-vis des extraits aqueux et éthanoliques des tiges et racines de *G. ternifolia* et des antibiotiques **(Figure 3)** sont consignés dans le tableau X. Ainsi les diamètres des disques d'inhibition des extraits aqueux, éthanoliques et hydro-éthanoliques sont compris entre 06,0±0,0 et 13,7±0,4 mm et ceux des antibiotiques entre 6±0 et 23,0±0,7 mm.



: Sensible : Résistant

Figure 3 : Test de sensibilité des extraits d'étude et des antibiotiques vis-à-vis des bactéries

Tableau X : Diamètres d'inhibition (mm) des bactéries vis-à-vis des extraits aqueux, éthanoliques et des antibiotiques de référence.

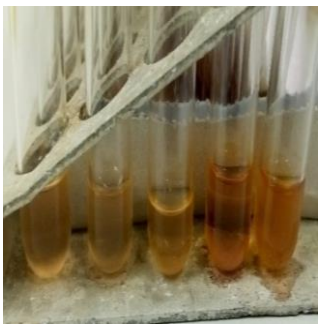
	G.T.T		G.T.R								
	H_2O	EtOH	H_2O	EtOH	FOX	E	CRO	TCC	IPM	CIP	EDS
S. A_1	**10,3**	**12,7**	**06,0**	**06,0**	06,0	**23,0**					06,0
S. A_2	**11,7**	**13,0**	**06,0**	**06,0**	06,0	**20,0**					06,0
S. A_3	**13,7**	**13,7**	**06,0**	**06,0**	06,0	**18,3**					06,0
E. C.	**06,0**	**06,0**	**06,0**	**06,0**			**23,7**	06,0			06,0
P. A	**06,0**	**06,0**	**06,0**	**06,0**					06,0	**28,0**	06,0

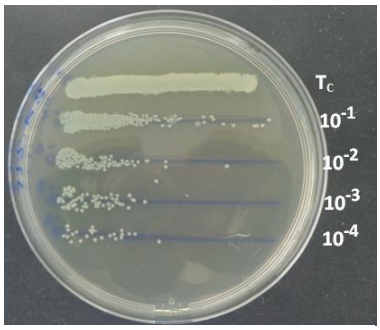
G.T.T : écorces de tronc de *Gardenia ternifolia* ; G.T.R : écorces de racine de *Gardenia ternifolia* ;; H_2O : eau ; EtOH : éthanol ; FOX : cefoxitine ; E : erythromycine ; CRO : ceftriaxone ; TCC : ticarcilline+acide clavulanique ; IPM : imipenème ; CIP : ciprofloxacine ; EDS : eau distillée stérilisée ; S. A_1 : *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ; S. A_2 : *Staphylococcus aureus* 06 UB/22 ; S. A_3 : *Staphylococcus aureus* 27 UB/22 ; E.

II.1.4.3. Activité antibactérienne en milieu liquide

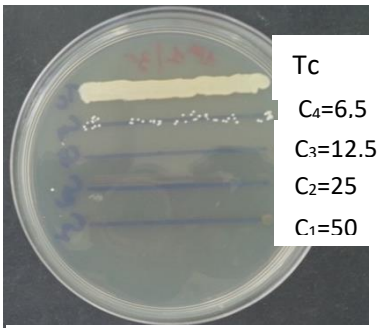
L'activité antibactérienne en milieu liquide a permis de déterminer les paramètres antibactériens CMI et CMB des extraits ayant présentés une activité sur les souches bactériennes utilisées. Il s'agit donc des extraits aqueux et éthanoliques des tiges de *G. ternifolia* sur les trois *Staphylococcus aureus* utilisés dans cette étude.

La figure 4 renseigne sur les techniques de détermination des paramètres antibactériens. Les valeurs obtenues et les interprétations associées sont consignées dans le tableau XI.





Boîte de pétri A



Boîte de pétri B

Figure 4 : Détermination des CMI et CMB de l'extrait aqueux et éthanolique des tiges de G. ternifolia

Tableau XV: Paramètres antibactériens des extraits sur les souches testées

Extrait	Souches	mg/mL	mg/mL	CMB/CMI	Interpretation
GTT H_2O	*S.a ATCC 29213*	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**
	S.a 06 UB/22	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**
	S.a 27 UB/22	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**
GTT EtOH	*S.a ATCC 29213*	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**
	S.a 06 UB/22	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**
	S.a 27 UB/22	**6,25**	**6,25**	**1**	**Bactéricide absolu**

II.2. Discussion

Le travail scientifique réalisé intervient dans le cadre de la valorisation des espèces végétales de la flore ivoirienne. Cette étude a consisté à effectuer le criblage phytochimique et l'évaluation des activités antioxydantes et antibactériennes des écorces de tiges et racines de *Gardenia ternifolia* en vue de confirmer ou infirmer leurs utilisations traditionnelles comme des antioxydants et antibiotiques capables de prévenir et/ou traiter diverses pathologies.

Les extractions par macération et décoction ont été réalisées avec l'eau, l'éthanol et le mélange eau/éthanol selon la méthode choisie. Les composés organiques sont plus extractibles avec le mélange de solvants eau/éthanol chez les écorces de tiges (23,65±2,19 %), par contre chez les écorces de racines, l'eau distillée présente le meilleur rendement d'extraction avec une valeur de 43,79±0,95 %. On note dans l'ensemble que les differents rendements sont relativement élevés, justifiant ainsi l'utilisation courante de ces differentes techniques d'extraction.

Le criblage phytochimique réalisé qualitativement en tube et par CCM avec les extraits de tiges et racines de *G. ternifolia* a révélé la présence de polyphénols, flavonoïdes, coumarines, tanins saponines, stérols et terpènes dans les deux organes. Les acides phénoliques ont été uniquement révélés dans les tiges tandis que les alcaloïdes sont absents des deux organes de la plante. Ces résultats sont en accord avec ceux des travaux réalisés sur la même espèce mais récoltée dans d'autres pays. En effet, les travaux réalisés par Diouf **[23]** ont montré la présence de saponines, stérols, triterpènes et des substances polyphénoliques tels que les tanins, flavonoïdes, et coumarines dans les racines de *G. ternifolia.* D'autres chercheurs ont identifié certains flavonoïdes et stérols dans les racines **([24] ; [25])**.

L'évaluation de l'activité antioxydante a été effectuée en tube et par CCM observée chez les extraits de racines et tiges de *G. ternifolia* pourrait s'expliquer en partie par la présence de ces métabolites secondaires détectés en leur sein. En effet de nombreuses études ont déjà montré les propriétés antioxydantes de ces composés **([26]**. En ce qui concerne l'activité antioxydante par spectrophotométrie, *la vitamine C signe la meilleure activité antioxydante avec une* CI_{50} de 0,03664 *mg/mL*. Cependant, l'activité antioxydante des extraits des tiges et racines de *G. ternifolia* n'est pas négligeable vis-à-vis de celle de la vitamine C. Par comparaison des CI_{50}, on note que CI_{50} *(*GTT Et*)* < CI_{50} *(GTT* H-Et*)* < CI_{50} *(*GTT Aq*) et* CI_{50} *(*GTR Et*)* < CI_{50} *(GTR* H-Et*)* < CI_{50} *(*GTR Aq*). Ainsi pour les deux organes, les extraits éthanoliques présentent une meilleure activité antioxydante que les extraits hydro-éthanoliques et encore mieux que les extraits aqueux. De plus les tiges sont en générale plus actives que les racines.*

L'évaluation de l'activité antibactérienne a montré que seuls l'extrait aqueux et l'extrait éthanolique des tiges de *G. ternifolia* ont eu des diamètres d'inhibition supérieurs à 10 mm, et ce uniquement sur les trois *Staphylococcus aureus* testés. Ainsi selon Biyiti **[21],** ces extraits sont efficaces sur ces trois bactéries Staphylococcus *aureus.* Cependant, les diamètres d'inhibition observés indiquent que l'extrait éthanolique des tiges est plus actif que son extrait aqueux.

Quant aux antibiotiques testés, seuls l'érythromycine (E), la ceftriaxone (CRO) et la ciprofloxacine (CIP) ont eu une activité sur les bactéries associées avec des diamètres d'inhibition allant de 18,33±0,44 à 28,0±0,0mm. A l'opposé l'imipenème (IPM), la ticarcilline+acide clavulanique (TCC), et la cefoxitine (FOX) n'ont exercé aucune activité sur les bactéries testées. Ainsi, il ressort que les tiges

de *G. ternifolia* possèdent une activité antibactérienne supérieure à celle de certains de ces antibiotiques de référence. Cette activité antibactérienne observée chez les tiges, pourrait se justifier par l'action conjuguée des métabolites secondaires actifs contenus dans cet organe. En effet, les activités antibactériennes desdits métabolites secondaires ont également été publiées par Osho **[27]** ; Lunga *et al.*, **[28]** et Ngbolua et *al*., **[29]**.

L'activité antibactérienne en milieu liquide a permis de déterminer les CMI et CMB qui représentent les paramètres antibactériens nécessaires à l'interprétation des propriétés bactériologiques des différents extraits testés. Ainsi l'extrait aqueux et l'extrait éthanolique des tiges de *G. ternifolia* sont bactéricides absolu contre toutes souches *S. aureus* (*S.a* ATCC 29213, *S.a* 06 UB/22 et *S.a* 27 UB/22) testées. Ce qui suggère que les tiges de *G. ternifolia* pourraient être utilisées activement contre *S. aureus*.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de confirmer ou infirmer l'usage des tiges et racines *G. ternifolia* comme un bon antioxydant et/ou antibiotique qui serait capable de traiter traditionnellement diverses pathologies.

Ainsi, les résultats du criblage phytochimique des différents extraits réalisés par des réactions colorées en tube et au moyen de la CCM ont pu mettre en exergue la présence des polyphénols, des flavonoïdes, des coumarines, des tanins, des saponines, des stérols et terpènes dans les tiges et racines de *G. ternifolia*. Quant aux acides phénoliques, ils ont été découverts uniquement dans les tiges. Par contre, les alcaloïdes ont été absents dans les deux organes étudiés.

L'activité antioxydante vis-à-vis du DPPH par des méthodes qualitatives (tube et CCM) et par une méthode quantitative (spectrophotométrie) des 02 organes a été évaluée. Il en ressort que ces organes renferment un bon profil antioxydant. Aussi, les tests quantitatifs par spectrophotométrie de la capacité antioxydante ont démontré que la vitamine C possède un meilleur pouvoir antioxydant (CI_{50} = 0,03664 *mg/mL*) que celui des tiges et racines de la plante. Cependant, cette activité antioxydante des tiges et racines n'est pas négligeable. Néanmoins, l'activité antioxydante des tiges est meilleure que celle des racines.

L'activité antibactérienne a été évaluée contre 05 souches bactériennes par la méthode de diffusion sur milieu solide et de dilution en milieu liquide. Les résultats obtenus ont montré que seuls les extraits aqueux et éthanolique des tiges de *G. ternifolia* sont bactéricides absolus et ce contre uniquement les souches *Staphylococcus aureus* testées.

Ces propriétés antioxydantes et antibactériennes observées seraient dues à l'action synergique, des métabolites secondaires présents dans ces deux organes. Ainsi les tiges pourraient être utilisées comme antioxydant et antibiotique sur uniquement les *Staphylococcus aureus*. Quant aux racines, elles seraient uniquement utilisables entant qu'antioxydant. Cependant, il est impératif de prouver l'innocuité de ces deux organes en vue de songer à produire un phytomédicament pour toutes les classes sociales.

RÉFÉRENCES BIBLOGRAPHIQUES

[1] Boubaker J. (2012). Isorhamnetin 3-O-robinobioside from Nitraria retusa leaves enhance antioxidant and antigenotoxic activity in human chronic myelogenous leukemia cell line K562. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 12 art pp.135.

[2] Organisation Mondiale de la Santé (OMS). 2002. Stratégie de l'OMS pour la médecine traditionnelle pour 2002-2005, Genève : 1-65.

[3] Cissé A, Guèye M, Koma S, Akpo LE, (2016). Ethnobotanique des plantes médicinales chez les bergers peuls de Widou Thiengoly de la commune de Téssékéré (Ferlo-Nord Sénégal).

[4] Brieger K., et al (2012). Reactive oxygen species : from health to disease. Swiss Medical Weekly. 142 : p. w13659.

[5] Suhaj M. (2006). Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. Journal of Food Composition and Analysis, 19 : 531–537. DOI : 10.1016/j.jfca.2004.11.005.

[6] Magassouba F.B., Diallo A., Kouyaté M., Mara F., Mara O, Bangoura O., Camara A, Traoré S, Diallo AK, Zaoro M, et al. (2007). Ethnobotanical survey and antibacterial activity of some plants used in Guinean traditional medicine. *Journal of Ethnopharmacol*,114: 44 -53.DOI:10.1016/j.jep.2007.07.009.

[7] Thiam MM. (2002). Contribution à l'étude de la valorisation et de la conservation "ex situ" de deux plantes de la pharmacopée traditionnelle sénégalaise : *Combretum Micrantum* et *Gardenia ternifolia*. Thèse, Université Cheik Anta Diop de Dakar, Sénégal

[8] Karou SD, Tchacondo T, Djikpo Tchibozo MA, Abdoul-Rahaman S, Anani K, Koudouvo K,.Kerharo J. (1971). Recherches ethnopharmacognosiques sur les plantes médicinales et toxiques de la pharmacopée sénégalaise traditionnelle. Thèse, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.

[9] Tekou E, Mouzou AP, Titrikou S, EkluGadegbeku K, Aklikokou K, Gbeassor M. (2012). Effets de l'extrait semiethanolique des feuilles de *Gardenia ternifolia* (Rubiaceae), Shum et Thunn sur le système cardiovasculaire du rat Wistar. *Journal de la Recherche Scientifique de l'Université de Lomé*, 14: 109-117.

[10] Dahiru Y.Y. D. (2015). Effect of aqueous leaves extract of *Gardenia ternifolia* plant on Carbon Tetrachloride-Induced Hepatotoxicity in rats. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 10(6): 73-82. DOI: 10.9790/3008- 10647382

[11] Tshibangu D.S., Divakar S., Ramanathan M., Syamala G.G., Ngbolua K-N., Mudogo V., Tshilanda D.D., Gbolo B.Z., Mpiana P. (2016). *In vitro* screening of the leaf extracts from *Gardenia ternifolia* (Forest Gardenia) for their anticancer activity. *Journal of Complementary and Alternative Medical Research*, 1(2): 1-7. DOI: 10.9734/JOCAMR/2016/28348.

[12] Ladyguina E., Safronitch L., Otriachenkova V., Bolandina I., Grinkevitch N., Sorokina A., Glizin V.I., Molodojnikova L.M., Mitin Y.S., Samilina I.A. & Ermakova V.A. (1983). Analyse chimique des plantes médicinales. Edition *Moska ; Vischaya Chkola* (traduit du russe) : 46-347.

[13] Dohou N., Yamni K., Tahrouch S., Idrissi H.L.M., Badoc A., Gmira N. (2003). Screening Phytochimique d'une endémique ibéro-marocaine *Thymelaea lithroïdes*. *Bulletin de la Societé de Pharmacie de Bordeaux*, 142 : 61-78.

[14] Békro Y. A., Békro M. J. A., Boua B. B., Tra bi F. H., Ehile E. E. (2007). Etude ethnobotanique et screening phytochimique de *Caesalpinia benthamiana* (Baill.) Herend. et zarucchi (Caesalpiniaceae). *Sciences et Nature*, 4: 217-225.

[15] Mamyrbékova-Békro J.A., Konan M.K., Békro Y.A., Djié Bi M.G., Zomi Bi T.J., Mambo V., Boua B.B. (2008). Phytocompounds of the extracts of four medicinal plants of Côte d'Ivoire and assessment of their potential antioxidant by thin layer chromatography. *European Journal of Scientific Research*, 24 (2): 219-228.

[16] Popovici C., Saykova I. and Tylkowsk B. (2009). Evaluation de l'activité antioxydante des composes phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de Génie Industriel*, 4: 25-39.

[17] Takao T., Kitatami F., Watanabe N., Yagi A. et Sakata K. (1994). A simple screening method for antioxydants and isolation of several antioxydants produced by marine bacteria from fish and shell fish. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 58(10), 1780-1783.

[18] Blois M. (1958). Antioxydant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181: 1199-1200.

[19] Akers M.J. (1985). Parental Quality Control: sterility, pyrogen, particulate and package integrity testing. Marcel Dekker Inc., New York, 253 p.

[20] Wiegand I., Hilpert K., Hancock R. E.W. (2007). "Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances." *Nature protocols*, 3 : 163-175.

[21] Biyiti L.F., Meko'o D.J.L., Tamzc V., Amvam Z.P.H. (2004). Recherche de l'Activité Antibactérienne de Quatre Plantes Médicinales Camerounaises. *Pharmacie Médicale Traditionelle Africaine*, 13: 11-20.

[22] Dosso M., Faye-kette H. (2000). Contrôle de qualité de l'antibiogramme en pratique courante : Expérience du laboratoire de bactériologie de l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire. Le bactériologiste internationale, n° spécial : 53 p.

[23] Diouf A. (2005). Contribution à l'étude chimique d'une plante Utilisée Au Sénégal contre le paludisme *Gardenia ternifolia*. Thèse, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.

[24] Ochieng CO, Midiwo OJ, Owuor OP. (2010). Anti-Plasmodial and larvicidal effects of surface exudates of *Gardenia ternifolia* aerial parts. *Research Journal of Pharmacology*, 7(1) : 53-58.

[25] Awas E, Omosa LK, Midiwo JO, Ndakala A, Mwanik J. (2016). Antioxidant activities of flavonoid aglycones from Kenyan *Gardenia ternifolia* Schum and Thonn. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 11(3): 136-141.DOI: 10.9790/3008-110304136141

[26] Kolak U. hacibekiroğlu .i.öztürk .m. özgökçe.f. topçu.g .et ulubelen .A . (2009). *Antioxidant and anticholinesterase constituents of salvia poculata .Turkish journal of chemistry.33 :813- 823.*

[27] Osho A. (2014). Propriétés Ethnopharmacologiques de *Ceasalpinia benthamiana*. Une critique Mini. *Colombie Microbiologie Research Journal*, 4(2) : 206.

[28] Lunga P.K., Qin Xu-Jie., Yang Xing W., Kuiate J.-R., Du Z.Z., Gatsing D. (2014). Antimicrobial steroidal saponin and oleanane-type triterpenoid saponins from *Paullinia pinnata*. *BioMed Central Complementary and Alternative Medicine*, 14: 369.

[29] Ngbolua K.N., Tshibangu D.S.T., Mpiana P.T., Mihigo S.O., Mavakala B.K., Ashande M.C., Muanyishay L.C. (2014). Antisickling and antibacterial activities of some extracts from *Gardenia ternifolia* subsp. Jovis-tonantis (Welw.) Verdc. (Rubiaceae) and *Uapaca heudelotii* Baill. (Phyllanthaceae). *Journal of Advances in Medical and Pharmaceutical Sciences*, *2*(1): 10-19.

Synthèse et activité de l'acide phénoxyacétique et de ses dérivés sur la croissance du riz (*Oryza sativa* L.) en riziculture pluviale

Aboudramane Kone[1]*, Tchambaga Etienne Camara[2], Francis Koffi Bedie[3], Louise Turquin[3], Drissa Sissouma[2]

[1]*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire de Biotechnologie, Agriculture et Valorisation des Ressources Biologies, UFR Biosciences, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
**kone.aboudraman@gmail.com*

Résumé : Le riz (*Oryza sativa* L.) est l'une des principales cultures dans de nombreux pays et est consommé par près de 2,5 milliards de personnes dans le monde. En Afrique, notamment en Côte d'Ivoire, le riz contribue à environ 17% de l'employabilité agricole et contribue à hauteur de 9,9 % au PIB. L'amélioration de son rendement en grain se fait par des apports d'engrais organique, d'engrais verts (légumineuses fixant l'azote atmosphérique) et des engrais chimiques NPK. Malgré ces apports, le rendement moyen de la production de riz, reste faible (1,24 t/ha). Actuellement en Côte d'Ivoire, les régulateurs de croissance sont utilisés dans la culture *in vitro*. En culture hydroponique, les dérivés de l'acide phénoxyacétique ont été utilisés dans la culture du bananier. Dans cette étude Sept (7) dérivés de l'acide phénoxyacétique ont été utilisés afin de stimuler les paramètres morphologiques de trois variétés de riz (WA638-1, C26, Nérica 2). La méthode de micro dilution a été utilisée lors des traitements. Les traitements T13, T14, T7, T8, T19 et T20 sont ceux qui ont amélioré les paramètres observés. Ces traitements pourront être utilisés dans les champs pour amélioration du rendement de la production du riz.
Mot-clés : Riz ; *Oryza sativa* L. ; régulateurs de croissance, acide phénoxyacétique

Synthesis and activity of phenoxyacetic acid and its derivatives on the growth of rice (*Oryza sativa* L.) in rainfed rice cultivation

Abstract: Rice (*Oryza sativa* L.) is a major crop in many countries and is consumed by nearly 2.5 billion people worldwide. In Africa, particularly in Côte d'Ivoire, rice contributes about 17% of agricultural employability and 9.9% of GDP. Grain yields are improved through the use of organic fertilizer, green manure (legumes that fix atmospheric nitrogen) and chemical NPK fertilizers. Despite these inputs, the average yield of rice production remains low (1.24 t/ha). Currently in Côte d'Ivoire, growth regulators are used in in vitro cultivation. In hydroponics, phenoxyacetic acid derivatives have been used in banana cultivation. In this study seven (7) phenoxyacetic acid derivatives were used to stimulate morphological parameters of three rice varieties (WA638-1, C26, Nérica 2). The micro dilution method was used in the treatments. Treatments T13, T14, T7, T8, T19 and T20 were those that improved the observed parameters. These treatments can be used in the field for rice grain recovery.
Keywords: Rice; *Oryza sativa* L.; growth regulators, phenoxyacetic acid

1. Introduction

La population mondiale augmentant, la production agricole devrait se développer proportionnellement pour pouvoir la nourrir. Cet accroissement pourrait se faire par l'augmentation des superficies des terres arables ou l'amélioration des rendements. De nos jours, avec la déforestation liée à une urbanisation rapide, seule une infime région de la planète peut significativement augmenter les superficies agricoles [1]. De ce fait, l'amélioration du rendement et la productivité des cultures en particulier le riz, sur les terres arables deviennent une nécessité. En Afrique subsaharienne et notamment en Côte d'Ivoire, le riz est consommé dans la plupart des ménages au moins une fois par jour et est entrain de remplacer les aliments traditionnels de base [2]. Troisième culture vivrière après l'igname et le manioc, le riz contribue à environ 17 % du total de l'employabilité agricole venant ainsi en 3e position après la cacaoculture et le maraîchage et participe à 9,9 % du PIB ivoirien [3]. L'amélioration de son rendement en grains est traditionnellement faite par des fertilisants tels que les matières organiques (fumier, fientes, lisier…), les engrais verts (légumineuses fixatrices d'azote atmosphérique) et les engrais chimiques NPK mis en place par la recherche agricole [4]. Malgré ces intrants, le rendement moyen (1,24 t/ha) de la riziculture pluviale en milieu paysan demeure faible [5]. Cela suggère l'adoption de nouvelles techniques respectueuses de l'environnement, rentables et faciles à utiliser afin d'augmenter le rendement en grain des variétés du riz. L'atteinte de ces objectifs pourrait se faire par l'amélioration

génétique, les systèmes de culture innovants, la greffe, la stimulation de la croissance par des micro-organismes ainsi que les régulateurs de croissance des plantes [6]. Depuis leur découverte, les régulateurs de croissance naturels et artificiels des plantes sont utilisés de plus en plus en horticulture et en agriculture pour modifier les plantes cultivées [7]. En effet, ils sont impliqués dans divers processus métaboliques des plantes. Parmi ces hormones, les auxines constituent une classe contrôlant les processus de croissance et de développement des plantes [8]. L'effet de l'amélioration de la formation des fruits par apport exogène des auxines a été mis en évidence chez la tomate [9]. Un des dérivés auxiniques notamment l'acide naphtalène acétique a optimisé le rendement potentiel en grains du riz [10]. L'apport de certains dérivés de l'acide phénoxyacétique en culture bananière a amélioré le rendement en fruit de cette culture [11]. Dans le souci de combler le déficit de production de riz en Côte d'Ivoire il nous ait parut opportun d'évaluer l'effet d'autres dérivés de l'acide phénoxyacétique sur le rendement de 3 variétés de riz.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

Matériel végétal

Le matériel végétal était constitué de trois variétés de riz mises au point par AfricaRice que la variété WAB638-1, le NERICA 2 et la variété C26. WAB638-1 a été choisi car c'est une variété très prisée pour son goût alors que le NERICA 2 et le C26 ont été choisi pour leur résistance et leur précocité.

Matériel chimique

Tous les réactifs et solvants ont été obtenus auprès des fournisseurs commerciaux et ont été utilisés tels quels. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Advance III (400 et 300 MHz pour ^{1}H et 101 et 75 MHz pour ^{13}C respectivement dans $CDC1_3$ et DMSO-d_6) à température ambiante. Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence et les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) tandis que les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est représentée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet dédoublé). Les masses moléculaires ont été déterminées par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) en mode électrospray (ESI). La progression de la réaction et la pureté des composés ont été vérifiées par CCM sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (Kieselgel 60 F254, MERCK). Les plaques sont révélées par fluorescence UV (λ = 254 nm) ou par une solution de $KMnO_4$ suivie d'un chauffage. Les bruts réactionnels ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (Kieselgel SI60, 40 - 63). Les points de fusion des composés solides ont été déterminés à l'aide d'un banc de Köfler avec une température maximale de 266˚C.

L'essai biologique a été réalisé par Laboratoire de Biotechnologie, Agriculture et Valorisation des Ressources Biologies de l'Université Félix Houphouët-Boigny à Azaguié (Abbé carrefour) au sud de la Côte d'Ivoire.

2.2. Méthodes

L'essai a été réalisé en milieu semi-contrôlé. Le dispositif expérimental utilisé a été un split-plot randomisé à 3 répétitions. Sept (7) dérivés de l'acide phénoxyacétique (2,5-DMPAA ; 2,4-DCPAA ; 2,4-DMPPA ; ACPA ; PPPA ; ACMA ; ACMPP) ont été évalués à trois (3) concentrations (10^{-5} M, 10^{-7} M et 10^{-9} M). Les unités expérimentales étaient constituées de lots élémentaires de cent trente-cinq (135) plants dans des sachets de dimension 28 cm x 20 cm remplis de terre issue de l'horizon 0-20 cm stérilisée. Ils étaient espacés de 0,5 m et subdivisés en 3 sous-lots de quarante-cinq (45) plants dont chacun représentait une hormone à l'une des concentrations. Ces sous-lots étaient également constitués de 3 lots de quinze (15) plants espacés de 0,5 m représentant une hormone avec une concentration associée à chaque variété et constituaient les traitements. La superficie totale de l'expérimentation était de 177,45 m^2.

Deux sarclages ont été faits aux 21^{e} et 40^{e} jours après semis (jas), les plants ont été arrosés tous les 2 jours selon les besoins de la culture. L'essai s'est déroulé sur une durée de 60 jours. Les solutions de concentrations 10^{-5} M, 10^{-7} M et 10^{-9} M des dérivés, obtenues par dilution des solution-mères à 10^{-3} M ont été appliquées aux plants de riz très tôt le matin (Tableau XVI). Trois applications foliaires ont été effectuées du 15^{e} au 25^{e} jas avec un espacement de 5 jours.

Tableau XVI. Concentrations des dérivés et les traitements

Dérivés	Concentrations (M)	Traitements
Témoin	0	T0
2,5-DMPAA	10^{-5}	T1
	10^{-7}	T2
	10^{-9}	T3
2,4-DCPAA	10^{-5}	T4
	10^{-7}	T5
	10^{-9}	T6
2,4-DMPPA	10^{-5}	T7
	10^{-7}	T8
	10^{-9}	T9
ACPA	10^{-5}	T10
	10^{-7}	T11
	10^{-9}	T12
PPPA	10^{-5}	T13
	10^{-7}	T14
	10^{-9}	T15
ACMA	10^{-5}	T16
	10^{-7}	T17
	10^{-9}	T18
ACMPP	10^{-5}	T19
	10^{-7}	T20
	10^{-9}	T21

Paramètres étudiés

Dans cette étude, la croissance a été évaluée par les dimensions de la hauteur (cm) et la circonférence (cm) ; le développement par le tallage des plants. Les mesures ont été prises pour un traitement donné, sur un échantillon de 45 plants représentant le nombre de plants des trois blocs pour le traitement. Les mesures débutées le 30e jas ont eu lieu tous les 15 jours.

Hauteur

La hauteur mesurée à l'aide d'un mètre ruban à partir du collet jusqu'à l'extrémité des feuilles des pieds principaux, a été exprimée en centimètre (cm) [12].

Circonférence

La circonférence des touffes des pieds de riz a été mesurée au collet des pieds de riz à l'aide d'un mètre ruban et exprimée en cm.

Nombre de talles

Le nombre de talles a été compté par pied et la moyenne exprimée par talles/pied [12].

Indice de vigueur

L'indice de vigueur végétative (IV) calculé selon la formule **$IV = \log (C^2 x H/4\pi)$** [14], a été modifiée et adaptée à notre essai en utilisant la circonférence $C = \pi D$.

C : circonférence (cm), H : hauteur (cm) et $\pi = 3{,}14$

Taux d'accroissement

Le taux d'accroissement (TA) indiquant l'activité des dérivés sur les paramètres : hauteur, circonférence, indice vigueur ou tallage, a été calculé selon la formule **$TA\ (\%) = [(Tn - T0) / T0] \times 100$** de [13].

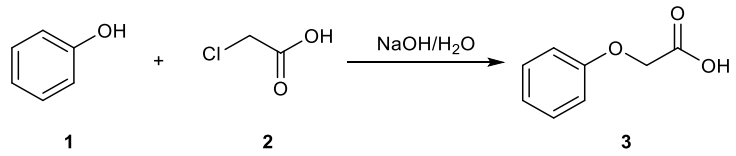
T0 : hauteur, circonférence ou tallage des plants témoins

Tn : hauteur, circonférence ou tallage des plants traités.

3. Résultats et discussion

3.1. Chimie

Les composés auxiniques, dérivés de l'acide phénoxyacétique utilisés, ont été synthétisés suivant la méthode de Pokorny [14]. La synthèse de l'acide phénoxyacétique **3** a été réalisée par réaction entre l'acide chloroacétique **2** et le phénol **1** en milieu alcalin. Le **3** est récupéré après acidification du milieu réactionnel (Schéma 1).

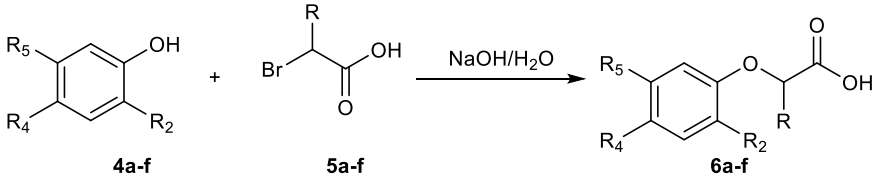


1 2 3

Schéma 1. Synthèse de l'acide phénoxyacétique

Les dérivés ont été mis au point suivant deux modulations entreprises autour de l'acide phénoxyacétique :
Modulation 1 : substitution sur le noyau benzénique
Modulation 2 : allongement ou ramification de la chaîne alkylique
Ces différentes modulations entreprises (Schéma 2) conduisent à six (6) dérivés de l'acide phénoxyacétique (**6a-f**) (

Tableau XVII).



4a-f 5a-f 6a-f

Schéma 2. Synthèse des dérivés de l'acide phénoxyacétique

L'analyse des spectres RMN (^{1}H et ^{13}C) des différents composés a permis de confirmer leur structure. Ainsi, les protons aromatiques du cycle benzénique ont été observés entre 6,7 et 7,58 ppm tandis que les protons non aromatiques sortent entre 2 et 5 ppm.

Tableau XVII. Les dérivés de l'acide phénoxyacétique

Composés	Structure	R	R_2	R_4	R_5
2,5-DMPAA	Acide 2,5-diméthylphénoxyacétique	H	CH_3	H	CH_3
2,4-DCPAA	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	H	Cl	Cl	H
2,4-DMPPA	Acide 2-(2,4-diméthylphénoxy)propanoïque	CH_3	CH_3	CH_3	H
ACPA	Acide phénoxyacétique	H	H	H	H
PPPA	Acide 2-phénoxypropanoïque	CH_3	H	H	H
ACMA	Acide 2-méthylphénoxyacétique	H	CH_3	H	H
ACMPP	Acide 2-méthylphénoxypropanoïque	CH_3	CH_3	H	H

3.2. Biologie

La hauteur des plants et les taux d'accroissement (TA) par rapport aux témoins des trois variétés présentées (Tableau XVIII) montrent une différence avec les traitements quelle que soit la variété ($P<0,000$). La hauteur des plants témoins, a été de 97,6 cm (WAB638-1) ; de 80,3 cm (C26) et de 84,3 cm (NERIA 2). Celle des plants traités a varié de 94,9 à 103 cm (WAB638-1), 57,50 à 83,6 cm (C26) et de 84,4 à 103,3 cm (NERICA 2).

Tableau XVIII. Effets des dérivés sur la hauteur des plants

Traitements	WAB638-1		C26		NERICA 2	
	Hauteur	TA	Hauteur	TA	Hauteur	TA
T0	97,6 ± 2,1	-	80,3 ± 1,1	-	84,4 ± 2,10	-
T1	95,1 ± 1,8	-2,56	64,5 ± 1,5	-19,68	98,0 ± 2,10	16,11
T2	96,3 ± 1,4	-1,33	67,1 ± 1,9	-16,44	95,2 ± 2,10	12,80
T3	96,8 ± 0,7	-4,92	57,5 ± 2,0	-28,39	94,1 ± 2,10	11,49
T4	96,3 ± 1,4	-1,33	61,6 ± 3,0	-23,29	91,0 ± 2,10	7,82
T5	96,8 ± 2,1	-0,82	58,4 ± 4,0	-27,27	99,0 ± 2,10	17,30
T6	94,9 ± 1,2	-2,77	62,4 ± 2,7	-22,29	99,0 ± 2,10	17,30
T7	104,2 ± 0,7	6,76	72,7 ± 1,4	-9,46	86,3 ± 2,10	2,25
T8	98,3 ± 1,1	0,72	64,3 ± 0,5	-19,93	97,3 ± 2,10	15,28
T9	97,2 ± 0,6	-0,41	65,2 ± 3,1	-18,80	100,9 ±2,10	19,55
T10	99,9 ± 1,2	2,36	66,1 ± 1,5	-17,68	92,0 ± 2,10	9,00
T11	102,0±1,0	4,51	69,1 ± 1,2	-13,95	100,1 ±2,10	18,60
T12	101,1±1,2	3,59	71,9 ± 1,1	-10,46	90,1 ± 2,10	6,75
T13	103,8 ± 1,9	6,35	70,2 ± 1,1	-12,58	93,2 ± 2,10	10,43
T14	102,2±1,2	4,71	63,8 ± 1,2	-20,55	92,6 ± 2,10	9,72
T15	96,4 ± 1,3	-2,25	64,1 ± 2,8	-20,17	103,3 ±2,10	22,39
T16	98,1 ± 1,1	0,51	63,2 ± 0,9	-21,30	93,3 ± 2,10	10,55
T17	99,8 ± 1,3	2,25	70,1 ± 1,0	-12,70	88,6 ± 2,10	4,98
T18	98,9 ± 1,5	1,33	66,7 ± 1,4	-16,94	88,1 ± 2,10	4,38
T19	99,3 ± 1,3	1,74	63,2 ± 2,2	-21,30	95,5 ± 2,10	13,15
T20	102,4 ± 2,0	4,92	60,6 ± 2,0	-24,53	97,07± 2,10	15,01
T21	96,9 ± 1,5	-0,72	83,6 ± 2,10	4,11	94,4 ± 2,10	11,85

La circonférence des plantes a varié de 10,5 à 19,3 cm (WAB638-1) ; de 9,7 à 18,5 cm (C26) ; de 6 à 12 cm (NERICA 2) et de 10,7 à 8,9 cm (témoins) avec une différence hautement significative (P<0,001) (Tableau XIX).

Tableau XIX. Effets des dérivés sur la circonférence des plants

Traitements	WAB638-1		C26		NERICA 2	
	circonf	TA	circonf	TA	circonf	TA
T0	10,7 ± 0,5	-	10,1 ± 0,5	-	8,9 ± 2,1	-
T1	10,5 ± 0,3	-1,87	11,1 ± 0,3	9,90	6,8 ± 2,1	-23,60
T2	12,2 ± 0,3	14,02	11,5 ± 0,2	13,86	8,0 ± 2,1	-10,11
T3	11,7 ± 0,2	9,35	10,4 ± 0,2	2,97	6,0 ± 2,1	-32,58
T4	11,8 ± 0,2	10,28	11,6 ± 0,3	14,85	6,0 ± 2,1	-32,58
T5	11,7 ± 0,3	9,35	11,7 ± 0,2	15,84	6,0 ± 2,1	-32,58
T6	11,9 ± 0,3	11,21	12,2 ± 0,4	20,79	6,9 ± 2,1	-22,47
T7	15,2 ± 0,4	42,06	15,6 ± 0,5	54,46	10,6 ± 2,1	19,10
T8	18,1 ± 0,7	69,16	14,2 ± 0,8	40,59	10,3 ± 2,1	15,73
T9	13,6 ± 0,4	27,10	14,0 ± 0,6	38,61	8,7 ± 2,1	-2,24
T10	15,4 ± 0,4	43,93	12,2 ± 0,5	20,79	7,2 ± 2,1	-19,10
T11	15,0 ± 0,8	40,19	13,3 ± 0,4	31,68	9,4 ± 2,1	5,62
T12	14,7 ± 0,5	37,38	15,2 ± 0,7	50,50	8,7 ± 2,1	-2,25
T13	11,7 ± 0,6	9,35	13,0 ± 0,7	28,71	11,4 ± 2,1	28,09
T14	16,2 ± 0,5	51,40	16,7 ± 0,8	65,35	10,4 ± 2,1	16,85
T15	10,5 ± 0,2	-1,87	10,2 ± 0,2	0,99	10,4 ± 2,1	16,85
T16	10,2 ± 0,3	-4,67	11,6 ± 0,5	14,85	5,4 ± 2,1	-39,33
T17	11,3 ± 0,2	5,61	9,7 ± 0,4	-3,96	5,7 ± 2,1	-35,96
T18	11,5 ± 0,2	7,48	10,9 ± 0,3	7,92	7,1 ± 2,1	-20,22
T19	16,6 ± 0,4	55,14	13,2 ± 0,9	30,69	12,0 ± 2,1	34,83
T20	19,3 ± 0,9	80,37	12,1 ± 0,8	19,80	11,4 ± 2,1	28,09
T21	15,7 ± 0,7	46,73	18,5 ± 0,4	83,17	10,1 ± 2,1	13,48

Les moyennes des hauteurs et des circonférences au collet, mesurés pour chaque traitement et variété ont permis de calculer les indices de vigueur (IV). Ils ont présenté des différences significatives entre

les traitements (P<0,001) (Tableau XX). Les résultats révèlent que les plants de la variété WAB638-1 traités avec les dérivés ACMPP et 2,4-DMPP à 10^{-7} M, ont donné les indices de vigueur les plus élevés. Pour ces deux traitements, la valeur moyenne de l'indice de vigueur a été de 4,6 avec les TA respectifs de 9,52 % suivi du dérivé ACMPP 10^{-5} M (4,5 soit 7,14 %). Le dérivé 2,5-DMPAA 10^{-7} M avec 4,1 a obtenu la plus faible valeur statistiquement identique à celle du témoin. Au niveau de C26, les plants traités aux dérivés ACMPP à 10^{-9} M (4,4 soit 10 %) et 2,4-DMPPA 10^{-5} M (4,3 soit, 7 %), ont eu les indices de vigueur les plus importants avec une influence identique. Leur effet a été suivi de celui du ACPA 10^{-7} M ; 2,4-DMPPA aux concentrations 10^{-7} M et 10^{-9} M avec une moyenne de 4,2 (5 %). Les traitements 2,5-DMPAA 10^{-9} M, ACPP 10^{-5} M et ACMA 10^{-5} M, ont donné les plus faibles valeurs avec une moyenne de 3,9. Concernant NERICA 2, les plants pulvérisés avec ACMA 10^{-5} M et 10^{-7} M ont eu l'indice de vigueur inférieur à celui du témoin (2,9 et 3,1 soit -12,12 et -6,06 %). En revanche, les plants qui ayant reçu les dérivés ACMPP 10^{-5} M (3,8 soit 15,15 %) et 10^{-7} M (3,7 soit 12,2 %) et ACPP 10^{-5} M (3,8 soit 15,15%) ont enregistré les plus grands indices de vigueur avec les taux d'accroissement correspondants.

Tableau XX. Effet des dérivés sur l'Indice de Vigueur (IV)

Traitements	WAB638-1		C26		NERICA 2	
	IV	TA	IV	TA	IV	TA
T0	4,2 ± 0,0	-	4,0 ±0,0	-	3,3 ± 0,0	-
T1	4,1 ± 0,0	-2,38	4,0 ±0,0	0,00	3,4 ± 0,0	3,03
T2	4,2 ± 0,0	0,00	4,1 ±0,0	2,50	3,2 ± 0,0	-3,03
T3	4,2 ± 0,0	0,00	3,9 ±0,0	-2,50	3,2 ± 0,0	-3,03
T4	4,2 ± 0,0	0,00	4,0 ±0,0	0,00	3,2 ± 0,0	-3,03
T5	4,2 ± 0,0	0,00	4,0 ±0,0	0,00	3,2 ± 0,0	-3,03
T6	4,2 ± 0,0	0,00	4,1 ±0,0	2,50	3,4 ± 0,0	3,03
T7	4,5 ± 0,0	7,14	4,3 ±0,0	7,50	3,6 ± 0,0	9,09
T8	4,6 ± 0,0	9,52	4,2 ±0,0	5,00	3,6 ± 0,0	9,09
T9	4,4 ± 0,0	4,76	4,2 ±0,0	5,00	3,2 ± 0,0	-3,03
T10	4,4 ± 0,0	4,76	4,1 ±0,0	2,50	3,4 ± 0,0	3,03
T11	4,3 ± 0,0	2,38	4,2 ±0,0	5,00	3,6 ± 0,0	9,09
T12	4,4 ± 0,0	4,76	4,3 ±0,0	7,50	3,4 ± 0,0	3,03
T13	4,2 ± 0,0	0,00	4,1 ±0,0	2,50	3,8 ± 0,0	15,15
T14	4,5 ± 0,0	7,14	4,3 ± 0,0	7,50	3,6 ± 0,0	9,09
T15	4,1 ± 0,0	-2,38	3,9 ±0,0	-2,50	3,6 ± 0,0	9,09
T16	4,1 ± 0,0	-2,38	4,0 ±0,0	0,00	2,9 ± 0,0	-12,12
T17	4,2 ± 0,0	0,00	3,9 ±0,0	-2,50	3,1 ± 0,0	-6,06
T18	4,2 ± 0,0	0,00	4,0 ±0,0	0,00	3,3 ± 0,0	0,00
T19	4,5 ± 0,0	7,14	4,1 ±0,0	2,50	3,8 ± 0,0	15,15
T20	4,6 ± 0,0	9,52	4,1 ±0,0	2,50	3,7 ± 0,0	12,12
T21	4,4 ± 0,0	4,76	4,4 ±0,0	10,00	3,7 ± 0,0	12,12

Les résultats relatifs aux activités des dérivés sur les talles montrent que les nombres moyens de talles ont été significatifs pour toutes les variétés. Les plantes de WAB638-1 ont eu les quantités les plus élevées avec 2,4-DMPAA 10^{-5} M (14 talles.pied^{-1} soit 366,6 %) suivi ACPP 10^{-5} M (12 talles.pied^{-}1 soit 300 %) et ACMPP 10^{-5} M et 10^{-7} M (11 talles.pied^{-1} soit 266,6 %). Ces traitements n'ont pas été statistiquement différents. Le nombre de talles produites par les plants traités avec les dérivés 2,5-DMPAA aux trois concentrations, 2,4-DCPAA 10^{-7} M et 10^{-9} M, ACPP 10^{-9} M, ACMA 10^{-5} et 10^{-7} M a varié de 3 à 4 talles.pied^{-1} sans différence avec le témoin qui a produit également 3 talles.pied^{-1}. Avec la variété C6, tous les dérivés ont favorisé le tallage quel que soit la concentration comparativement au témoin ayant produit 7 talles.pied^{-1}). Cependant le plus favorable a été 2,4-DMPPA 10^{-7} M (19 talles.pied^{-1} équivalant à 171,4 % par rapport au témoin). Le dérivé ACPP 10^{-7} M qui le suit a augmenté le tallage (17 talles.pied^{-1} soit 142 %). Au niveau de NERICA 2 2,4-DCPAA 10^{-5} M a exercé un effet inhibiteur sur la production de talles ainsi que ACMA 10^{-7} M. Ils produisent 2 et 4 respectivement alors le témoin en a produit 6. Les dérivés 2,5-DMPAA 10^{-7} M et 10^{-9} M d'une part et ACPA à 10^{-7} M et 10^{-}

^{9} M d'autre part avec 5 talles.pied^{-1} ont été proches du témoin. Le dérivé ACPP 10^{-5} M produisant 15 talles.pied^{-1} et stimulant le tallage de 150 % a été plus efficace pour cette variété. Sous les concentrations 10^{-7} M et 10^{-9} M, ACMPP d'une part et d'autre part, les dérivés ACPP et 2,4-DMPPA 10^{-5} M et 10^{-7} M qui ont produit 13 ; 11 et 12 talles.pied^{-1} respectivement ont été statistiquement identiques. Leur effet a été subjacent. La production de talles a eu un gain de 116,7 ; 80,3 et 100 %.

4. Conclusion

Cette nouvelle étude sur les dérivés de l'acide phénoxyacétique et leur effet sur la croissance du riz, nous a permis de synthétiser sept (7) composés. Ces dérivés ont été caractérisés par les méthodes courantes de spectroscopie (RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, masse et infrarouge).

L'évaluation des effets des composés synthétisés sur la croissance du riz *Oryza sativa* L. a donné des résultats satisfaisants.

Cette étude a montré l'influence réelle de certains dérivés de l'acide phénoxyacétique sur les paramètres étudiés. Ces effets ont varié selon le dérivé, la concentration, la variété et le paramètre. Ils ont été plus importants au niveau des dérivés à chaîne propanoïque. Ceux retenus ont été ACPP, 2,4-DMPPA et ACMPP aux concentrations 10^{-5} M et 10^{-7} M.

5. Bibliographie

[1] Pieri C. (1989). Fertilité des terres en savanes. Bilan de trente ans de recherche et de développement agricoles au sud du Sahara. Montpelier, CIRAD-IRAT, 444p.

[2] Dembélé, D. (2013). Impact des urines humaines hygiénisées sur les adventistes et la productivité du riz irrigué *Oryza sativa*, Bouaké 189 au nord de la Côte d'Ivoire. Mémoire de Master 2, Université Nangui Abrogoua, 69 p.

[3] Kouamé B.C. & Akpaud A.C. (2018). Présentation sur les infrastructures et maitrise de l'eau. https://riceforafrica.net/joomla/images/stories/PDF/gp_ci_fre2018.pdf

[4] Gala B.T.J., Camara M., Yao-Kouamé A. & Keli Z.J. (2011). Rentabilité des engrais minéral en riziculture pluviale : Cas de la zone de Gagnoa dans le centre-ouest de Côte d'Ivoire. *Journal of Applied Biosciences*, 46 : 3153-3162.

[5] ONDR. (2014). Strategie Nationale de Dévéloppement de la Riziculture 2012-2020. http://www.ondr.ci/infos_riz_systemes_production.php#:~:text=Les%20rendements%20sont%20faibles%20autour,repr%C3%A9sente%2080%25%20de%20la%20production.

[6] Gianfagna T.J. (1987]. Natural and synthetic growth regulators and their use in horticultural and agronomic crops, In Davis PJ (Ed). Plant hormones and their role in plant growth and development. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3585-3_32.

[7] Basra A. (2000). Les régulateurs de croissance des plantes en agriculture et en horticulture : leur rôle et leurs utilisations commerciales; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, États-Unis.

[8] Davies P.J. (2013). Plant hormones: Physiology, biochemistry and molecular biology. Dordrecht:Springer Science & Business Media.

[9] Davies P.J. (2013). Plant hormones: physiology, biochemistry and molecular biology. Dordrecht:Springer Science & Business Media. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0473-9.

[10] Sakuma S. & Schnurbusch T. (2020). Of floral fortune: tinkering with the grain yield potential of cereal crops. New Phytologist (2020) 225(5): 1873-1882, https://doi.org/10.1111/nph.16189.

[11] Turquin L., Ake S., Anno P., Degny R. & N'Guessan, Y.T. (2005). Activité de l'acide phenoxyacetique et de ses dérivés sur la croissance du bananier plantain (*Musa* AAB) cv CORNE 1 en culture hydroponique. *Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie*, 20: 31-60.

[12] Boro I.D. (2015). Etude comparative des performances agronomiques et économiques du systeme de riziculture intensif et des pratiques paysannes de la vallée du Kou au Burkina. Université Polytechnique de Bobodioulasso (UPB), 61p.

[13] Kouakou K.R. (2020). Évaluation de la productivité de deux vivo méthodes (plants issus de fragments de tige et multiplication sur souches décortiquées) et étude biochimique de la formation des vivo plants de bananier plantain [*Musa paradisiaca L. (Musaceae*)]. Thèse en Sciences Biologiques de l'Université Nangui Abrogoua, 180 p.

[14] Zimbahl R.L. (2010). An history of weed Sciences in United States. London and Burlington, MA, USA: Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/C2009-0-63984-2.

Activité neuroprotectrice de l'huile et de sa fraction insaponifiable extraites des amandes de *Afraegle paniculata* (Rutaceae) de Côte d'Ivoire

Bamba Souleymane [1,2*], Ouattara Logopho Hyacinthe [2, 3], Katou Yapo Séverin [2,4], Traoré Laciné [2,5], Gué Lieuné Alexis [2]

[1] *Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2] *Laboratoire de Chimie Bio-Organique et des Substances Naturelles, UFR SFA, Université Nangui ABROGOUA, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[3] *UPR de chimie organique, Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[4] *Département de Sciences et Technique,UFR Sciences Médicales, Université Alassane OUATTARA, 01 BPV 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire*
[5] *UFR des Sciences et Technologies, Université Man, Man, Côte d'Ivoire*
(*) : *Auteur de correspondance :Bamba Souleymane, bambasouley80@yahoo.fr*

Résumé :
La maladie d'Alzheimer est l'affection neurodégénérative et progressive caractérisée par une perte de la mémoire et une instabilité émotionnelle qui mène progressivement à une détérioration mentale voire à la mort. Cette maladie est devenue un problème de santé publique majeur du fait du vieillissement de la population. L'objectif de ce travail est la valorisation de la matière grasse non conventionnelle des amandes de *Afreagle paniculata* de Côte d'Ivoire. L'huile de *Afraegle paniculata* a été extraite par la méthode au Soxhlet avec 38,4% de rendement. La teneur en fraction insaponifiable (1,325%) a été déterminée. Le profil chromatographique a été déterminé au moyen de la chromatographie sur couche mince (CCM). Les composés révélés sont les triterpènes ; les stérols ; les polyterpènes ; les flavonoïdes. L'activité neuroprotectrice a été déterminée par le test d'alternance spontanée dans le labyrinthe Y, par le test d'évitement passif et par la mesure du stress oxydant dans l'hippocampe de la souris. La fraction insaponifiable a montré une activité neuroprotectrice très intéressante. Sa toxicité neuronale pourrait être étudiée afin de contribuer au traitement de la maladie d'Alzheimer.
Mots clés : *Afraegle paniculata*, matière grasse, maladie d'Alzheimer, effet neuroprotecteur

Abstract
Alzheimer's disease is a progressive neurodegenerative disease characterized by memory loss and emotional instability that gradually leads to mental deterioration and even death. This disease has become a major public health problem due to the aging of the population. The objective of this work is the valorization of the unconventional fat of almonds of Afreagle paniculata from Côte d'Ivoire. Afraegle paniculata oil was extracted by the Soxhlet method with 38.4% yield. The unsaponifiable fraction content (1.325%) was determined. The chromatographic profile was determined using thin layer chromatography (TLC). The compounds revealed are the triterpenes; sterols; polyterpenes; the flavonoids. Neuroprotective activity was determined by the Y-maze spontaneous alternation test, passive avoidance test, and measurement of oxidative stress in mouse hippocampus. The unsaponifiable fraction showed a very interesting neuroprotective activity. Its neuronal toxicity could be studied in order to contribute to the treatment of Alzheimer's disease.
Keywords : *Afraegle paniculata, fat, Alzheimer's disease, neuroprotective effect*

I- Introduction

Alois Alzheimer décrivit pour la première fois des altérations anatomiques inédites sur le cerveau d'une patiente (Mme Auguste Deter) décédée des suites d'une démence se caractérisant par des hallucinations visuelles, des troubles de l'orientation et de la mémoire [**1; 2**]. Ce type de démence par la suite fut nommée maladie d'Alzheimer par le psychiatre renommé Emil Kraepeli, responsable de la chaire de psychiatrie de Munich. Cette démence est devenue un problème majeur de santé publique à cause du vieillissement de la population [**3**]. Actuellement, il n'existe pas de médicament pour la maladie d'Alzheimer. Il est proposé plusieurs façons de prévenir la maladie d'Alzheimer, mais leur impact sur l'évolution et la gravité de la maladie n'ont pas été notés. Des études récentes ont montré que la minocycline, antibiotique du groupe des cyclines, (tétracyclines de deuxième génération) notamment utilisé comme anti-acnéique, aurait un effet positif sur l'amélioration des capacités cognitives chez les patients atteints de la maladie d'Alzheimer. C'est pourquoi l'utilisation de nouvelles substances dans le traitement de cette maladie sera la bienvenu. Ainsi l'objectif principal de ce travail est la valorisation de la matière grasse non conventionnelle des amandes de *Afraegle paniculata* de Côte d'ivoire dans le traitement de la

maladie d'Alzheimer. Pour y parvenir nous allons évaluer les effets neuroprotecteurs de l'huile et de sa fraction insaponifiable.

II- Matériel et méthodes

II-1. Echantillonnage

Les amandes de *Afreagle paniculata* ont été extraites des graines de fruits récoltés dans le jardin du Centre National de Floristique de l'Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan/Côte d'Ivoire) en juin 2014. Les amandes extraites ont été ensuite nettoyées à l'eau courante, puis séchées à l'étuve à 60°C pendant une semaine et pulvérisées avec un broyeur électrique.

II-2. Méthode d'extraction

II-2-1. de la matière grasse

10 g de la poudre de l'amande de *Afreagle paniculata* sont intimement mélangés avec 3 g de Na_2SO_4 anhydre dans un mortier en agate. Le premier mélange obtenu est introduit dans une cartouche de Wattman, recouverte d'un tampon de coton, et le tout est introduit dans la chambre d'extraction du Soxhlet, qui est connectée à un ballon à col rodé. Le ballon d'extraction est rempli avec 190 mL d'hexane. Un réfrigérant est adapté au-dessus de la chambre d'extraction. L'extracteur est chauffé au bain-marie à reflux pendant 2 h. Le solvant est distillé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif jusqu'à siccité. La matière grasse obtenue est pesée.

II-2-2. de l'insaponifiables

Cinq (5) g d'huile extraite ont été mélangés à 50 mL d'une solution de KOH éthanolique (2N). Le mélange obtenu a été porté à reflux pendant 1 h sur une plaque chauffante. Après refroidissement, 100 mL d'eau distillée y ont été ajoutés. L'ensemble a été transvasé dans une ampoule à décanter. La phase organique a été extraite avec 4 × 50 mL de pentane suivie d'un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. L'extrait organique a été ensuite séché sur Na_2SO_4 anhydre puis filtré et évaporé à sec sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu obtenu constituant la fraction insaponifiable a été séché puis pesé.

II-3. Chromatographie sur Couche Mince (CCM) de la fraction insaponifiable

Une quantité aliquote (environ 100 µg) de la fraction insaponifiable a été dissoute dans 1 mL d'hexane. Quelques gouttes de l'extrait ont été déposées sur des plaques CCM à l'aide d'une pipette pasteur. Le développant utilisé est le système de solvants hexane/acétate d'éthyle (4:1; v/v). La première plaque a été pulvérisée avec la solution éthanolique de rhodamine B (0,1%) et visualisés à l'UV à 365 nm. Quant à la seconde plaque, elle a été pulvérisée avec la solution de $KMnO_4$ (10%) puis chauffée jusqu'à apparition de tache jaune et visualisés à l'UV à 365 nm. Les rapports frontaux (Rf) ont été calculés.

II-4. Test Pharmacologique de la maladie d'Alzheimer

II-4-1. Animaux de traitement

Quarante-huit (48) souris Swiss mâles, âgées de 7 semaines et pesant 32-40g (au début des expériences) ont été utilisés tout au long de l'étude. Toutes les procédures d'animaux ont été menées dans le strict respect des Directives du 22 septembre 2010 (2010/63/UE) de l'Union Européenne.

II-4-2. Drogues et procédures d'administration

Les peptides $A\beta_{25-35}$ et Sc $A\beta_{25-35}$ ont été dissouts dans de l'eau distillée stérile à 3 mg/mL et conservés à -20°C. Avant l'injection, les peptides ont été incubés à 37 °C pendant 4 jours [**4**] . La fraction insaponifiable a été solubilisée dans du DMSO 100% et introduit (5 mL/kg de masse corporel) par injection intrapéritonéale (ip). Quant à l'huile, elle a été administrée (100 µL/20g de masse corporel) par gavage per os (po). La fraction insaponifiable/l'huile extraite/les solutions véhicules ont été administrées aux souris le premier jour d'expérience. Vingt minutes après, les peptides $A\beta_{25-35}$ et Sc Aβ (9 nmol/souris) ont été injectés par voie intracérébroventriculaire dans un volume final de 3 µL/souris **[4; 5; 6]**.

II-4-3. Test d'alternance spontanée dans le labyrinthe Y

Au septième jour d'expérience, tous les animaux ont été testés aux performances d'alternance spontanée dans le labyrinthe en Y, ce qui définit l'indice de la mémoire spatiale de travail **[4 ;5 ;6**]. Le labyrinthe est en PVC gris et de forme en Y. Chaque bras du labyrinthe fait 40 cm de long, 13 cm de haut, 3 cm de large à la base et 10 cm de large au sommet, et convergeant à un angle égal. La souris a été placée à l'extrémité d'un bras et laissée pour se déplacer librement pendant une session de 8 min. La série d'entrées dans les bras, y compris les éventuels retours dans le même bras, ont été enregistrés. L'indice de performance de la mémoire de travail des souris a été calculé. Les animaux qui présentent un comportement extrême (20% < % Alt > 90%, ou nombre d'entrées < 10) sont écartés du calcul.

II-4-4. Test d'évitement passif

La mémoire contextuelle à long terme des souris a été évaluée en utilisant une procédure d'évitement passif, avec la session d'acquisition au huitième jour d'expérience et la session de rappel au neuvième jour 9 d'expérience. Le dispositif de travail utilisé est une boîte en PVC à deux compartiments (15 x 20 x 15 cm) séparée par une porte guillotine. L'un des compartiments aux murs blancs a été éclairé par une lampe de 60 W placée à 40 cm au-dessus, et l'autre sombre aux murs noirs. Des chocs électriques (0,3 mA / 3 s) ont été délivrés au sol grillagé du compartiment noir par un générateur électrique. La souris a été placée dans le compartiment éclairé. A l'issue de 5 s, la porte guillotine a été ouverte. Lorsque la souris a posé les quatre pattes dans le compartiment sombre, la porte à guillotine a été refermée et la souris recevait immédiatement un choc électrique pendant 3 s. La latence de passage, qui est, le temps pour entrer dans le compartiment sombre, et la sensibilité aux chocs sont enregistrées. La sensibilité aux chocs électrique a été appréciée par 0 si la souris n'a pas réagi; par 1 si la souris a tremblé ; par 2 si la souris a tremblé et crié à la fois. Un test de rappel a été effectué au bout de 24 h dans les mêmes conditions **[5; 6]**. Les animaux qui montrent des latences < 10 s et une sensibilité aux chocs égale à 0 sont écartés des calculs.

II-4-5. Mesure des espèces réactives de l'oxygène

L'hippocampe a été homogénéisé dans un tampon de tris 20 mM, KCl 40 mM, EGTA 2 mM, sucrose 250 mM, puis centrifugé à 1000 g à 4°C pendant 5 min. 10 µL du surnageant est dilué 10 × dans un tampon de phosphate en présence de 2',7'-dichlorofluorescein diacetate (DCF-DA) 0,5 µM (Sigma-Aldrich). Les échantillons sont incubés pendant 30 min à 37°C. Les fluorescences du DCF formée est excitée à 485 nm et émise à 530 nm, mesurée par spectrofluorimètre. Les densités optiques, moins le blanc, sont ramenées à la quantité de protéines dans l'échantillon. Les protéines sont dosées par la méthode BCA avec l'albumine sérique bovine (BSA) comme standard.

II-4-6. Analyse statistique

Les résultats ont été exprimés en moyenne ± SEM, à l'exception des latences d'évitement passif. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide d'analyse de variance ANOVA (valeur F), suivie de post-hoc test de comparaison multiple de Dunnett. Les latences d'évitement passif ne suivent pas une distribution gaussienne, par conséquent, les données ont été analysées en utilisant Kruskal- Wallis ANOVA non paramétrique (valeur H), suivi par le test de comparaison multiple de Dunn. Dans tout essais, le critère de signification statistique était $P<0,05$.

III-Résultats et discussion

III-1. Teneur en matière grasse et en insaponifiables de *Afreagle paniculata*

La matière grasse des amandes de *A. paniculata* obtenue avec un rendement de 38,4 ± 0,5% est une huile de couleur jaune-or. Cette teneur est comparable à celle des huiles des oléagineux couramment utilisées en huilerie (coton 35%-40% **[7]**; colza 37,3%-42%; palmiste 33,3%-50%; tournesol 36,7%- 47,7% **[8]**. Sur le plan quantitatif, cette proportion en huile permet de classer ce fruit parmi les oléagineux potentiels pour la production d'huile végétale **[7]**. *A. paniculata* est une oléagineuse à moyenne teneur en matière grasse (35%-55%) **[9]** . La teneur en insaponifiables de la matière grasse de *A. paniculata* est de 1,325± 0,075%. Ce taux est dans la moyenne des rendements rencontrés dans la littérature **[10]**.

III-3. Analyse de la fraction insaponifiable au moyen de la CCM

Les différentes classes de constituants de la fraction insaponifiable de la matière grasse de *A. paniculata* ont été séparées à l'aide de la CCM, en employant le mélange hexane/acétate d'éthyle (4:1) comme le développant. Les constituants chimiques d'un insaponifiable peuvent être extrêmement variés. Les deux spots (Rf= 0,16 et 0,08) de Rf proche de celui du cholestérol (Rf=0,14), utilisé comme témoin, peuvent être attribués respectivement à un méthylstérol et à un stérol. Le spot de Rf=0,24 pourrait être attribué à un hydrocarbure triterpénique ou à un xanthophylle (Rf= 0,02) **[10 ;11 ;12]**. Les stérols se révèlent à 366 nm avec le réactif de Liebermann-Bürchard en jaune et jaune-vert. Quant aux polyterpènes, ce réactif les classifie en génines triterpéniques si au visible les taches sont bleues, violettes ; en triterpènes de type oléanane et ursane si les taches à 366 nm sont rouges et en triterpènes de type lupane si les taches se fluorescent en jaune orangé à 366 nm. Certains stérols et polyterpènes se révèlent en bleu et en violet respectivement par le réactif de Godin. Ce dernier révèle aussi les flavonoïdes en jaune et orange sous l'UV à 366 nm. A cet égard, nous pouvons admettre que les insaponifiables de l'huile de *A. paniculata* contiennent deux triterpènes : l'un de type oléanane et ursane (Rf=0,96) et l'autre de type lupane (Rf=0,7), une génine triterpénique (Rf=0,61), deux stéroïdes (Rf=0,08 et 0,17), trois composés polyterpéniques (Rf=0,93, 0,49 et 0,43) et deux flavonoïdes (Rf=0,90 et 0,24).

III-4. Test d'alternance spontanée dans le labyrinthe Y

III-4-1. Effets de l'huile brute des amandes de *A. paniculata*

Dans cette expérience on observe moins d'alternance chez les animaux contrôles ayant reçu le peptide Aβ$_{25-35}$ (toxique) par rapport à ceux qui sont sous l'effet de peptide Sc.Aβ (non toxique) (**Figure 1a)**. L'administration de l'huile brute de *A. paniculata* aux animaux ne provoque qu'une diminution de 25% avec une grande variabilité des déficits d'alternance induite par Aβ25-35 (**Figure 1a)**. Par ailleurs, aucun effet des traitements n'est observé sur le nombre d'entrées (locomotion) dans les bras explorés chez les souris ayant reçu ces deux peptides et l'huile brute (Figure **1b).** Ainsi, nous ne pouvons-nous prononcer sur un éventuel effet neuroprotecteur de l'huile brute des amandes de *A. paniculata*.

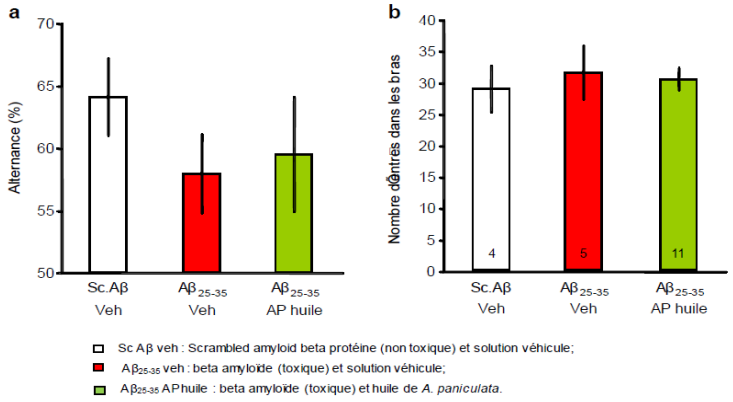


Figure 1 : Effets de l'huile brute des amandes de *A. paniculata* sur les déficits alternance spontanée induits par Aβ25-35 chez la souris : (**a**) pourcentage d'alternance et (**b**) nombre total de bras explorés. Le nombre d'animaux par groupes est indiqué en (b). Aucune analyse statistique n'a été faite vu le nombre trop faible d'animaux par groupe

III-4-2. Effets de la fraction insaponifiable

L'injection d'oligomères solubles d'Aβ$_{25-35}$ (peptide toxique) induit une diminution importante du pourcentage d'alternance (**Figure 2a**) par rapport aux souris injectées avec le peptide contrôle, non toxique, Sc.Aβ.

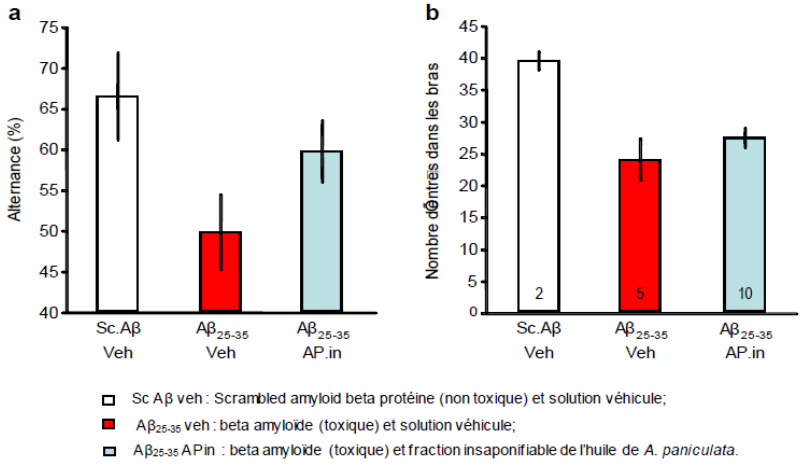


Figure 2 : Effets de la fraction insaponifiable sur les déficits alternance spontanée induits par Aβ25-35 chez la souris : (**a**) pourcentage d'alternance et (**b**) nombre total de bras explorés. Le nombre d'animaux par groupes est indiqué en (**b**). Aucune analyse statistique n'a été faite vu le nombre trop faible d'animaux par groupe.

L'administration de la fraction insaponifiable (30 mg/kg) chez les animaux ayant reçu le Aβ*25-35*, provoque une prévention conséquente des déficits de l'ordre de 60% (**Figure 2a**). On note qu'en parallèle le traitement avec le peptide Aβ25-35 a provoqué une diminution de la locomotion (**Figure 2b**), ce qui n'est pas affecté par la fraction insaponifiable.

III-4-3. Test d'évitement passif

Ce test mesure la mémoire non-spatiale à long-terme et est donc une mesure complémentaire du test d'alternance. Les animaux ont été entrainés une semaine après injection du peptide, 24 h après le test d'alternance. Le rappel est fait 24h après l'entrainement. Les solutions véhicules n'étant pas les même pour la fraction insaponifiable (DMSO) et l'huile brute (huile de sésame), les graphes sont tracés séparement.

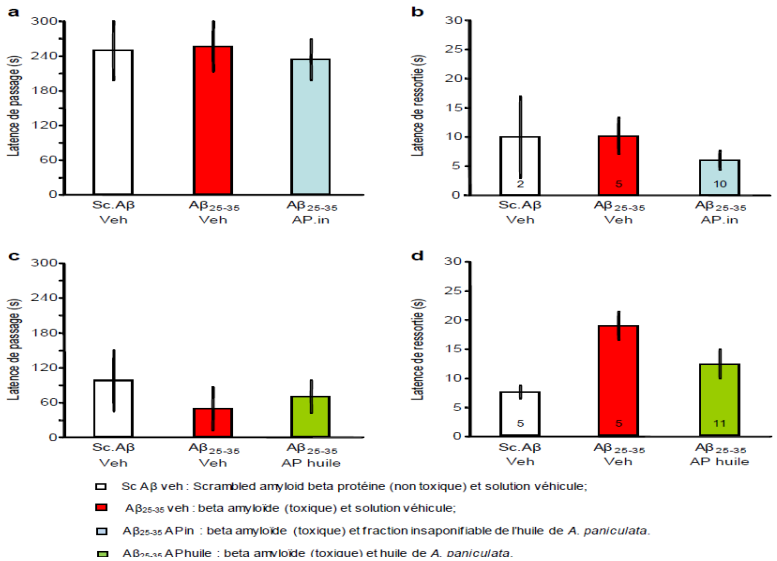


Figure 3 : Effets de l'huile brute des amandes de *A. paniculata* et de sa fraction insaponifiable sur les déficits d'évitement passif induits par Aβ25-35 chez la souris : (**a**, **c**) latence de passage vers le compartiment sombre et (**b**, **d**) latence de ressortie vers le compartiment éclairé pour (**a**, **b**) la fraction insaponifiable et (**c**, **d**) l'huile brute. Le nombre d'animaux par groupes est indiqué en **b** et **d**. Aucune analyse statistique n'a été faite vu le nombre trop faible d'animaux par groupe et les résultats sont présentés en moyenne ± E.S.M. alors que les données sont non-paramétriques (valeur maximum à 300 s).

Il apparaît que l'expérience avec les souris, ayant reçu les insaponifiables de *A paniculata,* n'a pas mis en évidence de déficit d'évitement passif chez le groupe sous l'effet de Aβ25-35 : pas de diminution de latence de passage (**Figure 3a**) et pas d'augmentation de latence de ressortie (**Figure 3b**). nous ne pouvons pas conclure sur un effet neuroprotecteur éventuel de la fraction insaponifiable. Dans l'expérience avec les souris ayant reçu l'huile brute, la latence de passage des animaux contrôles (Sc.Aβ) est faible et la diminution induite par le peptide Aβ25-35 très réduite (**Figure 3c**), mais on note une augmentation de la latence de ressortie (**Figure 3d**). L'huile brute de *A. paniculata* n'affecte pas la latence de passage (**Figure 3c**) mais tend à diminuer la latence de ressortie (**Figure 3d**), suggérant un modeste effet neuroprotecteur.

IV-5- Mesure des espèces réactives de l'oxygène

Les animaux ont été sacrifiés suite au test de rappel à l'évitement passif. Leur hippocampe extrait et le niveau de stress oxydant mesuré par une analyse biochimique basée sur l'augmentation de fluorescence de la dichlorofluorescéine (DCF) provoquée par les espèces réactives de l'oxygène généré dans les tissus.

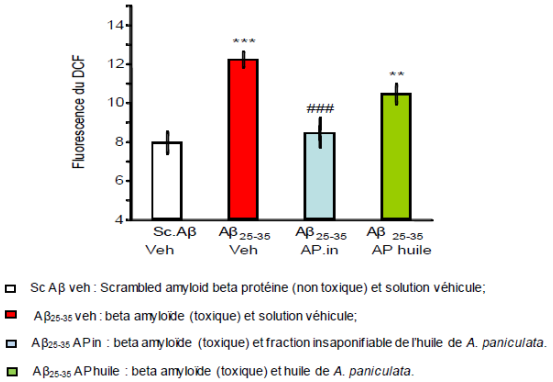


Figure 44 : Effets de l'huile des amandes *A. paniculata* et de sa fraction insaponifiable sur les niveaux d'espèces réactives de l'oxygène induites par Aβ25-35 dans l'hippocampe de souris. Le nombre d'animaux par groupes est 8-11. ANOVA: F (3,37) = 13,7, p < 0.0001. ** p < 0,01, *** p < 0,001 par rapport au groupe Sc.Aβ/Veh, ### p < 0,001 par rapport au groupe Aβ25-35/Veh, test de comparaison multiple de Dunnett.

Le traitement Aβ25-35 induit une augmentation très significative de +54% des espèces réactives de l'oxygène, par comparaison avec les souris ayant reçu Sc.Aβ/Veh (**Figure 4**). L'administration de la fraction insaponifiable bloque très significativement cette augmentation. Par ailleurs, l'administration de l'huile brute ne provoque qu'une atténuation limitée (**Figure 4**).

Conclusion

Le principal but du présent travail est l'étude phytochimique et biologique de la matière grasse non conventionnelle extraite des amandes de *Afraegle paniculata* (Rutaceae) de Côte d'Ivoire. Les amandes de *Afraegle paniculata* sont relativement riches en matière grasse (38,4%). Cette teneur en matière grasse se rapproche de certaines huiles utilisées dans l'alimentation. Quant à sa teneur en insaponifiables, elle est dans la moyenne des rendements rencontrés dans la littérature (1,325±0,075%). Le profil chromatographique confère à la fraction insaponifiable des propriétés pharmacologiques.

En ce qui concerne l'activité neuroprotectrice évaluée par le test d'alternance spontanée et par la mesure du stress oxydant dans l'hippocampe des souris, la fraction insaponifiable de ladite huile a signé une activité neuroprotectrice intéressante, dont les phytostérols semblent être à l'origine. En conséquence, la fraction insaponifiable pourrait d'être préconisée dans le traitement de la maladie d'Alzheimer si aucune toxicité neuronale de ladite fraction n'est observée.

Références

[1] Maurer K., Hoyer S. (2006). Alois Alzheimer revisited: differences in origin of the disease carrying his name. *Journal of Neural Transmission, 113*(II), 1645-1658.

[2] Allyson J. (2011). L'activité synaptique des récepteurs NMDA protège la protéine taucontre l'état d'hyperphosphorylation: Une nouvelle piste thérapeutique pour la maladie d'Alzheimer? Mémoire. Université à trois-rivières, Québec, Canada. P 98.

[3] Dartigues JF., Berr C., Helmer C., Letenneur L. (2002). Épidémiologie de la maladied'Alzheimer. *Médecine/Sciences,18*(6-7), 737-743.
[4] Maurice T., Lockhan BP., Privat A. (1996). Amnena induced in mice by centrally administered β-amyloid peptides involves cholinergic dysfunction. *Brain Research, 706*, 181-193.
[5] Meunier J., Leni J., Maurice T. (2006). The anti-amnesic and neuroprotective effect of donepezil against amyloid ß 25-35 peptideinduced toxicity in mice involve an interaction with the σ1 receptor. *British Journal of pharmacology, 149*, 998-1012.
[6] Villard V., Espallergues J., Keller E., Alkan T., Nitta A., Yamada K., Nabeshima T., Vamvakides A., Maurice T. (2009). Antiamnesic and Neuroprotective effets of the aminotetrahydrofuran derivatine ANAVEXI-4I against amyloid ß25-35 induced toxicity in mice. *Neuropsychopharmacology,34*, 1552-1566.
[7] Noumi GB., Njouokam YM., Njiné CB., Ngamenni E., Kapseu C. (2011). Effets du séchage sur le rendement et la qualité de l'huile extraite de la pulpe de safou. *Tropicultura, 29*(3), 138-142.
[8] Hirsch R. (2002). Les filières oléagineuses d'Afrique de l'ouest : quelles perspectives face à l'integration et à la mondialisation ? *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, *9*(6), 426.
[9] Silou T. (2014). Corps gras non conventionnels du Bassin du Congo : Caractérisation, biodiversité et qualité. *Oilseeds and fats, Crops and Lipids,21*(2), 1-15.
[10] Bereau D. (2001). Huiles et fractions insaponifiables de huit espèces de palmiers amazoniens. Thèse. Institut national polytechnique, Toulouse, France. p 152.
[11] Ollé M. (2002). Analyse des corps gras. Technique de l'ingénieur. Analyse et caractérisation. *P3325*, 1-15.
[12] Malumba M., Fatima ZA., Kabele N., Vanhaelen M., Taba K., Tuakashikila M., Mbuyi KM., Lusamba SN. (2013). Huile de la pulpe du fruit de Raphia sese de Wild, source importante de l'apport alimentaire en vitamines A, E et en acide α- linoléique. *Congo Science, 1*(1), 50

Synthèse de Coumarines Substituées en position -6 par le Phényléthynyle via un Couplage Sonogashira

Coulibaly Souleymane[1*], Ballo Daouda[1], Coulibali Siomenan[1]

[1] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
*Auteur correspondant : * E-mail : souleydestras@yahoo.fr*

Résumé
Les coumarines sont des produits biologiquement actifs, et constituent l'un des motifs structurels important en pharmacie. Les coumarines sont synthétisées classiquement par aldolisation ou condensation de Knoevenagel. Mais l'utilisation d'une technologie de couplage croisé, permet l'assemblage rapide de structures coumarines diversifiées. En particulier les coumarines alkynyles, qui non seulement sont utiles dans le domaine pharmaceutique, mais aussi dans les matériaux organiques fonctionnels. Dans cette étude, la synthèse de dérivés coumariniques a été effectuée à partir de dérivés de l'aldéhyde salicylique, le squelette coumarine est construit et fonctionnalisé par le biais d'une iodation sélective, d'une condensation de Knoevenagel et d'un couplage de Sonogashira. Un ester ou un acide carboxylique en position **3**, divers fragments alkynyles en position **6** et des groupes électro-donneurs (EDG) (OH, OCH_3, NEt_2) en position **7** ont été introduits. Les structures des composés synthétisés ont été confirmées par la résonance magnétique nucléaire (RMN) et par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). L'abondance et le faible coût des acétylènes terminaux ont permis d'obtenir de nouvelles coumarines à enynes conjuguées qui représentent des précurseurs à haut potentiel synthétique, capables de mener à la mise au point de systèmes optoélectroniques avec des propriétés biologiques variées.
Mots clés : Coumarine, Réaction de Sonogashira, optoélectronique, ènynes conjuguées.

Synthesis of 6-Phenylethynyl Substituted Coumarins *via* a Sonogashira Coupling

Abstract: Coumarins are biologically active products, and one of the most important structural motifs in pharmacy. Coumarins are classically synthesized by aldolization or Knoevenagel's condensation. Instead of that, the use of a cross-coupling synthesis allows rapid assembly of diversified coumarin structures. Especially alkynyl coumarins, which are useful not only in the pharmaceutical field but also in functional organic materials. In this study, the synthesis of coumarin derivatives was carried out from salicylic aldehyde derivatives, and functionalized through selective iodination, Knoevenagel condensation, and Sonogashira coupling. An ester or carboxylic acid at **3**-position, various alkynyl moieties at **6**-position and electrodonating groups (EDG) (OH, OCH_3, NEt_2) at **7**-position were introduced. The structures of the synthesized compounds were confirmed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS). Due to the abundance and low cost of terminal acetylenes, these new conjugated enyne coumarins are promising precursors with high synthetic potential, leading to the development of optoelectronic systems with a wide range of biological properties.
Keywords: Coumarin, Sonogashira reaction, optoelectronic, conjugated enynes.

1. Introduction

Les Coumarines sont des molécules naturelles qu'on trouve dans de nombreuses plantes (*Artemisia scopora, Citrus sp*.) Ce sont des lactones insaturées, biosynthétisées à partir de la phénylalanine *via* l'acide shikimique. Les coumarines font partie de la famille des benzopyrones, leur structure consiste en un cycle benzénique fusionné à un cycle alpha-pyrone (α-pyrone). Selon les règles de l'IUPAC, la coumarine est nommée 1-benzopyran-2-one et couramment appelée 2*H*-chroménone (**Figure 1**).

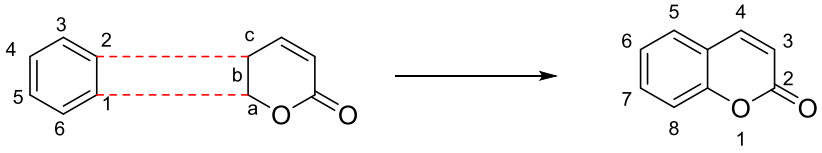


Figure 1 : Formation du noyau coumarinique

La coumarine est un produit phytochimique connu pour exercer diverses activités biologiques et pharmacologiques qui rendent cette molécule très prometteuse dans un large éventail d'applications, y compris dans les domaines médicaux et agrochimiques ainsi que dans l'industrie cosmétique [1,2,3,4]. Jusqu'à présent, les coumarines et leurs dérivés se caractérisent par des propriétés anti-inflammatoires [5], antioxydantes [6], anxiolytiques [7], et antimicrobiennes [8]. Contrairement à certains membres

naturels de la famille de la coumarine, tels que le dicoumarol, et les coumarines synthétiques (c'est-à-dire la warfarine) qui sont des antagonistes de la vitamine K [9,10], la coumarine est complètement dépourvue d'effets anticoagulants [10,11] (Figure 2).

En 2012, David E. Jane et *al.* ont montré que les dérivés 6-iodo, 6,8-dibromo et 6,8-diiodocoumarines sont de bons inhibiteurs des récepteurs N-méthyl-D-aspartate (NDMD) impliqués dans le contrôle de certains troubles neurologiques[7]. Les premières études portant sur l'utilisation de la coumarine dans le traitement du lymphœdème, un œdème à haute teneur en protéines causé par une défaillance du système lymphatique, remontent aux années 1970 [12,13].

En plus du lymphœdème, les actions de la coumarine dans la promotion de la santé ont été démontrées dans d'autres maladies, y compris l'insuffisance veineuse chronique, l'asthme et le cancer du sein [14,15]. Ces résultats, ainsi que la biodisponibilité et le faible coût de la coumarine, rendent ce composé très attrayant en tant qu'agent thérapeutique.

Malgré ses caractéristiques prometteuses, tôt après son premier isolement (par Vogel en 1820, à partir des graines de Dipteryx odorata) [16], il a été noté que la coumarine causait des dommages hépatiques chez les modèles animaux [17] et, plus tard, induit également la formation de tumeurs à long terme chez les rongeurs [18]. Il a été démontré que la cancérogenèse induite par la coumarine n'est pas liée à la génotoxicité [19,20], mais à ses effets toxiques subaigus et chroniques, en particulier l'hépatotoxicité, confirmant les études antérieures [21]. Compte tenu de cela, les effets hépatotoxiques de la coumarine ont été les plus largement étudiés, non seulement chez les rongeurs, mais aussi chez d'autres espèces de mammifères.

Chez l'homme, l'apparition d'une hépatotoxicité induite par la coumarine est extrêmement rare. Cependant, plusieurs études cliniques ont démontré une corrélation possible entre le traitement à la coumarine et l'hépatotoxicité, généralement sous la forme d'une augmentation significative du taux de transaminases, dans un très petit sous-groupe (moins de 9 %) de patients [22]. En effet, l'élévation des taux de transaminases, est un indicateur fort de l'hépatotoxicité induite par le médicament [23]. Même si les mécanismes ne sont pas encore complètement clarifiés, il est intéressant de noter que des études ont démontré une association avec des réactions à haute énergie impliquant les enzymes du cytochrome P-450, provoquant la désintégration des niveaux d'adénosine triphosphate, la perte de gradients ioniques, le gonflement cellulaire et les dommages [24].

Ces études ont démontré que la variabilité génétique, en particulier dans l'expression du cytochrome (CYP2A6), une enzyme impliquée dans le métabolisme de la coumarine [25], et les facteurs environnementaux peuvent induire de manière significative des variations inter-individuelles du métabolisme de la coumarine et moduler la réponse individuelle au médicament [16]. Pour cette raison, d'autres études sont nécessaires pour déterminer l'innocuité de la coumarine. Il est important de se concentrer principalement sur l'individualisation des facteurs de susceptibilité qui rendent certaines personnes vulnérables à la toxicité de la coumarine. L'identification des idiosyncrasies peut être cruciale non seulement pour protéger les patients vulnérables, mais aussi pour exploiter pleinement la coumarine en tant que produit pharmaceutique pour les patients qui ne sont pas à risque de développer une hépatotoxicité et qui pourraient grandement bénéficier de ce traitement.

Étant donné que le noyau coumarine n’est pas un synthon ou un matériau de départ typique utilisé en chimie synthétique organique, sa fonctionnalisation directe n’est pas courante autrement à des fins synthétiques spécifiques. En d’autres termes, la plupart des coumarines sont synthétisés ou conçus *de novo* plutôt que par postfonctionnalisation du squelette coumarine. La bromation électrophile directe et la réaction de formylation de Vilsmeier se produisent de façon sélective avec certaines coumarines 7-amino ou 7-hydroxyles [26,27]. Toutefois, l’introduction directe d’alcools, de cétones et d’acides carboxyliques n’a jamais été très efficaces [28]. C’est pourquoi des voies synthétiques convergentes, c’est-à-dire des réactions de couplage croisé [29-30], ont émergé pour permettre l’assemblage de structures coumarines diversifiées. Parmi celles-ci, l’alkynyle coumarine est non seulement utile dans les produits pharmaceutiques [31], mais aussi dans des applications telles que les matières organiques fonctionnelles [32], par exemple les diodes électroluminescentes organiques (OLED)[33], les semi-conducteurs[34] et le photovoltaïque[35]. Pour ces applications, augmenter ou maintenir la conjugaison *via* certaines fonctions est très importante et utile. Pour nos études, nous avons attaché au squelette coumarine, un groupement alkynyle à la position 6. En plus, à la position 7, nous avons ajouté des groupes électrodonneurs (EDG) comme les groupes hydroxy (OH), méthoxy (OCH_3) et diéthylamino (NEt_2) [36]. L’unité Alknyle a été introduite pour explorer les conséquences de la séparation spatiale de

la cétone et du fluorophore tout en maintenant la conjugaison entre ces deux composants. Nous avons ensuite synthétisé les composés dérivés *via* une réaction Sonogashira (stratégie de couplage croisé catalysée par Pd). L'avantage par rapport à la réaction de Stille est la non-utilisation des composés organostanniques toxiques et non environnementaux. La stratégie de couplage utilisée ici est également meilleure que la réaction de Suziki-Miyaura, en raison de l'instabilité parfois observée avec les dérivés de l'acide boronique obtenus.

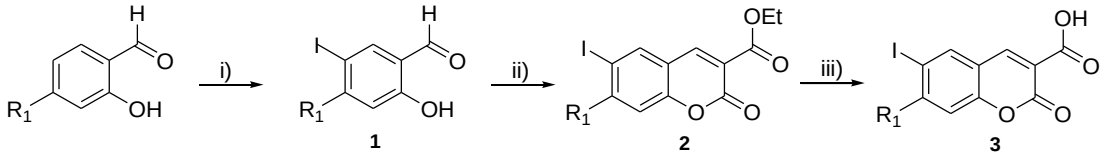
2. Matériel et méthodes

Toutes les manipulations sensibles à l'air et à l'humidité ont été effectuées sous azote. Des solvants anhydres (Et_2O, THF, toluène et cyclohexane) ont été achetés chez Sigma Aldrich. En outre, le MeOH a été stocké sur des tamis moléculaires de 4 Å séchés au four sous argon pendant au moins 16 heures avant son utilisation. Tous les produits chimiques ont été achetés chez Alfa Aesar, Sigma Aldrich et TCI Europe, et ont été utilisés sans autre purification, sauf indication contraire. La chromatographie analytique en couche mince (CCM) a été réalisée avec des plaques Merck SIL G/UV254. Les composés ont été visualisés par exposition à la lumière ultraviolette à 254 nm ou par trempage des plaques dans des solutions d'acide phosphomolybdique, de ninhydrine ou de permanganate de potassium suivies d'un chauffage. La chromatographie sur colonne flash a été réalisée dans l'air avec du gel de silice 60 (Fluka). Des spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Advance II 400 Bruker ou Advance II 500 Bruker dans le solvant indiqué. Les déplacements chimiques RMN (^1H et ^{13}C) (δ) sont rapportés en parties par million (ppm) par rapport à l'échelle TMS. Les constantes de couplage *J* sont indiquées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont utilisées pour les multiplicités de spectres de protons : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quartet, qt : quintuplet, m : multiplet, br : large, dd : double doublet, dt : double triplet. Des spectres de masse d'électro-pulvérisation à haute résolution en mode ionique positif ont été obtenus sur un instrument hybride quadripolaire/temps de vol Q-TOF Ultima Global, équipé d'une source d'ions à électro-pulvérisation assistée (Z-spray) et d'un pulvérisateur supplémentaire (Lock Spray) pour le composé de référence. Les températures de la source et de la solvatation ont été maintenues à 80 et 150 °C, respectivement. L'azote a été utilisé comme gaz de séchage et de nébulisation à des débits de 350 et 50 L/h, respectivement. La tension capillaire était de 3,5 kV, la tension du cône de 100 V et l'énergie des lentilles RF 1 ont été optimisées pour chaque échantillon (40 V).

Pour les expériences de dissociation induite par collision (DIC), l'argon a été utilisé comme gaz de collision à une pression d'analyseur indiquée de 5,10-5 Torr et l'énergie de collision a été optimisée pour chaque ion parent (50-110 V). Une correction de masse de verrouillage, à l'aide d'ions de grappes appropriés d'iodure de sodium (NaI)nNa+, a été appliquée pour des mesures de masse précises. La plage de masse était généralement 50-2050 Da et les spectres ont été enregistrés à 2 s/scan en mode profil à une résolution de 10000 (FWMH). Toutes ces analyses sont réalisées au Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A) de l'Université de Picardie Jules Vernes, Amiens, ainsi que le laboratoire de Chimie et biochimie de l'Université Paris Cité. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un banc de KOFLER.

3. Résultats et discussion

Les dérivés de la coumarine ont été synthétisés à partir de dérivés du salicylaldéhyde substitué selon la voie indiquée dans le schéma 1.



R_1: H, OH, NEt_2, OMe, OCH_2OCH_3

Schéma 1 : Synthèse de l'acide 6-iodo-7-substitué-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylique (**3**) i) ICl, CH_3COOH ; ii) malonate de diéthyle, EtOH, pipéridine, reflux 16h ; iii) NaOH 10%, EtOH

Le 6-iodo-7-substitué éthyl-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylate (**2)** a été obtenu par une réaction en deux étapes. En effet, la première étape est une mono iodation sélective possible du salicylcaldéhyde commercial approprié. La réaction a été effectuée avec un excès de monochlorure d'iode (ICl) dans

l'acide acétique et conduit à des dérivés 5 iodo-salicylaldéhydes correspondants (**1**) avec de bons rendements. La présence de l'atome d'iode lourd stoppe la fluorescence. Dans la seconde étape, sans résine de Wang, la condensation de Knoevenagel se produit entre les différents 5-iodosalicylaldéhydes (**1**) et le malonate de diéthyle. Cette réaction s'est effectuée au reflux de l'éthanol en présence de la pipéridine, ce qui permet d'obtenir des dérivés de l'éthyle 6-iodo-7-substitué-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylate (**2**). À partir de l'ester (**2**), on a procédé à une hydrolyse alcaline du groupe carboxylate avec 10 % de NaOH pour obtenir lesdifférents dérivés de l'acide 6-iodo-7-substitué-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylique (**3**).

Pour obtenir les dérivés coumarine ènyne conjugués, nous avons substitué la position 6 de nos dérivés coumarinique à la 4'-éthynyl-[1,1'-biphényl]-4-amine (**4**) (schéma 3). Le choix de ce motif est dû à la présence d'une conjugaison parfaite entre la triple liaison et le groupement phényle. Ainsi, le composé **4** a été synthétisé en quatre étapes de réaction à partir du 4,4'-iodo-1,1'-biphényle (schéma 2). Sur la base des travaux décrits par L.S. Reddy et *al*. [24] et Y.N Zhang et *al*, [23] nous avons obtenu respectivement les composés 4-iodo-4'-nitro-1,1'-biphényle (65-68%) et 4'-iodo-[1,1'-biphényl]-4-amine avec des rendements en accord avec la littérature.

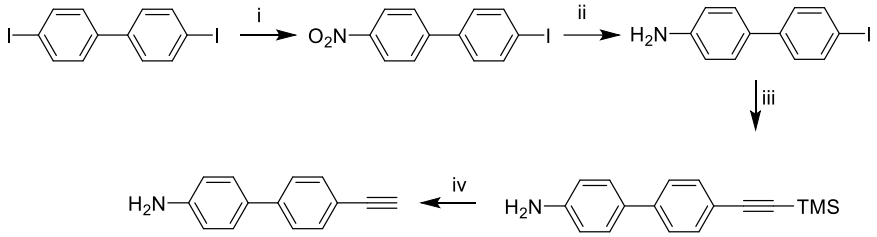


Schéma 2: i) HNO_3, CH_3COOH ii) $SnCl_2$, HCl, iii) éthynyltriméthylsilane, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$,CuI, NEt_3.iv)10%NaOH, MeOH

Ensuite, le 4'-((triméthylsilyl)éthynyl)-[1,1'-biphényl]-4-amine est obtenu à 88% par une réaction de substitution nucléophile entre le 4'-iodo-[1,1'-biphényl]-4-amine et l'éthynyltriméthylsilane. En effet, nous avons fait réagir le 4'-iodo-[1,1'-biphényl]-4-amine avec de l'éthynyltriméthylsilane sous reflux de la triéthylamine anhydre pendant 16 heures. Cette réaction de Sonogashira a été réalisée en présence d'iodure de cuivre et de chlorure de bis(triphénylphosphine) de palladium.

Dans la suite des travaux, le 4'-éthynyl-[1,1'-biphényl]-4-amine a été obtenu avec un rendement de 86 %. Pour cela, nous avons fait réagir le 4'-((triméthylsilyl)éthynyl)-[1,1'-biphényle]-4-amine avec une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % au reflux pendant 16 heures.

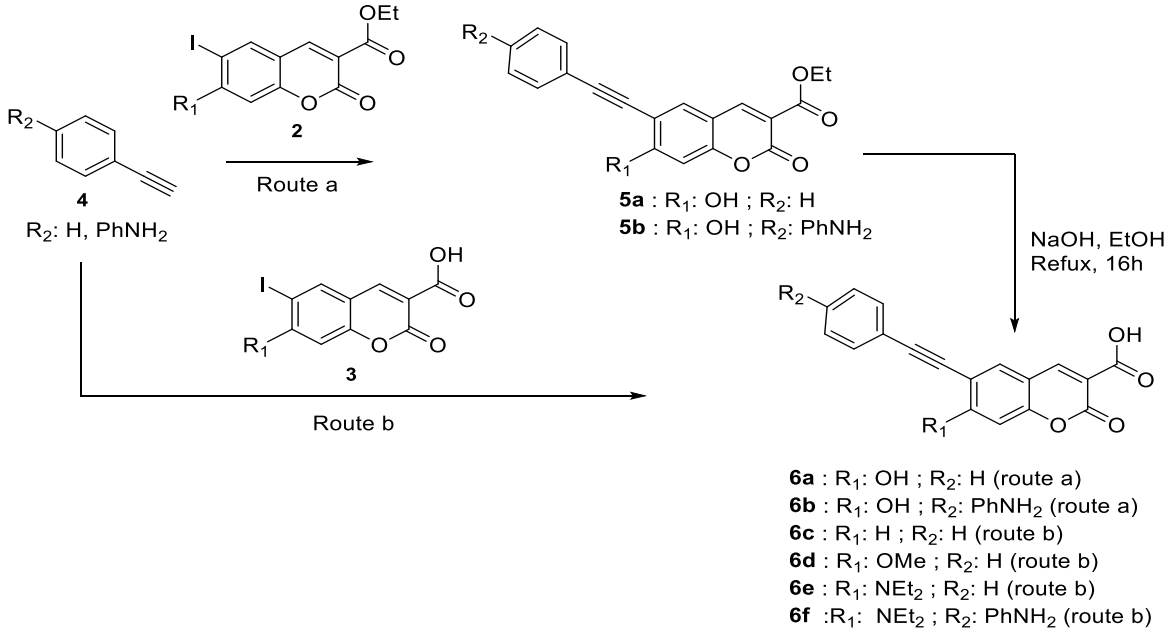


Schéma 3 : Synthèse de l'acide éthyl- 6-iodo-7-substitué-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylique. Route a) Composé 2, Étape 1. CuI, $PdCl_2(PPh_3)_2$, NEt_3, DMF ; Étape 2 NaOH, EtOH, reflux 16h. Route b) Composé 3, CuI, $PdCl_2(PPh_3)_2$, NEt_3

Par conséquent, nous avons pu ajouter un EDG en position -7 des coumarines et substituer l'atome d'iode pour le groupe alkylnyle en position -6, en utilisant la réaction de Sonogashira. Cette variation se traduit par une amélioration spectaculaire de la fluorescence.
Bien qu'il soit bien connu par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) que les calculs de l'écart d'énergie entre HOMO (les orbites moléculaires les plus occupées) et LUMO (les orbitales moléculaires les moins inoccupées) que les coumarines substituées en position -7 ont montré un spectre bathochromique (plus décalé vers le rouge d'environ 100 nm) par rapport aux coumarines substituées en position 6 pour leur structure conjuguée plus efficace. Les composés **2** et **3** ont ensuite été soumis à des conditions de réaction de couplage croisé Sonogashira. Le protocole optimal impliquait l'utilisation de 5 % de bis(triphénylphosphine) de palladium ($PdCl_2(PPh_3)_2$) et de 10 % d'iodure de cuivre (CuI) en présence de triéthylamine (Et_3N) comme base dans le DMF à température ambiante pendant 16h. Ces conditions de réaction ont permis une introduction aisée de divers modules d'alkynyle à la position -6 du squelette coumarine avec des rendements compris entre 32 à 77 %. Nous avons pu synthétiser à partir des dérivés du 5-iodosalicylaldéhydes, six (6) dérivés de coumarine 5-iodosalicylaldéhydes et six (6) dérivés phénylethylnyl-carboxyliques finaux par cette procédure.
Cette procédure générale nous a permis d'obtenir les composés désirés avec des rendements élevés et de simplifier le travail de réaction, en limitant la présence de sous-produits. Les synthèses infructueuses sont dues, soit à l'insolubilité des composés obtenus, soit à la difficulté d'introduction du groupement phényléthyle à la position 6 à cause de l'encombrement stérique. Quand cette difficulté se présentait, la voie de synthèse (a) a été privilégiée lorsque cela était possible. C'est ainsi que nous avons simplement synthétisé les dérivés 6-iodo-7-substitué-2-oxo-2*H*-chromène-3-carboxylate d'éthyle (**5a** et **5b**) et ensuite par la réduction de la fonction ester par le NaOH, obtenu la forme acide carboxylique correspondante **(6a** et **6b)**.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé une nouvelle série de coumarines substituées aux positions -3,-6 et -7 en utilisant des réactifs facilement disponibles. Cette nouvelle série de coumarines entièrement caractérisée pourrait révéler leurs potentiels comme agents biodynamiques polyvalents. En outre, l'introduction de groupements électrodonneurs et d'alkynyle aux positions -6 et -7 pourrait influencer non seulement les propriétés optoélectroniques, mais aussi et surtout leur activité biologique. Nous étudierons l'effet de la longueur et de la nature du système de conjugaison π sur les propriétés d'émission. Nous évaluerons l'hépatoxicité de ces dérivés coumariniques.
Au cours des dernières années, la littérature spécifiquement axée sur la coumarine n'a abordé l'hépatotoxicité que marginalement et, dans la plupart des cas, elle se réfère à des études obsolètes. Plusieurs articles ont récemment été publiés sur l'utilisation de la coumarine dans le traitement de diverses pathologies, qui comprennent la plupart des données disponibles sur l'hépatotoxicité. Cependant, aucune des études cliniques récentes n'a abordé spécifiquement l'hépatotoxicité. Une revue récente intéressante donne un aperçu complet des interactions moléculaires entre les cytochrome P450 et la coumarine ainsi que leur importance en pharmacologie et en toxicologie [37]. Cependant, à notre connaissance, aucun examen ne se concentre également sur les preuves cliniques des effets hépatotoxiques de la coumarine chez l'homme.
Dans la suite de nos études, nous tenterons d'identifier les sujets à risque susceptible de développer cette complication. Ce travail vise à stimuler la recherche dans ce domaine ; en effet, l'abrogation e l''hépatotoxicité pourrait ouvrir la possibilité d'exploiter en toute sécurité le potentiel thérapeutique de la coumarine.

5. Bibliographie

[1] Leal, L.; Ferreira, A.; Bezerra, G.; Matos, F.; Viana, G. Antinociceptive, Anti-Inflammatory and Bronchodilator Activities of Brazilian Medicinal Plants Containing Coumarin: A Comparative Study. *J. Ethnopharmacol.* **2000**, 70, 151–159.
[2] Kostova, I.; Mojzis, J. Biologically Active Coumarins as Inhibitors of HIV-1. Futur. *HIV Ther.* **2007**, 1, 315–329.

[3] Liu, R.H. Health Benefits of Fruit and Vegetables Are from Additive and Synergistic Combinations of Phytochemicals. *Am. J. Clin. Nutr*. **2003**, 78, 517S–520S
[4] Santra, H.K.; Banerjee, D. Natural Products as Fungicide and Their Role in Crop Protection. In *Natural Bioactive Products in Sustainable Agriculture*; Singh, J., Yadav, A.N., Eds.; Springer Singapore: Singapore, **2020**; pp. 131–219. ISBN 9789811530234
[5] Pleşca-Manea, L.; Pârvu, A.E.; Pârvu, M.; Taămaş, M.; Buia, R.; Puia, M. Effects of Melilotus Officinalis on Acute Inflammation. *Phytother. Res.* **2002,** 16, 316–319.
[6] Pourmorad, F.; Hosseinimehr, S.; Shahabimajd, N. Antioxidant Activity, Phenol and Flavonoid Contents of Some Selected Iranian Medicinal Plants. *Afr. J. Biotechnol.* **2006**, 5, 1142–1145.
[7] Kaur, S.; Sharma, A.; Bedi, P.M.S. Evaluation of Anxiolytic Effect of Melilotus Officinalis Extracts in Mice. *Asian J. Pharm. Clin. Res.* **2017**, 10, 396.
[8] Trouillas, P.; Calliste, C.-A.; Allais, D.-P.; Simon, A.; Marfak, A.; Delage, C.; Duroux, J.-L. Antioxidant, Anti-Inflammatory and Antiproliferative Properties of Sixteen Water Plant Extracts Used in the Limousin Countryside as Herbal Teas. *Food Chem.* **2003**, 80, 399–407.
[9] Schalekamp, T.; de Boer, A. Pharmacogenetics of Oral Anticoagulant Therapy. *Curr. Pharm. Des.* **2010**, 16, 187–203.
[10] Barcellona, D.; Vannini, M.L.; Fenu, L.; Balestrieri, C.; Marongiu, F. Warfarin or Acenocoumarol: Which Is Better in the Management of Oral Anticoagulants. *J. Thromb. Haemost*. **1998**, 80, 899–902.
[11] Dewick, P.M. *Medicinal Natural Products*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, **2001**; ISBN 978-0-471-49640-3.
[12] Piller, N.B. Further Evidence for the Induction of Proteolysis by Coumarin in Rats with Various High-Protein Oedemas. *Arzneimittelforschung* **1977**, 27, 860–864.
[13] Clodius, L.; Piller, N.B. Conservative Therapy for Postmastectomy Lymphedema. *Chir. Plastica.* **1978**, 4, 193–202.
[14] Marshall, M.E.; Mohler, J.L.; Edmonds, K.; Williams, B.; Butler, K.; Ryles, M.; Weiss, L.; Urban, D.; Bueschen, A.; Markiewicz, M.; et al. An Updated Review of the Clinical Development of Coumarin (1,2-Benzopyrone) and 7-Hydroxycoumarin. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1994**, 120, S39–S42.
[15] Musa, M.; Cooperwood, J.; Khan, M.O. A Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer. *Curr. Med. Chem.* **2008**, 15, 2664–2679.
[16] Barot, K.P.; Jain, S.V.; Kremer, L.; Singh, S.; Ghate, M.D. Recent Advances and Therapeutic Journey of Coumarins: Current Status and Perspectives. Med. Chem. Res. 2015, 24, 2771–2798.
[17] Hazleton, L.W.; Tusing, T.W.; Zeitlin, B.R.; Thiessen, R.; Murer, H.K. Toxicity of Coumarin. *J. Pharmacol. Exp. Ther*. **1956**, 118, 348.
[18] Lake, B.G. Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity: Relevance for Human Risk Assessment. *Food Chem. Toxicol.* **1999**, 37, 423–453.
[19] Swenberg, J. Covalent Binding Index Study on Coumarin, *Report of Laboratory of Molecular Carcinogenesis and Mutagenesis*; University of North Carolina: Chapel Hill, NC, USA, **2003**; Volume 49, Submitted by European Flavour and Fragrance Association (EFFA), Square Marie-Louise.
[20] Beamand, J.A.; Barton, P.T.; Price, R.J.; Lake, B.G. Lack of Effect of Coumarin on Unscheduled DNA Synthesis in Precision-Cut Human Liver Slices. *Food Chem. Toxicol.* **1998**, 36, 647–653.
[21] Hagan, E.C.; Hansen, W.H.; Fitzhugh, O.G.; Jenner, P.M.; Jones, W.I.; Taylor, J.M.; Long, E.L.; Nelson, A.A.; Brouwer, J.B. Food Flavourings and Compounds of Related Structure. II. Subacute and Chronic Toxicity. *Food Cosmet. Toxicol.* **1967**, 5, 141–157
[22] Abraham, K.; Wöhrlin, F.; Lindtner, O.; Heinemeyer, G.; Lampen, A. Toxicology and Risk Assessment of Coumarin: Focus on Human Data. *Mol. Nutr. Food Res.* **2010**, 54, 228–239.
[23] Arora, N.; Goldhaber, S.Z. Anticoagulants and Transaminase Elevation. *Circulation***, 2006**, 113, e698–e702.
[24] Schimanski, C.C.; Burg, J.; Möhler, M.; Höhler, T.; Kanzler, S.; Otto, G.; Galle, P.R.; Lohse, A.W. Phenprocoumon-Induced Liver Disease Ranges from Mild Acute Hepatitis to (Sub-) Acute Liver Failure. *J. Hepatol.* **2004**, 41, 67–74.
[25] Egan, D.; O'kennedy, R.; Moran, E.; Cox, D.; Prosser, E.; Thornes, R.D. The Pharmacology, Metabolism, Analysis, and Applications of Coumarin and Coumarin-Related Compounds. *Drug Metab. Rev*. **1990**, 22, 503–529.
[26] K. C. Rajanna, F. Solomon, M. M. Ali, P. K. S. Prakash, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996,** 28, 865–872.
[27] R. Nagamallu, B. Srinivasan, M. B. Ningappa, A. K. Kariyappa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, 26, 690–694.
[28] F. G. Medina, J. G. Marrero, M. Macías-Alonso, M. C. González, I. Córdova-Guerrero, A. G. T. García, S. Osegueda-Robles, *Nat. Prod. Rep.* **2015**, 32, 1472–1507.
[29] S. Bräse, A. D. Meijere, in *Met.-Catalyzed Cross-Coupling React.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, pp. 217–315.

[30] J. A. Marsden, M. M. Haley, in *Met.-Catalyzed Cross-Coupling React.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, pp. 317–394.
[31] J. Tsuji, T. Mandai, in *Met.-Catalyzed Cross-Coupling React.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, pp. 585–618.
[32] P. Ciesielski, P. Metz, *Nat. Commun.* **2020,** 11, 3091.
[33] J. Papadopoulos, T. J. J. Müller, *Dyes and Pigments* **2019**, 166, 357–366.
[34] M.-Y. Chang, Y.-K. Han, C.-C. Wang, S.-C. Lin, Y.-J. Tsai, W.-Y. Huang, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, J365.
[35] Gsänger, M., Bialas, D., Huang, L., Stolte, M. and Würthner, F. Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. *Adv. Mater*, **2016**, 28, pp 3615-3645.
[36] A. Arjona-Esteban, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, in Elem. Process. Org. Photovolt. (Ed.: K. Leo), *Springer International Publishing, Cham*, **2017**, pp. 193–214.
[37] Foroozesh, M.; Sridhar, J.; Goyal, N.; Liu, J. Coumarins and P450s, Studies Reported to-Date. *Molecules* **2019,** 24, 1620

Synthèse et activité anticandidosique de quelques dérivés 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone

Camara Tchambaga Etienne[1]*, Kouassi Francesco Adingra[1], Koné Aboudramane[2], Souleymane Coulibaly[1], Coulibali Sioménan, Drissa Sissouma[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, 22 BP582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
[2] *Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
*tchambaga01@yahoo.fr

Résumé : *Candida albicans* est un champignon pathogène qui provoque des infections fongiques dont les pluss répandues sont les candidoses. Celle-ci sont souvent superficielles mais plus fréquentes chez les patients immunodéprimés (cancer, diabète, VIH-SIDA, etc...). Des traitements existent, cependant, l'émergence de souches résistantes à ces antifongiques, rend la prise en charge des patients plus contraignante. Il est donc utile de développer de nouveaux antifongiques capables de contourner ces mécanismes de résistance. Dans ce travail, nous présentons la synthèse de nouvelles molécules en combinant deux entités biologiquement actives (imidazopyridine et chalcone) pour mettre au point une nouvelle série de 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone. Ces composés ont été obtenus par une réaction de condensation de type Claisen-Schmidt entre des dérivés de l'imidazo [1,2-a]pyridine-3-carbaldéhyde et des dérivés de l'acétophénone en présence d'une base. Les composés synthétisés ont été caractérisés par les analyses spectroscopiques RMN ^{1}H et ^{13}C. L'activité antifongique a été déterminée sur une souche résistante de *Candida albicans* par la méthode de microdilution. Les résultats obtenus ont montré que certains ont été actifs avec des Concentrations Minimales Inhibitrices (CMI) inférieures à 300 µmol/L. Ces résultats ouvrent une nouvelle voie d'investigation vers le développement de nouveaux échafaudages qui ont un potentiel antifongique capable de surmonter les résistances antifongiques.
Mots Clés : Imidazo[1,2-a]pyridine; arylpropénone; *candida albicans*; antifongique.

Synthesis and Anticandidosic Activities of Some 3-Imidazo[1,2-a]Pyridinyl-1-Arylpropenone Derivatives

Abstract: *Candida albicans* is a pathogenic fungus that causes fungal infections including candidiasis. This is often superficial but more frequent in immunodepressed patients (cancer, diabetes, HIV-AIDS, etc.). Treatments exist, however, the emergence of strains resistant to these existing antifungals makes the management of patients more restrictive. It is therefore useful to develop new antifungals that can bypass these resistance mechanisms. In this work, we present the synthesis of new hybrid molecules by combining two biologically active entities (imidazopyridine and chalcone) to synthesize a new series of 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropenone. These compounds were obtained by Claisen-Schmidt condensation between imidazo[1,2-a]pyridine-3-carbaldehyde derivatives and acetophenone derivatives in the presence of a base. The synthesized compounds were characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopic analyses. The antifungal activity of these derivatives was determined on a resistant strain of *Candida albicans* by the microdilution method. The results obtained showed that some of them were active with minimum inhibitory concentrations (MIC) below 300 µmol/L. These results open up a new avenue of investigation towards the development of new scaffolds that have antifungal potential capable of overcoming antifungal resistance.
Keywords: Imidazo[1,2-a]pyridine; arylpropenone; *candida albicans*; antifungal.

1. Introduction

Candida albicans (*C. albicans*) est un champignon commensal de l'homme et des mammifères [1] [2]. Généralement inoffensif, il peut devenir pathogène et responsable de divers types d'infections, parmi lesquelles on peut citer les candidoses [3] [4] [5]. Celles-ci sont superficielles, mais nettement plus fréquentes chez les patients immunodéprimés (cancer, diabète, VIH-SIDA, etc...) [6] [7] [8]. Ce type de population est particulièrement sensible au développement de candidoses profondes : méningites, voire septicémies. Ces infections sont graves et engagent le pronostic vital. Des thérapies efficaces et des traitements performants (azolés et échinocandines) améliorent le pronostic des patients [9]. Cependant, l'émergence de souches résistantes à ces antifongiques, rend la prise en charge des patients plus contraignante [10] [11]. Il est donc utile de développer de nouveaux antifongiques capables de contourner ces mécanismes de résistance. Le développement de nouveaux anticandidosiques pourrait être basé sur l'utilisation de motifs moléculaires connus pour leurs activités anti-infectieuses, en les combinant judicieusement selon le principe de

juxtaposition d'entités bioactives. L'un de ces motifs est l'imidazo[1,2-a]pyridine, qui est un composé hétérobicyclique aromatique dont l'azote angulaire résulte de la fusion de "type a" entre la pyridine et l'imidazole. Cet hétérocycle est bien connu pour ses nombreuses propriétés biologiques, notamment anti-inflammatoires [12], anticancéreuses [13], antiplasmodiales [14], nématocides [14], antibactériennes [15] et antifongiques [16] [17]. En fonction de la juxtaposition des entités bioactives, l'arylpropénone, également appelée chalcone, a été associée avec le noyau imidazo[1,2-a]pyridine. Ils sont également bien connus pour leurs multiples activités anti-infectieuses, notamment antimicrobiennes [18], antipaludiques [19], antifongiques [20], anticancéreuses [21], antituberculeuses [22]. Dans la plupart des cas, les travaux déjà effectués par d'autres ont été réalisés sur des chalcones vectorisées par le benzimidazole, bioisostère de l'imidazopyridine. Cependant, ces imidazopyridinyl-chalcones n'ont montré qu'une activité nématocide [23]. Une autre approche possible est celle des retrochalcones, qui ont montré une bonne activité cytotoxique [24]. Les méthodes conventionnelles de synthèse des imidazo[1,2-a]pyridines reposent sur la réaction de condensation des composés α-bromocarbonylés avec des dérivés du 2-aminopyridine dans des solvants et par catalyse. Les imidazo[1,2-a]pyridines ont également été synthétisés sur support solide, à l'aide d'un catalyseurs comme Al_2O_3 et $TiCl_4$. Même si ces méthodes donnent de bons rendements, elles présentent certains inconvénients tels que la dangerosité des produits chimiques, des solvants organiques, un coût élevé, un temps de réaction long, des quantités excessives de réactifs et de catalyseurs, des appareils spéciaux et des conditions de réaction drastiques.

Pour ces raisons, nous avons exploré dans ce travail, la synthèse de diverses retrochalcones à base d'imidazo[1,2-a]pyridine et l'évaluation de leur activité antifongique sur *C. albicans*.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matériel

Tous les réactifs et solvants ont été obtenus auprès des fournisseurs commerciaux et ont été utilisés tels quels. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Advance III (400 et 300 MHz pour ^1H et 101 et 75 MHz pour ^{13}C respectivement dans $CDC1_3$ et DMSO-d_6) à température ambiante. Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence et les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) tandis que les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est représentée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet dédoublé). Les masses moléculaires ont été déterminées par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) en mode électrospray (ESI). La progression de la réaction et la pureté des composés ont été vérifiées par CCM sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (Kieselgel 60 F254, MERCK). Les plaques sont révélées par fluorescence UV (λ = 254 nm) ou par une solution de $KMnO_4$ suivie d'un chauffage. Les bruts réactionnels ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (Kieselgel SI60, 40 - 63). Les points de fusion des composés solides ont été déterminés à l'aide d'un banc de Köfler avec une température maximale de 266˚C. L'évaluation de l'activité antifongique a été réalisée au Laboratoire de Parasitologie et de Mycologie du Centre de diagnostic et de recherche sur le SIDA et les autres maladies infectieuses (CeDReS) en Côte d'Ivoire. Le support fongique était constitué d'une souche de *Candida albicans* résistante au Fluconazole. Cette souche clinique de *C. albicans* provient de la collection du CeDReS. Dix dérivés de 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone synthétisés (10a-j) ont été testés. Les solvants utilisés pour solubiliser les produits chimiques sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'eau distillée.

2.2-Méthodes chimiques

L'activité antifongique des dérivés de 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone (10a-j) a été déterminée par la mesure de la CMI en utilisant la méthode de microdilution. Cette méthode consiste à mettre en contact un inoculum de *Candida* avec une dilution croissante d'antifongique dans des microplaques de 96 puits. En pratique, une culture de la souche a été réalisée sur gélose Sabouraud (Sabouraud 4% glucose agar, Fluka) dans une boîte de pétri et incubée à 30˚C pendant 48 heures. Une colonie a été ensemencée dans 50 ml de Brain Heart Broth (BHB) et laissée sous agitation pendant une nuit à température ambiante. 1 mL du bouillon contenant le champignon a été transféré dans 50 mL de bouillon stérile. Ce BHB est ensuite laissé sous agitation pendant 6 heures (temps nécessaire à la croissance exponentielle de Candida sp). Au moment du test, 5 mL de BTS d'environ 6 heures ont été ajoutés à 50 mL de BTS stérile pour obtenir un inoculum contenant environ 105 cellules/mL. En

pratique, les plaques ont été incubées à 30˚C pendant 48 heures. Pour révéler les microplaques ainsi préparées, 40 µL d'une solution de chlorure de méthyle thiazolyl tétrazolium (MTT) ont été préparés dans du DMSO à la concentration de 2,5 mg/mL et répartis dans les puits et incubés pendant encore 30 min à température ambiante. L'inoculum contenant environ 105 cellules/mL a été basé sur le principe de la technique de bioautographie "Recouvrement de gélose" [25].

3- Résultats et discussion

3-1- Chimie

Les imidazo[1,2-a]pyridines substituées en position-2 (**3a-b et 7**) ont été synthétisées en utilisant la méthode décrite dans le schéma 1.

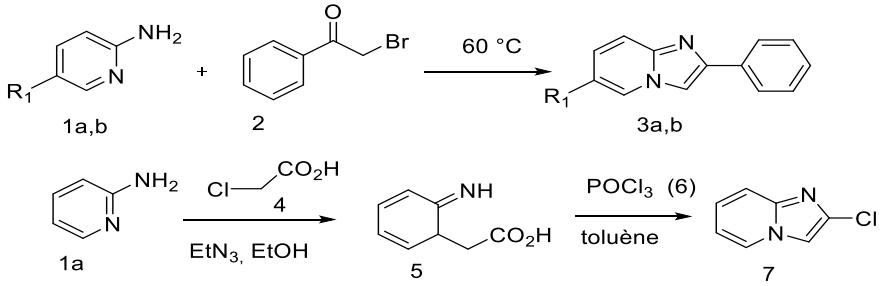


Schéma 3 : Voie de synthèse de 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine (3a-b) et du 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine 7

Tout d'abord, le bromophénacyle **2** a réagi avec la 2-aminopyridine **1a** ou la 2-amino-5-chloropyridine **1b** par une réaction de fusion sans solvant à 60˚C pour donner la 2-amino-5 chloropyridinephénylimidazo[1,2-a] pyridine (3a-b) comme décrit par Zhu *et al*. [26]. Ensuite, en deux étapes réactives, la 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine **7** a été obtenue avec un rendement de 80 % en utilisant la méthode décrite par Maxwell *et al* [27]. Dans la première étape, la 2-aminopyridine **1a** réagie avec l'acide chloracétique **4** à reflux dans l'éthanol en présence de triéthylamine (Et_3N) pour donner l'acide 2-(2-iminopyridinyl) acétique **5**. La deuxième étape a consisté en une cyclisation intramoléculaire de l'intermédiaire **5** à l'aide de trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$) dans le toluène. Les composés **3a, b** et **7** subissent une réaction de formylation de Vilsmeier-Haack pour donner les dérivés imidazopyridine-3-carbaldéhyde (**8a-c**). Enfin, ces aldéhydes ont réagi avec les dérivés de l'acétophénone (**9a-e**) dans une réaction de condensation de type Claisen-Schmidt en milieu basique pour donner les dérivés de 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1 arylpropénone (**10 a-j**) avec des rendements allant de 60 à 95 % (schéma 2).

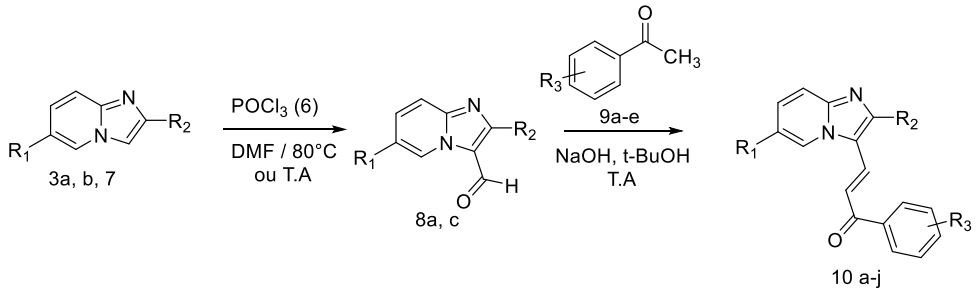


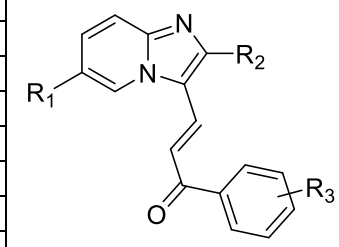
Schéma 4: Voie de synthèse de 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone

La formation des composés **(10a-j)** a pu être justifiée par la perte du signal de 9,99 ppm attribué au proton aldéhydique (CH=O) et l'apparition de deux doublets, l'un autour de 8,16 ppm et l'autre autour de 8,01 ppm. Ces doublets sont attribuables aux deux protons α, β-éthylénique (CH=CH). De plus, deux constantes de couplage différentes de 15,4 Hz et 15,8 Hz entre les deux protons éthyléniques nous permet de conclure que les dérivés **10a- j** synthétisés sont de configuration trans.

3-2. Biologie

Les composés **10a-j** ont été évalués pour leur activité antifongique contre *Candida albicans*. Leurs concentrations minimales inhibitrices (CMI) sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 21 : CMI des dérivés 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénones

Composés	Structure générale	R_1	R_2	R_3	CMI (µmol/L)
10a		H	C_6H_5	2-OH	> 300
10b		H	C_6H_5	4-OCH_3	282,17
10c		Cl	C_6H_5	H	139,35
10d		Cl	C_6H_5	2-OH	268,02
10e		Cl	Cl	4-NH_2	> 300
10f		H	Cl	H	> 300
10g		H	Cl	2-OH	> 300
10h		H	Cl	4-OCH_3	> 300
10i		H	Cl	4-NH_2	41,98
10j		H	Cl	4-F	> 300

Pour étudier l'activité antifongique des dérivés du 3-imidazo[1,2 a]pyridinyl-1-arylpropénone (**10a - j**), une première série de composés comportant un phényle en position-2 du composé imidazopyridine, placé là dans l'intention de conférer une stabilité à la molécule, a été étudiée. Ces composés **10a** et **10b**, porteurs de fonctions hydroxyle et méthoxy sur le noyau phényle des dérivés de l'acétophénone. Cependant, ces composés ont montré respectivement des CMIs supérieurs à 300 ou égaux à 282,17 µmol/L. L'ajout d'un atome de chlore, connu pour ses propriétés de modulation, en position 6, a conduit à une deuxième série de trois composés, dont deux, **10c** et **10d**, ont donné respectivement des valeurs de CMI de 139,35 et 268,02 µmol/L. Pour le composé **10e**, le remplacement de la fonction hydroxyle en position-2 par la fonction amine en position-4 a entraîné une diminution du pouvoir antifongique. Étant donné l'intérêt de l'atome de chlore, une dernière série de variations structurelles a été entreprise, consistant à introduire l'atome de chlore en position -2 du noyau imidazo[1,2-a]pyridine. Cette variation structurelle a entraîné une perte globale de l'activité antifongique, à l'exception du composé **10i**, qui possède une fonction amine en position-4 sur le phényle. En effet, ce composé était le plus actif avec une CMI de 41,92 µmol/L.

Conclusion

Nos récents travaux ont permis la synthèse de dix (10) dérivés du 3-imidazo[1,2-a]pyridinyl-1-arylpropénone comme pharmacophore et de les caractériser par spectroscopie en RMN ^{1}H et ^{13}C. L'étude de l'activité antifongique de ces composés a été réalisée contre la souche résistante de *Candida albicans*. Nous constatons que le choix de 3-imidazo[1,2-a]pyridinylarylpropénone ou 3-imidazo[1,2a]pyridinylchalcone est judicieux en tant que nouveau pharmacophore avec un potentiel antifongique intéressant. Ces résultats concernant *Candida albicans*, une souche résistante au fluconazole, ouvrent une nouvelle voie d'investigation vers le développement de nouveaux composés qui ont un potentiel antifongique capables de surmonter les résistances antifongiques.

Références Bibliographiques

[1] Tan, C.T., Xu, X., Qiao, Y. and Wang, Y. (2021) A Peptidoglycan Storm Caused by β-Lactam Antibiotic's Action on Host Microbiota Drives Candida albicans Infection. Nature Communications, 12, Article No. 2560. https://doi.org/10.1038/s41467-021-22845-2

[2] Mayer, F.L., Wilson, D. and Hube, B. (2013) Candida albicans Pathogenicity Mechanisms. Virulence, 4, 119-128. https://doi.org/10.4161/viru.22913

[3] Bojang, E., Ghuman, H., Kumwenda, P. and Hall, R.A. (2021) Immune Sensing of Candida albicans. Journal of Fungi, 7, Article No. 119. https://doi.org/10.3390/jof7020119

[4] Lu, H., Shrivastava, M., Whiteway, M. and Jiang, Y. (2021) Candida albicans Targets That Potentially Synergize with Fluconazole. Critical Reviews in Microbiology, 47, 323-337. https://doi.org/10.1080/1040841X.2021.1884641

[5] Konate, A., Yavo, W., Kassi, F.K., Djohan, V., Angora, E.K., Barro-Kiki, P.C., Bosson-Vanga, H., Soro, F. and Menan, E.I.H. (2014) Aetiologies and Contributing Factors of Vulvovaginal Candidiasis in Abidjan (Cote d'Ivoire). Journal of Medical Mycology, 24, 93-99. https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2013.11.006

[6] Di Cosola, M., Cazzolla, A.P., Charitos, I.A., Ballini, A., Inchingolo, F. and Santacroce, L. (2021) Candida albicans and Oral Carcinogenesis. A Brief Review. Journal of Fungi , 7, Article No. 476. https://doi.org/10.3390/jof7060476

[7] Pereira, R., dos Santos Fontenelle, R.O., de Brito, E.H.S. and de Morais, S.M. (2021) Biofilm of Candida albicans : Formation, Regulation and Resistance. Journal of Applied Microbiology, 131, 11-22. https://doi.org/10.1111/jam.14949
[8] Nami, S., Mohammadi, R., Vakili, M., Khezripour, K., Mirzaei, H. and Morovati, H. (2019) Fungal Vaccines, Mechanism of Actions and Immunology: A Comprehensive Review. Biomedicine & Pharmacotherapy , 109, 333-344. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.075
[9] Perlin, D.S. (2011) Current Perspectives on Echinocandin Class Drugs. Future Microbiology, 6, 441 457. https://doi.org/10.2217/fmb.11.19
[10] Rodrigues, C.F., Rodrigues, M.E., Silva, S. and Henriques, M. (2017) Candida glabrata Biofilms: How Far Have We Come? Journal of Fungi , 3, Article No. 11. https://doi.org/10.3390/jof3010011
[11] Rane, H.S., Bernardo, S.M., Raines, S.M., Binder, J.L., Parra, K.J. and Lee, S.A. (2013) Candida albicans VMA3 Is Necessary for V-ATPase Assembly and Function and Contributes to Secretion and Filamentation. Eukaryotic Cell , 12, 1369-1382. https://doi.org/10.1128/EC.00118-13
[12] Di Chiacchio, A., Rimoli, M.G., Avallone, L., Arena, F., Abignente, E., Filippelli, W., et al . (1998) 2-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine-3-carboxylic Acid Derivatives: Synthesis and Antiinflammatory Activity. Archiv der Pharmazie , 331, 273-278.
[13] Lukasik, P.M., Elabar, S., Lam, F., Shao, H., Liu, X., Abbas, A.Y. and Wang, S. (2012) Synthesis and Biological Evaluation of Imidazo[4,5-b]pyridine and 4-Heteroaryl-Pyrimidine Derivatives as Anti Cancer Agents. European Journal of Medicinal Chemistry , 57, 311-322. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.09.034
[14] Ouattara, M., Sissouma, D., Kone, M.W. and Yavo, W. (2016) Composes a structure imidazopyridinyl-arylpropenone, nouveaux agents anti-infectieux potentiels. Comptes Rendus Chimie , 19, 850-856. https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.014
[15] N'guessan, D.U.J.-P., Ouattara, M., Coulibaly, S., Kone, M.W. and Sissouma, D. (2018) Antibacterial Activity of Imidazo[1,2-α]Pyridinyl-Chalcones Derivatives against Enterococcus faecalis. World Journal of Pharmaceutical Research , 7, 21-33.
[16] Rival, Y., Grassy, G., Taudou, A. and Ecalle, R. (1991) Antifungal Activity in Vitro of Some Imidazo[1,2-a]pyrimidine Derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry, 26, 13-18. https://doi.org/10.1016/0223-5234(91)90208-5
[17] Siomenan, C., Jean Paul, N., Kone, M.W., Drissa, S. and Mahama, O. (2014) Anticandidal Activities of New Arylpropenones Supported by Imidazopyridine. Afrique Biomedicale , 19, 4-10.
[18] Benouda, H., Bouchal, B., Challioui, A., Oulmidi, A., Harit, T., Malek, F., Riahi, A., Bellaoui, M. and Bouammali, B. (2018) Synthesis of a Series of Chalcones and Related Flavones and Evaluation of Their Antibacterial and Antifungal Activities. Letters in Drug Design & Discovery , 16, 93-100. https://doi.org/10.2174/1570180815666180404130430
[19] Pingaew, R., Saekee, A., Mandi, P., Nantasenamat, C., Prachayasittikul, S., Ruchirawat, S. and Prachayasittikul, V. (2014) Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of Novel Chalcone-Coumarin Hybrids as Anticancer and Antimalarial Agents. European Journal of Medicinal Chemistry, 85, 65-76. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.07.087
[20] Prabhakar, S., Chavan, P., Chandavarkar, A., Iyer, R.R., Chandrakant, A. and Rao, D. (2016) US Patent N° 9, 512,087.
[21] Hsieh, C.Y., Ko, P.W., Chang, Y.J., Kapoor, M., Liang, Y.C., Chu, H.L., Lin, H.H., Horng, J.C. and Hsu, M.H. (2019) Design and Synthesis of Benzimidazole-Chalcone Derivatives as Potential Anticancer Agents. Molecules , 24, Article No. 3259. https://doi.org/10.3390/molecules24183259
[22] Friis-Møller, A., Chen, M., Fuursted, K., Christensen, S.B. and Kharazmi, A. (2002) In Vitro Antimycobacterial and Antilegionella Activity of Licochalcone A from Chinese Licorice Roots. Planta Medica , 68, 416-419. https://doi.org/10.1055/s-2002-32087
[23] Sissouma, D., Ouattara, M., Kone, M.W., Menan, H.E., Adjou, A. and Ouattara, L. (2011) Synthesis and in Vitro Nematicidal Activity of New Chalcones Vectorised by Imidazopyridine. The African Journal of Pharmacy and Pharmacology, 5, 2086-2093. https://doi.org/10.5897/AJPP11.550
[24] Kone, A., Ouattara, M., Zon, D. and Chany, A. (2018) Synthesis and Cytotoxic Activities of 3 Benzimidazolyl-Chalcones Derivatives. World Journal of Pharmaceutical Research, 7, 1589-1601.
[25] Wang, M., Zhang, Y., Wang, R., Wang, Z., Yang, B. and Kuang, H. (2021) An Evolving Technology That Integrates Classical Methods with Continuous Technological Developments: Thin Layer Chromatography Bioautography. Molecules, 26, Article No. 4647. https://doi.org/10.3390/molecules26154647
[26] Zhu, D., Chen, J., Liu, M., Ding, J. and Wu, H. (2009) Catalyst: And Solvent-Free Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridine. Journal of the Brazilian Chemical Society, 20, 482-487. https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300012
[27] Maxwell, B.D., Boye, O.G. and Ohta, K. (2005) The 14C, 13C and 15N Syntheses of MON 37500, a Sulfonylurea Wheat Herbicide. Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 48, 397 406. https://doi.org/10.1002/jlcr.934

Molecular Networking, un outil simple et efficace pour l'identification de principes actifs végétaux : cas des diterpénoïdes de type cassane de *Erythrophleum suaveolens* [(Guill. et Perr.) Brenan] (Fabaceae) et *Erythrophleum ivorense* A. Chev (Fabaceae)

Konan Dibi Jacques[1,2*], N'Tamon Amon Diane Marina[2,3], N'guessan Patrick Audrey[1], Kablan Ahmont Landry Claude[2,4,5], Kabran Aka Faustin[2,5], Kadja Amani Brice[1], Sissouma Drissa[5], Okpekon Aboua Timothée[2,3,5], Bony Nicaise François[2,3], Attioua Koffi Barthélemy[5], Mamyrbékova-Békro Janat Akhanovna[1], Békro Yves-Alain[1]

[1]*Laboratoire de Chimie Bio-Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN), UFR-SFA, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

[2]*Laboratoire de Pharmacognosie, BioCIS, Unix. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Faculté de Pharmacie, 5 rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France*

[3]*Département de Chimie Analytique, Minérale et Générale, Technologie Alimentaire, UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 06 B. P. 2256 Abidjan 06, Côte d'Ivoire*

[4]*Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UPR de Chimie organique, UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*

[5]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

Résumé

L'identification des structures des molécules dans un extrait végétal est un processus complexe et fastidieux. Mais grâce aux nouvelles techniques d'étude phytochimique, cette complexité s'est fortement amoindrie. C'est le cas du réseautage moléculaire (Molecular Networking), un outil permettant d'appréhender dans un extrait complexe, toutes les molécules connues et répertoriées dans les grandes bases de données en ligne. Dans cette etude, nous rapportons l'usage de cet outil dans l'investigation phytochimique de deux espèces médicinales, *E. suaveolens* et *E. ivorense***,** respectivement employées traditionnellement dans la prise en charge de l'ulcère de Buruli et de la variole en Côte d'Ivoire [**1**]. Leurs activités antimicrobiennes sont attribuées aux diterpénoïdes de type cassane [**2]**. L'objectif de cette étude est de confirmer la présence desdits bioactifs dans les organes des deux plantes au moyen de Molecular Networking. Ainsi, les extraits végétaux ont d'abord été analysés par le système de couplage HPLC-ESI-QTOF-MS/MS, ensuite les données ont été organisées en réseaux moléculaires grâce au « Molecular Networking ». Les composés identifiés sont des diterpénoïdes de type cassane à fonction amide et amine connus dans le genre Erythrophleum [**3,4**]. L'étude confirme donc la présence effective des diterpénoïdes de type cassane dans les organes des deux espèces.

Mots-clés : Erythrophleum, diterpenoïdes, Molecular Networking

Abstract

Identifying the structures of molecules in a plant extract is a complex and tedious process. But thanks to new phytochemical study techniques, this complexity has been greatly reduced. This is the case with Molecular Networking, a tool that makes it possible to identify all the known molecules in a complex extract, as listed in the major online databases. In this study, we report on the use of this tool in the phytochemical investigation of two medicinal species, *E. suaveolens* and *E. ivorense*, traditionally used to treat Buruli ulcer and smallpox respectively in Côte d'Ivoire [**1**]. Their antimicrobial activities are attributed to cassane-type diterpenoids [**2**]. The aim of this study was to confirm the presence of these bioactives in the organs of the two plants using molecular networking. The plant extracts were first analysed using the HPLC-ESI-QTOF-MS/MS coupling system, then the data was organised into molecular networks using Molecular Networking. The compounds identified are amide- and amine-functional cassane-type diterpenoids known from the genus Erythrophleum [**3**,**4**]. The study therefore confirms the effective presence of cassane-type diterpenoids in the organs of both species.

Keywords: Erythrophleum, diterpenoids, Molecular Networking

1-introduction

Le genre *Erythrophleum* appartient à la famille des Fabaceae. Il est représenté par 10 espèces d'arbres tropicaux. Les espèces qui se rencontrent en Afrique continentale sont *Erythrophleum ivorense* A. Chev., *Erythrophleum suaveolens* [Guill. & Perr.] Brenan (syn. *E. guineense* G. Don), *Erythrophleum africanum* [Benth.] Harms et *Erythrophleum lasianthum Corbishley* [1]**.** *E. suaveolens* et *E. ivorense* sont employées traditionnellement dans la prise en charge de l'ulcère de Buruli et de la variole en Côte d'Ivoire [2]. Les diterpénoïdes de type cassane à fonction amide et amine, les diterpénoïdes de type cassane à fonction non azoté sont des marqueurs chimiotaxonomique du genre. [2,3]**.** Leurs activités

antimicrobiennes, antimycobactériennes, antifongiques, anticancéreuses, antiparasitaires sont attribuées aux diterpénoïdes de type cassane [4]. Dans cette étude, nous utilisons le molecular Networking pour appréhender les structures des diterpénoïdes de type cassane dans les différents organes de *E. suaveolens* et *E. ivorense.*

2-materiel et methodes

Les écorces de racines, de tronc et des feuilles de *E. suaveolens* ont été collectés en decembre 2014 à Kpacobo dans le Département de Toumodi (Côte d'Ivoire). Les écorces de racines et de tronc de *E. ivorense* ont été récoltées dans la forêt de petit Yapo (Agboville). Les différents organes ont été séchés et broyés puis extraits avec du méthanol. Les espèces ont été identifiées au Centre National Floristique de l'Université Félix HOUHOUET-BOIGNY.
Les différents extraits ont été dissous dans du méthanol de qualité HPLC-MS à 0,5 mg/mL et placés dans des flacons de 1500 µL puis analysés avec un système comprenant une CLHP Agilent 1260 infinity couplée à un Q-TOF Agilent 6530, équipé d'une source ESI en mode positif ; et une colonne Sunfire C18 (150 × 2,1 mm; 3,5 µm, Waters), avec un débit de 250 µL/min et un gradient linéaire de 5% de B (A : eau + 0,1% acide formique, B : ACN) à 100% de B en 30 min.
L'analyse de tous les échantillons a permis d'obtenir des fichiers au format standard Agilent.d. La liste des caractéristiques détectées dans chaque échantillon a été générée en suivant le processus d'exploration automatique des données MS/MS mis en œuvre dans le logiciel MassHunter sur chaque fichier. Les données ont été chargées sur le serveur GNPS (https://gnps.ucsd.edu) afin de générer le réseau moléculaire.

3-RESULTATS ET DISCUSSION

L'analyse des données de HPLC-ESI-QTOF-MS/MS des diterpénoïdes de type cassane par la méthode des réseaux moléculaires a donné le réseau présenté dans **la Figure 1**. Dans ce réseau, les nœuds sont colorés en fonction des différents extraits des organes des deux espèces étudiées. Ainsi, nous avons :

Extrait methanolique de écorces de racines de *Erythrophleum suaveolens ESER* (nœud rouge) ;
Extrait methanolique de écorces de tronc de *Erythrophleum suaveolens ESET* (nœud bleu clair) ;
Extrait methanolique de feuilles de *Erythrophleum suaveolens ESF* (nœud Vert clair) ;
Extrait methanolique de écorces de racines de *Erythrophleum ivorense EIER* (nœud orange) ;
Extrait methanolique de écorces de tronc de *Erythrophleum ivorense EIET* (nœud jaune).

Les spectres MS/MS, correspondant aux pics chromatographiques, apparaissent sous forme de nœuds (« *nodes* »), qui sont organisés dans une représentation bidimensionnelle sous forme d'une carte ou d'un réseau. Ces nœuds sont reliés entre eux par des liens indiquant un degré de similitude. Ils s'organisent ainsi en groupes (« *clusters* »), plus ou moins grands. Les nœuds non appariés apparaissent de manière isolée (sous forme de connexions à eux même, « *selfloops* »).
La forme du réseau et les liens s'établissant entre les nœuds sont variables. Ils sont fonction des paramètres choisis par l'utilisateur (nombre de fragments communs et degré de similitude – « *cosine score* » ou score de similitude, de 0 à 1). Le réseau est constitué de 366 nœuds dont 149 sont des selfloops et 217 organisés en trente-neuf clusters désignés par les lettres A à D, dont la zone A, un cluster ; la zone B, un cluster ; la zone C, un cluster et la zone D, trente-six clusters (**Figure 1**).

Pour la suite de notre étude nous nous sommes intéressés aux zones A, C et D. Les nœuds sont dérépliqués par le GNPS en exploitant la base de données de GNPS avec des degrés de similitude allant de 0,96 à 80.

Parmi les nœuds dérepliqués dans la zone A (**Figure 2**), on note la présence de 3 composés diterpénoïdes de type cassane glycosylés à fonction amide notamment le 6α-hydroxy-*nor*-cassamide-22-O-β-D-galactopyranoside (*m/z* 598,3183) déjà isolé de *E. fordii* [**5**]. Cette molécule est issue des

extraits (ESER, ESET, EIER et EIET). Le 22-O-*β*-D-galactopyranosyl-norcassamide (*m/z* 584,3390) provient des extraits (EIER et EIET), et le 22-O-β-D-galactopyranosyl-norcassamidide (*m/z* 582,3234) des extraits (ESER, ESET, EIER et EIET). Ces deux dernières molécules ont été déjà identifiées des écorces de racine de *E. suaveolens* [**6**]. A partir de ses nœuds, on observe des degrés de similitude allant de 0,99 à 0,80 qui pourrait supposés que les nœuds seraient aussi des composés diterpénoïdes de type cassane glycosylés.

Concernant la zone B (**Figure 3**), les nœuds sont issus uniquement de l'extrait au méthanol des feuilles de *E. suaveolens.* Deux diterpénoïdes de type cassane à fonction amide et amine ont été identifiés. Il s'agit du 6*α*-hydroxy-*nor*-cassamide (*m/z* 436,2654) et de la 6*α*-hydroxy-*nor*-cassamine (*m/z* 436,2755). Ces deux molécules ont déjà été signalées dans les feuilles de *E. fordii*, et dans les écorces de racines et de tronc de *E. suaveolens* [**3**,**7**]**.** Ces composés ont donné des degrés de similitude allant de 0,99 à 0,80. Cette observation pourrait justifier la présence de diterpénoïdes de type cassane dans le cluster.

Dans la zone C (**Figure 4**), trois nœuds ont été identifiés dont deux issus des extraits au méthanol des cinq organes étudiés et l'autre issu uniquement des feuilles, des écorces de racines et du tronc de *E. suaveolens.* Deux composés diterpénoïdes de type cassane à fonction amine notamment l'Erythroformine A (*m/z* 534,3128) isolée des feuilles de *E. fordii* [**8**] et la *3β-acétoxynorérythrosuamine* (*m/z* 494,2709) isolée des feuilles de *E. fordii* [**8**] et des écorces de racine de *E. suaveolens* [**7**] ont été identifiés. Le second nœud correspondant à la *3β-hydroxy-3-méthylbutanoyloxy-6α-hydroxy-nor-cassamine* (*m/z* 552,3128). Cette molécule a déjà été isolée des écorces de racine de *E. suaveolens* [**7**]. Ces composés ont donné des degrés de similitude allant de 0,99 à 0,80. Le résultat obtenu pourrait justifier la présence de diterpénoïdes de type cassane dans le cluster.

Toutes les molécules identifiées possèdent des activités antibactérienne, anti inflammatoire et anticancéreuse [**8**].

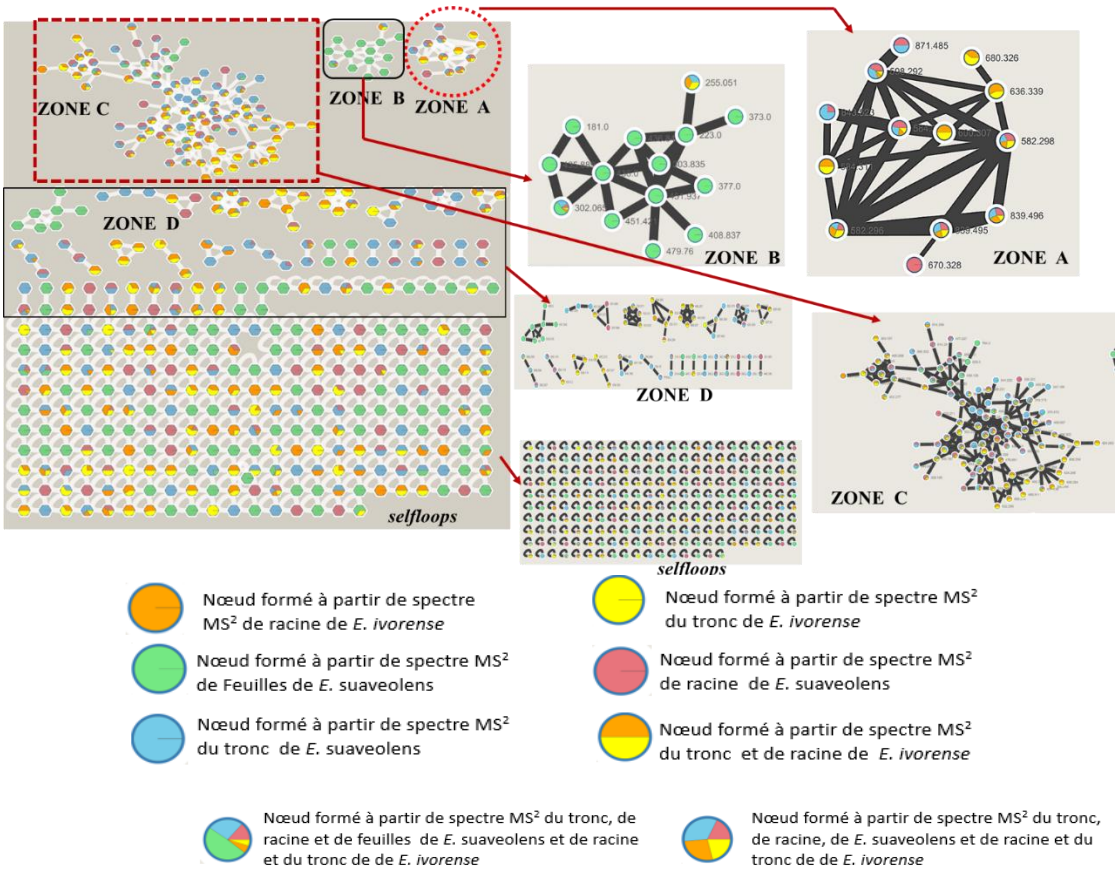


Figure 1 : Réseau moléculaire global de l'extrait methanolique des organes de *E.* suaveolens et de *E.* ivorense

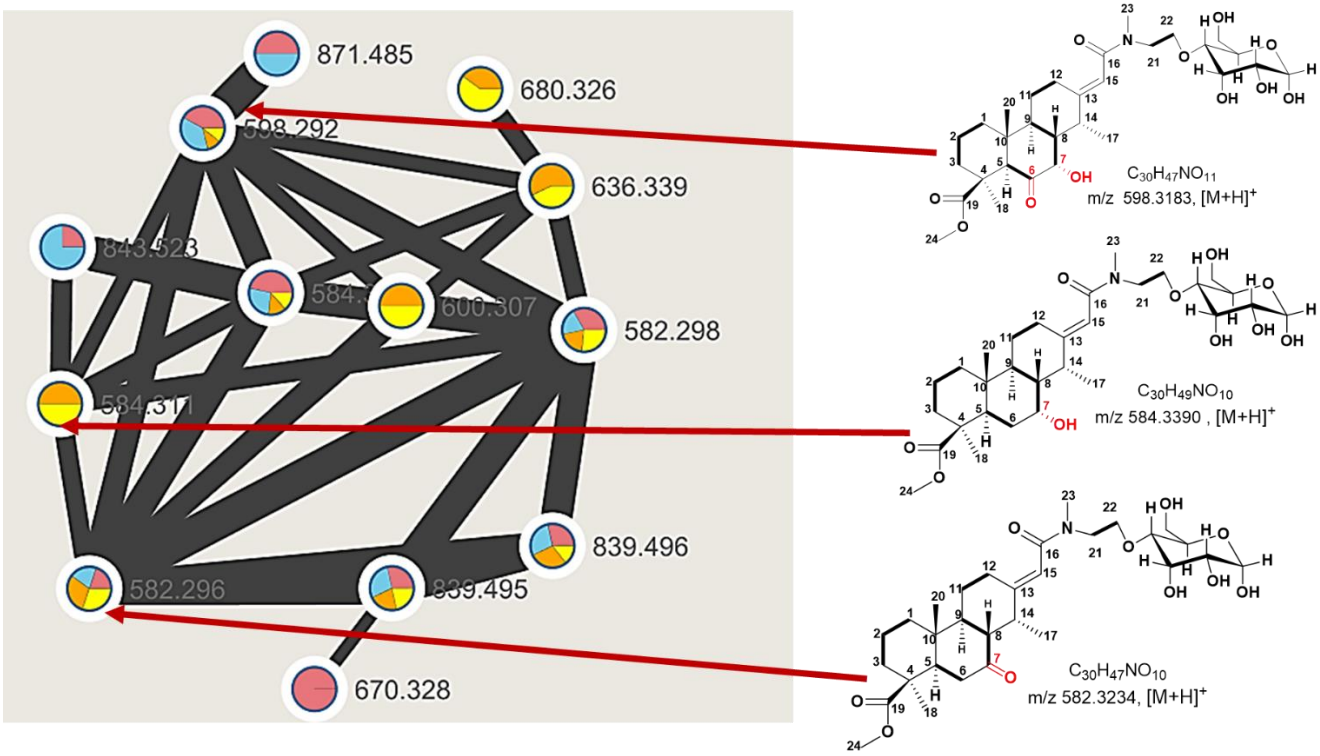


Figure 2 : **Annotation et agrandissement de la zone A**

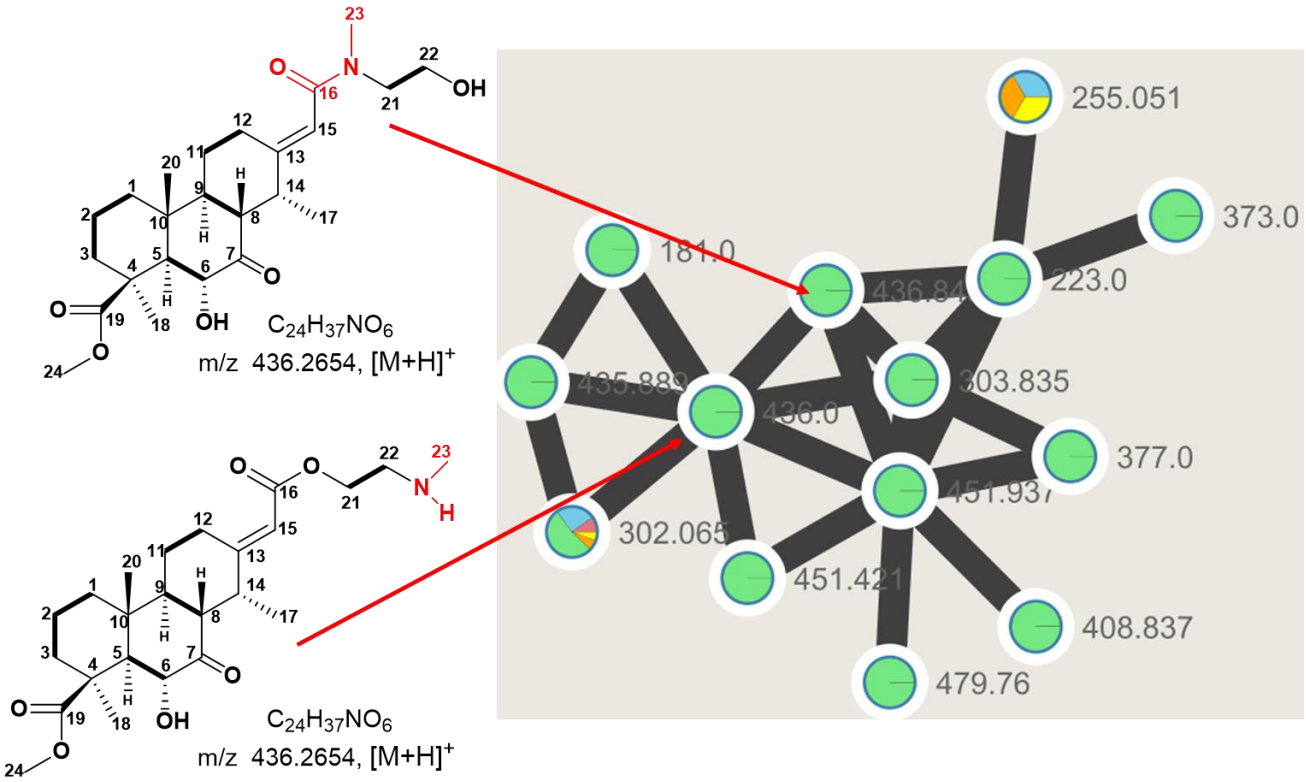


Figure 3 : Annotation et agrandissement de la zone B

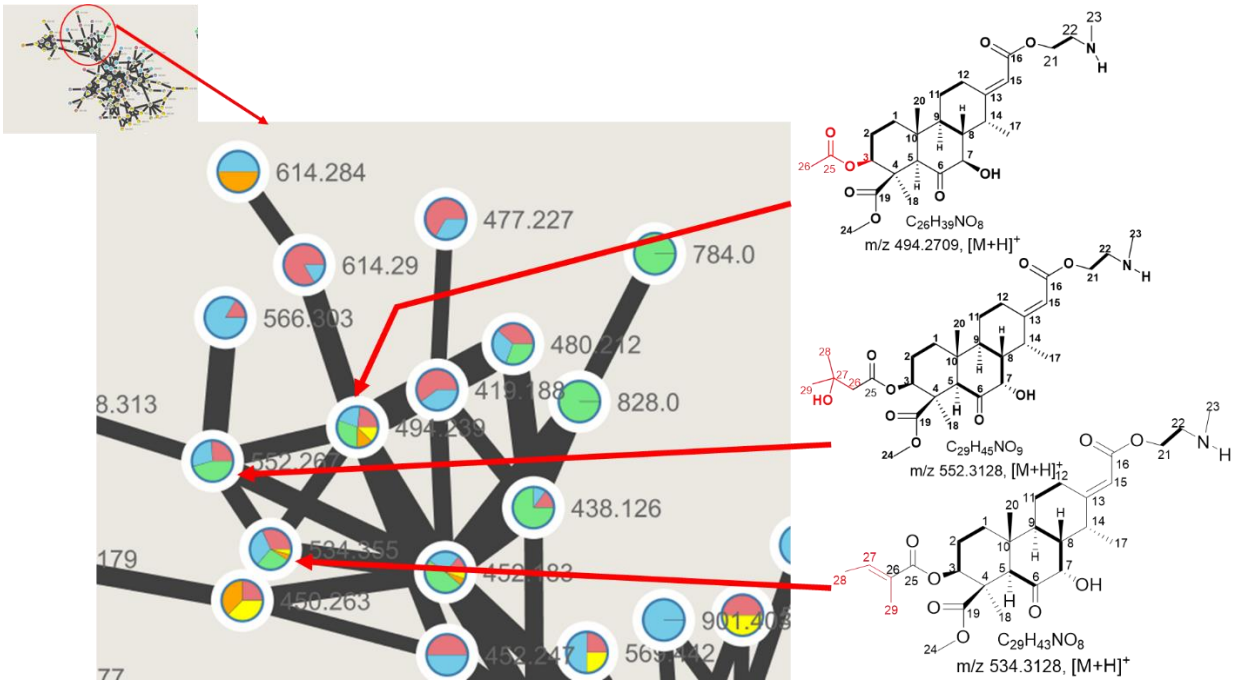


Figure 4 : Annotation et agrandissement de la zone C

4-conclusion

La mise en réseau moléculaire relie les spectres de masse des molécules sur la base de la similarité selon leur mode de fragmentation. Les composés identifiés des différents organes des espèces étudiées sont des diterpénoïdes de type cassane à fonction amide et amine connus dans le genre Erythrophleum. L'appréhension de nouvelles molécules, des diterpénoïdes de type cassane ont été identifiés dans les différents clusters. L'étude menée confirme donc la présence effective des diterpénoïdes de type cassane dans les organes des deux espèces. Nous envisageons isoler les nouvelles molécules détectées par l'analyse « Molecular networking » ensuite les caractériser afin de confirmer les structures. En perspective, nous envisageons réaliser le réseau moléculaire des fruits de *E. suaveolens* et *E. ivorense* et celui des feuilles de *E. ivorense.*

References bibliographiques

[**1**] Anaïs-Pasiphaé, G.; Adeline, F. ; Jean-Louis, D. (2015). Écologie et gestion des espèces multi-usages du genre *Erythrophleum* (Fabaceae-Caesalpinioideae) en Afrique (synthèse bibliographique). *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 19(4), 415-429.

[**2**]. Dade, J.M.; Kablan, L.A.; Say, M.; Okpekon, T.A.; Yapo, Kicho D.; Komlaga, G.; Boti, J.B.; Koffi, A.P.; Guei, L.E.; Djakouré, L.A.; Champy, P. (2015). Cassane diterpenoids stem bark of *Erythrophleum suaveolens* [(Guill. et Perr.) Brenan]. *Phytochem. Lett.*, 12, 224-231.

[**3**]. Kablan, L.A. ; Dade, J.M.E. ; Say, M. ; Okpekon, T.A. ; Yapo, K.D. ; Ouffoue, S.K. ; Koffi, A.P. ; Retailleau, P. ; Champy, P. (2014). Four new cassane diterpenoid amides from *Erythrophleum suaveolens* [(Guill. et Perr.), Brenan]. *Phytochem. Lett.* 10, 60-64.

[**4**]. Ngounou, F.N.; Manfouo, R.N.; Tapondjou, L.A.; Lontsi, D.; Kuete, V.; Pénal, V.; Etoa , F.X.; Dubois, M.A.L.; Sondengam, B.L. (2005). Antimicrobial diterpenoid alkaloids from *Erythrophleum suaveolens* (Guill & Perr.) Brenan. *Bull. Chem. Soc. Ethiop*. 2, 221-226.

[**5**]. Fang, Y.; Nan, L.; Shi-Shan, Y. (2003). A new diterpenoid glucopyranoside from *Erythrophleum fordii*, *Journal of Asian Nat. Prod. Res.* 7(1), 19-24.

[**6**] Ahmont, Claude Landry K.; Jacques, Dibi K.; Gustav, K.; Faustin, Aka K.; Ballo, D.; Amon, Diane N.; Tapé, K.; Adrien, J.; Karine, L.; Blandine, Seon-M.; Mehdi, A.B.; Koffi Barthélemy A.; Pierre Le P.; Pierre, C. (2020). Five new cassane diterpenes from the seeds and bark of *Erythrophleum suaveolens*. *Fitoterapia*, 146, 104700.

[**7**]. Konan, J.D. ; Attioua, B.K., Kablan, C.L.A., Kabran, F.A., Koffi, P.A., Any-Grah, S.A., Sissouma, D., Seon-Meniel, B., LeBlanc, K., Jullian, J.-C., Beniddir, M.A., 2019b. New cassane diterpenoids from the root bark of *Erythrophleum suaveolens*. *Phytochem. Lett*.31, 166–169.

[**8**]. Manh, T.H.; Manh, H.T.; Thien, T.P.; Jeong, A.K.; Mi, H.W.; Jae, S.C.; Suhyun, L.; Jeong, H.L.; Hyeong, K.L.; Byung, Sun M. (2017). Cytotoxic and apoptosis-inducing activities against human lung cancer cell lines of cassaine diterpenoids from the bark of *Erythrophleum fordii*. *Bioorg. Med. Chem. Lett. 27*(13), 2946-2952.

Composition chimique et propriété répulsive contre *Anophèles gambiae* des huiles essentielles de feuilles de *Citrus limon* L. de la flore de Côte d'Ivoire

Sahi Zlankeuhon Jerome[1], Boua Boua Benson*[1], Ouattara Allassane Foungoye[2], Mamyrbekova-Bekro Janat Akhanovna[1], Bekro Yves-Alain

[1] *Laboratoire de Chimie Bio-Organique et de Substances Naturelles, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*
[2] *laboratoire de Biologie et de Cytologie Animale, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*
* bouayao@yahoo.fr

Résumé
Contexte et objectifs : Au regard des effets nocifs des molécules de synthèse dans le cadre de la lutte contre les moustiques, cette recherche est initiée. Elle vise à déterminer la composition chimique par CPG(Ir) et CPG-SM puis évaluer la propriété répulsive anti moustique de huile essentielle (HE) des feuilles de feuilles de *Citrus limon* L.
Méthodologie et résultats : L'huile essentielle (HE) des feuilles de *Citrus limon L.* est extraite par hydrodistillation avec un rendement de 0,70%. Au moyen de la CPG(Ir) et de la CPG-SM, 22 composés représentant 93,45 % ont été identifiés. Le limonène (45,36%) est le composé majoritaire. Elle est riche en monoterpènes (87,23%) avec une prédominance en monoterpènes hydrocarbonés (71,07%). Les tests répulsifs effectués selon le protocole standard de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ont révélé que l'HE est doué d'effets antimoustiques répulsifs à dose de10%. Car, à cette dose, elle offre une protection moyenne de 97,5% pendant 4 heures vis-à-vis des *Anophèles* femelles adultes.
Conclusion et application : L'huile essentielle des feuilles de *Citrus limon* est riche en monoterpènes (87,23%) et douée de propriété antimoustique répulsive contre l'Anophèle femelle pendant 4 heures. Elle pourrait être recommandée pour la mise au point de répulsif naturel.
Mots clés : *Anophèles gambiae*, *Citrus limon*, huile essentielle, répulsif

Summary
Context and objectives: In view of the harmful effects of synthetic molecules in the context of mosquito control, this research is initiated. It aims to determine the chemical composition by CPG (Ir) and CPG-MS and then evaluate the mosquito repellent property of essential oil (HE) leaves of *Citrus limon L.*
Methodology and results: The essential oil (EO) of the leaves of *Citrus limon* L. is extracted by hydrodistillation with a yield of 0.70%. Using GC(Ir) and GC-MS, 22 compounds representing 93.45% were identified. Limonene (45.36%) is the majority compound. It is rich in monoterpenes (87.23%) with a predominance of hydrocarbon monoterpenes (71.07%). Repellent tests carried out according to the standard protocol of the World Health Organization (WHO) revealed that EO is endowed with mosquito repellent effects at a dose of 10%. Because at this dose, it offers an average protection of 97.5% for 4 hours vis-à-vis adult female Anopheles.
Conclusion and application: The essential oil of Citrus limon leaves is rich in monoterpenes (87.23%) and endowed with mosquito repellent property against female Anopheles for 4 hours. It could be recommended for the development of natural repellent.
Keywords: Anopheles gambiae, Citrus limon, essential oil, repellent

1- Introduction

De nos jours, le paludisme est un véritable problème de santé publique. car il touche environ 3,2 milliards de personnes représentant la moitié de la population mondiale (OMS, 2015) [1]. Les enfants de moins de 5 ans et les femmes enceintes en sont les plus vulnérables car un enfant décède par exemple du paludisme, toutes les 30 secondes en Afrique (OMS, 2019) [2]. En Côte d'Ivoire, le paludisme représente environ 32,53 % de toutes les causes de mortalité [3] et demeure en 2020 la première cause des consultations dans les centres de santé (Ministry of Health and Public Hygiene, 2020). Face à ce problème de santé publique, plusieurs molécules antipaludéennes sont utilisées en plus de la quinine et ses dérivés. Malheureusement, ces molécules sont de plus en plus inefficaces à cause de la résistance développée chez les parasites. En outre, de nombreuses actions ont été entreprises pour apporter une riposte contre ces moustiques. La méthode la plus efficiente est l'utilisation de répulsifs de synthèses (DEET, Icaridine, IR3535…). Or, ces produits chimiques ont des effets néfastes sur l'homme et son environnement à cause de leur persistance [4]. D'où l'intérêt de rechercher d'autres sources de produits de lutte à principes actifs naturels. C'est pourquoi, nous avons réalisé une enquête ethnobotanique dans

le District d'Abidjan aux fins de recenser les plantes utilisées traditionnellement pour repousser les moustiques. Notre choix s'est porté sur *Citrus limon.* Cette étude a pour objectif de déterminer la composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de *Citrus limon* et d'évaluer son effet répulsif contre l'Anophèle femelle.

2- Matériel et Méthodes

2.1- Matériel

Le matériel végétal, composé des feuilles de *Citrus limon* (Figure 1), a été récolté à Bingerville (District d'Abidjan : 5^0 21'20.9'' Nord, 3^0 53'7.3'') et identifié au Centre National Floristique de l'Université Felix Houphouët Boigny de Côte d'Ivoire.



Figure 1 : *Citrus limon* Burm L.

Le matériel animal est composé de cobayes et des femelles à jeun d'*Anopheles gambiae sensu lato* âgées de 5 à 7 jours après l'émergence (souches Kisumu sensibles aux insecticides) du laboratoire d'entomologie médicale du Centre Suisse de Recherche Scientifique en Côte d'Ivoire (SCSR).

2.2- Méthodes

2.2.1- Extraction des huiles essentielles

Les huiles essentielles ont été extraites par hydrodistillation continue de 4 h à l'aide d'un Clevenger connectée à une cocotte de capacité 10 L. Elles ont été conservées dans des flacons gradués hermétiquement fermés, recouverts avec du papier aluminium, et conservées au réfrigérateur à 4 °C.

2.2.2- Analyse par CPG (Ir) et CPG-SM des huiles essentielles

Les molécules ont été identifiés par la détermination de leur indice de rétention (Ir) selon la série *n*-alcanes (C7-C28) avec interpolation linéaire (logiciel " Target Compounds " de Perkin-Elmer) et par comparaison aux bases de données de la littérature, par la recherche de correspondance de leur spectre de masse avec ceux des bibliothèques de spectres de masse commerciales et du laboratoire [5,6,7].

2.2.3- Test biologique

L'huile essentielle a été utilisée pour confectionner deux pommades anti moustique répulsives de concentration 5% et 10% codées P_1(5%) et P_1(10%).

2.2.3.1- Elevage et provenance de la souche d'*Anopheles gambiae s.l*

L'élevage des moustiques a été réalisé selon la procédure standard définie par l'OMS (2014) [8] dans son guide du participant intitulé entomologie du paludisme et lutte anti vectorielle.

2.2.3.2- Test répulsif

Cette méthode a été adaptée selon celle décrite par l'OMS en 2004 [8]. Ainsi, pour chaque test, 20 moustiques femelles affamés ont été placés dans des cages différentes. Une surface de 5x8 cm^2 de poils d'abdomen a été retirée des cobayes males élevés en laboratoire pesant en moyenne 400 à 500 g puis lavé et nettoyé à l'éthanol. Les pommades P_1(5%), P_1(10%) ont été appliquées sur des animaux. Chaque animal traité a été maintenu au sommet de la cage dans laquelle la face traitée est exposé aux moustiques pendant sept heures contre un témoin traité avec la vaseline simple. Si 5 moustiques se posent sur l'animal témoin alors le test est validé. Le nombre de piqures a été compté en examinant l'abdomen de

tous les moustiques pour la détection de sang. Ainsi le nombre de femelles gorgées dans les essaies ont été enregistré chaque minute pendant les 15 première minutes puis toutes les 15 minutes pendant 7 heures. Chaque test a été répété 2 fois tout en utilisant de nouveaux moustiques et un nouvel animal. L'efficacité des pommades est exprimée par la dose efficace, le taux de réduction des piqures (protection p) et le Temps de Protection Complet (TPC).

- Si un produit a une protection P < 90 % alors il est inefficace.
- Si un produit a une protection P ≥ 90 % alors il est efficace.
- Si plusieurs produits ont une protection P ≥ 90 %, le plus efficace à le TPC le plus long.
-

3- Résultats et discussion

3.1- Etude chimique

3.1.1- Rendement d'extraction et caractéristiques organoleptiques

L'huile essentielle des feuilles de *Citrus limon* est de couleur jaune-clair et a une consistance liquide à la température ambiante. Elle est aromatique, de goût amer et son rendement d'extraction est de 0,70 %. Selon les normes d'AFNOR, les feuilles de *Citrus limon* sont riches en huile essentielle. Ce rendement est proche de ceux obtenus en Algérie par Hellal (2011) [9], Kehal (2013) [10] et Hamdani (2016) [11]. Ils ont obtenu respectivement 0,70 %, 0,89% et 0,18 à 0,82 %. En revanche, d'autres résultats différents ont été obtenus en Espagne par Blanco *et al*., (0,19 %) en 2016 [12]. Cette différence pourrait s'expliquer par l'effet de la période de récolte et les conditions environnementales, c'est-à-dire le climat, la zone géographique et le degré de fraicheur (Bourgou *et al.,* 2012) [13]. Par ailleurs la période de séchage et la méthode d'extraction employées sont des facteurs entre autres qui peuvent avoir un impact direct sur les rendements en huiles essentielles selon Kelen et Tepe (2008) [14].

3.1.2- Composition chimique

Vingt-deux (22) molécules représentant 93,45 % des constituants de l'huile essentielle ont été identifiées (Tableau I). Le limonène (45,36%) est le composé majoritaire. L'huile essentielle est riche en monoterpènes (87,23%) avec une prédominance en monoterpènes hydrocarbonés (71,07%). Elle est pauvre en sesquiterpènes hydrocarbonés (3,67%) (Figure 2).

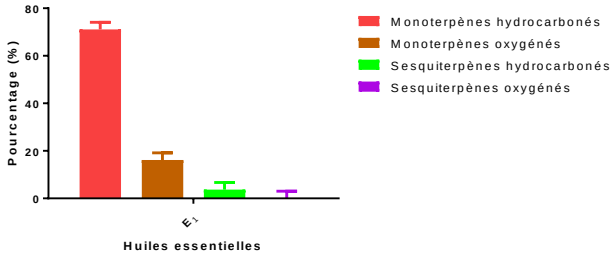


Figure 2 : Répartition des familles de molécules présentes dans l'huile essentielle des feuilles de Citrus limon

Nos résultats concernant le profil chimique de cette huile concordent avec ceux de Hellal (2011) [9] en Algérie qui a montré que les essences de citron sont caractérisées par la concentration élevée de Limonène (51,39%), β-Pinène (17,04 %), γ-terpinène (13,46 %) et α-pinène (3,07 %). Il en est de même pour Moufida et Merzouk (2003) **[15]**, Belleti et *al.,* (2004) [16], Rehman *et al*., (2004) [17] qui ont démontré que généralement les essences de citron sont constituées principalement de composés monoterpéniques (97%), car les autres composés comme les alcools, les aldéhydes, les esters ne sont représentés qu'avec des teneurs faibles allant de 1,8% à 2,2%. Cependant une legère variation est observée par comparaison avec les travaux de Vekiari *et al*., (2002) [18] réalisés en Grèce qui ont montré que les essences de citron sont caractérisées par la concentration élevée de β-Pinène (21,2%), γ-terpinène (17,4%), α-pinène (9,8%). Selon Senator *et al.,* (2000) [19], les variations observées dans la composition chimique de l'essence du citron, au double plan qualitatif et quantitatif, peuvent dépendre de l'un ou de la combinaison des facteurs tels le patrimoine génétique et l'âge. Aussi, cette variation pourrait être liée au stade de développement de la plante (koné *et al.,* 2019) [20].

Tableau I : Composition chimique de l'HE des feuilles de Citrus limon

Composés identifiés	Indices de rétention		Teneurs des composés (%)	Identification
	Irap Exp/ Bd	Irp Exp/ Bd		
1 *α*-thujène	922/ 922	1015/ 1023	0,13	Ir, SM
2 *α*-pinène	930/ 931	1013/ 1022	1,42	Ir, SM
3 sabinène	964/ 964	1119/ 1120	5,43	Ir, SM
4 *β*-pinène	970/ 970	1118/ 1110	14,56	Ir, SM
5 myrcène	980/ 979	1156/ 1159	1,33	Ir, SM
6 *p*-cymène	1011/ 1011	1267/ 1268	0,62	Ir, SM
7 limonène	1021/ 1020	1199/ 1199	45,36	Ir, SM
8 (*Z*)-*β*-ocimène	1024/ 1024	1228/ 1230	0,45	Ir, SM
9 (*E*)-*β*-ocimène	1035/ 1034	1246/ 1247	1,96	Ir, SM
10 *γ*-terpinène	1047/ 1047	1241/ 1243	0,28	Ir, SM
11 linalol	1082/ 1081	1542/ 1544	0,96	Ir, SM
12 citronellal	1130/ 1131	1476/1479	10,97	Ir, SM
13 terpinèn-4-ol	1159/ 1159	1596/ 1597	0,37	Ir, SM
14 *α*-terpinéol	1170/ 1171	1691/ 1691	1,46	Ir, SM
15 citronellol	1207/ 1208	1760/ 1761	0,92	Ir, SM
16 neral	1213/ 1214	1677/ 1679	0,92	Ir, SM
17 geranial	1240/ 1245	1728/ 1721	1,22	Ir, SM
18 acétate de citronellyle	1331/ 1331	1656/ 1657	0,59	Ir, SM
19 acétate *de neryle*	1339/ 1340	1721/ 1725	0,26	Ir, SM
20 (*E*)-caryophyllène	1413/ 1424	1588/ 1591	3,08	Ir, SM
21 trans α-bergamotène	1428/ 1432	1576/ 1580	0,32	Ir, SM
22 *α-famesène*	1496/ 1479	1741/ 1721	0,59	Ir, SM
Monoterpènes hydrocarbonés			71,07	
Monoterpènes oxygénés			16,16	
Monoterpènes totaux			**87,23**	
Sesquiterpènes hydrocarbonés			3,67	
Sesquiterpènes oxygénés			00	
Sesquiterpènes totaux			**3,67**	
Hydrocarbonés totaux			74,74	
Oxygénés totaux			16,16	
TOTAL			**90,90**	

IrapExp/ Bd : indice de rétention de Kovats expérimentaux sur colonne non polaire calculés grâce aux n-alcanes C_7-C_{28} / bases de données de la littérature [6].
IrpExp/ Bd : indice de rétention de Kovats expérimentaux sur colonne polaire calculés grâce aux n-alcanes C_7-C_{28} / bases de données de la littérature [6].

3.2- Activités répulsives antimoustique des pommades issues de l'huile essentielle de *Citrus limon*
Les résultats des tests de l'activité anti-moustique répulsive effectués en utilisant les pommades P_1(5%) et P_1(10%) sont consignés dans le tableau II et la figure 3

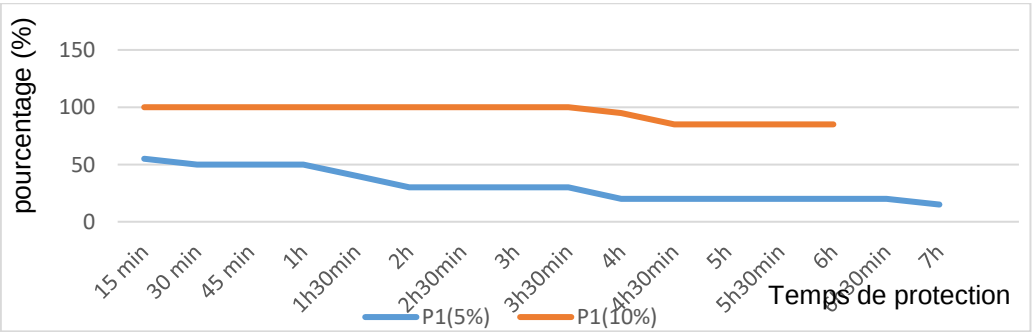


Figure 4 : Evolution de la protection de P_1(5%) et P_1(10%) en fonction du temps

Tableau II: Pouvoir répulsif contre Anopheles gambiae en fonction du temps de P

Temps d'observation	Nombres cumulé de gorgées sur le témoin ©	Nombre cumulé de gorgées sur animal traité (T)		Nombre cumulé de moustique mort	P en % de P_1	
		P_1(5%)	P_1(10%)		P_1(5%)	P_1(10%)
15 min	20	9(±0,00)	0(±0,00)	0(±0,00)	55	100
30 min	20	10(±0,81)	0(±0,00)	0(±0,00)	50	100
45 min	20	10(±2,16)	0(±0,00)	0(±0,00)	50	100
1h	20	10(±0,81)	0(±0,00)	0(±0,00)	50	100
1h30	20	12(±1,63)	0(±0,00)	0(±0,00)	40	100
2h	20	14(±1,41)	0(±0,00)	0(±0,00)	30	100
2h30	20	14(±1,63)	0(±0,00)	0(±0,00)	30	100
3h	20	14(±0,81)	0(±0,00)	0(±0,00)	30	100
3h30	20	14(±0,00)	0(±0,00)	0(±0,00)	30	100
4h	20	16(±1,39)	0(±0,00)	0(±0,00)	20	100
4h30	20	16(±0,00)	1(±0,00)	0(±0,00)	20	95
5h	20	16(±1,63)	3(±0,00)	0(±0,00)	20	95
5h30	20	16(±0,81)	3(±0,00)	0(±0,00)	20	95
6h	20	16(±1,63)	3(±0,81)	0(±0,00)	20	95
6h30	20	16(±0,00)	3(±0,81)	0(±0,00)	20	95
7h	20	17(±1,63)	3(±1,63)	0(±0,00)	15	95
P moyennes (%)					**31,25**	**98,12**
TPC (min)					**00**	**240**

La figure 83 montre une protection décroissante de P_1(5%) au cours du temps. En effet, la protection qui est de 55% dès les 15 premières minutes passe en dessous de 50% de protection après 1 h avec un pourcentage moyen de protection de 31,25% et un temps de protection complète (TPC) nul.
En ce qui concerne P_1(10%), elle offre une protection de 100% qui s'étend sur 4 h qui correspond à son Temps de Protection Complet (TPC = 4h). Cette protection chute à 95% les 30 min suivantes et se maintient à 85% jusqu'à la fin de l'expérience correspondant à une protection moyenne de 98,12%.

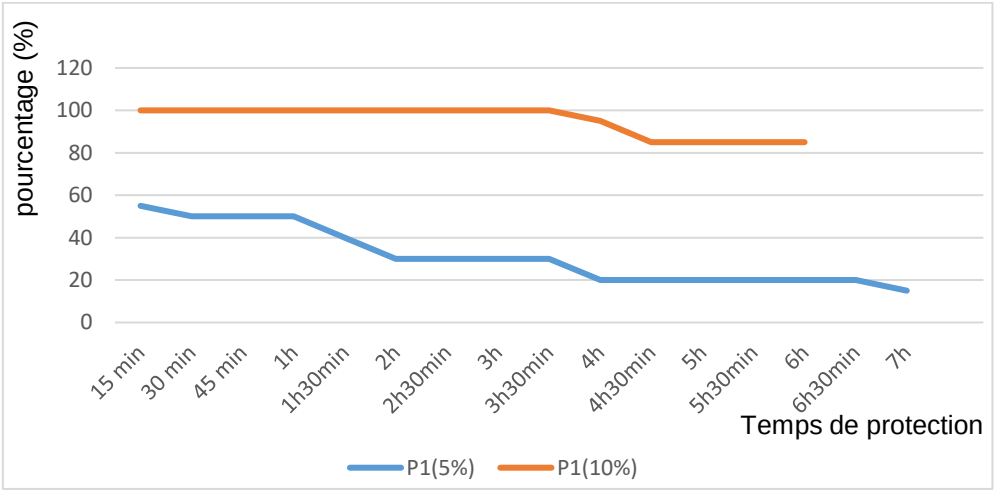


Figure 3 : Evolution de la protection de P_1(5%) et P_1(10%) en fonction du temps

La figure 3 montre une protection décroissante de P_1(5%) au cours du temps. En effet, la protection qui est de 55% dès les 15 premières minutes passe en dessous de 50% de protection après 1 h avec un pourcentage moyen de protection de 31,25% et un temps de protection complète (TPC) nul.
En ce qui concerne P_1(10%), elle offre une protection de 100% qui s'étend sur 4 h qui correspond à son Temps de Protection Complet (TPC = 4h). Cette protection chute à 95% les 30 min suivantes et se maintient à 85% jusqu'à la fin de l'expérience correspondant à une protection moyenne de 98,12%.

Or selon les normes de l'OMS, toute substance ayant une protection moyenne supérieure ou égale à 90% (P≥90%) est efficace. Sur cette base, seule, la pommade dosée à 10% codée P_1(10%) est douée de propriété répulsive contre les femelles adultes d'*Anopheles gambiae* car elle offre une protection moyenne de 98,12% contre 31,25% pour la pommade dosée à 5% codée P_1(5%) (Tableau II).
Cette activité est liée à la composition chimique de l'huile essentielle notamment aux molécules telles que le limonène, le β-pinène, le citronellal et le β-caryophylène [21,22]. C'est ce que soutien d'ailleurs Odalo *et al.* (2005) [23]. en montrant que l'activité répulsive individuelle des composés de quelques huiles essentielles du Kenya sur *anophèle gambiae* est en deçà de l'activité répulsive de l'huile essentielle totale.
La propriété répulsive observée précédemment s'explique par le fait que les composés sont pour la plupart dotés de propriété aromatique pouvant neutraliser les odeurs corporelle (acide lactique, dioxyde de carbone, ammoniac, acides carboxyliques, oct-1-én-3-ol et autres composés de la sueur) que les moustiques femelles utilisent pour repérer leurs proies [24,25,26]. Ces substances volatiles embrouilleraient l'anophèle femelle en inactivant juste assez ses récepteurs pour la perturber, voire les rendre insensibles aux odeurs qu'elle devrait trouver attractives selon l'équipe de Vosshall (Pellegrino, 2011) [27].

4- Conclusion

L'huile essentielle des feuilles *Citrus limon* est de couleur jaune-clair. Elle est aromatique et son rendement d'extraction est de 0,70%. 22 composés représentant 93,45% des constituants de HE ont été identifiés. Le limonène (45,36%) est le composé majoritaire. Cette huile essentielle est riche en monoterpènes (87,23%) avec une prédominance en monoterpènes hydrocarbonés (71,07%). L'huile essentielle dosée à10% est douée de propriété répulsive. En effet, elle offre non seulement un Temps de Protection Complet (TPC) de 4h, mais aussi une protection moyenne (P) de 98,12% sur 7h. Elle pourrait être recommandée pour la mise au point de répulsif naturel.

5- Références

[1]. OMS : Organisation mondiale de la santé (2015). Stratégie technique mondiale de lutte contre le paludisme 2016–2030. 1-39. Consulté 10/03/20215.
[2]. OMS : Organisation mondiale de la santé (2019). Le rapport sur le paludisme dans le monde 2019 en un clin d'œil. https://www.who.int/fr/news-room/feature-stories/detail/world-malaria-report-2019. Consulté le 22/06/2020
[3]. Kouadio AS, Cissé G, Obrist B, Wyss K, Zingsstag J (2006). Fardeau économique du paludisme sur les ménages démunis des quartiers défavorisés d'Abidjan, Côte d'Ivoire. VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement, (Hors-série 3).
[4]. Chandre F., Darrier F., Manga L ., Akogbeto M ., Faye O ., Mouchet J. et Guillet P . (1999). *Status of pyrethroid resistance in Anopheles gambiae sensu lato.* Bull World Health Organ. 77(3):230-4.
[5]. Kondjoyan N., Berdagre J.L. (1996). A compilation of relativeretention indices for the analysis of aromatic compounds. Edition Flaveur Laboratory, Meat Research Station, INRA of Theix, St Genes Champanelle, France. 234 p.
[6]. König W. A., Hochmult D. H et Joulain D. (2001). Terpenoids and related constituents of essential oils. *Acta pharmaceutica*, 57: 90-123.
[7]. Adams R. P. (2007). Identification of essential oils components by gas Chromatography/mass Spectroscopy. 4 Edition. Allured: Carol Strea., 804p.
[8]. World Health Organization (WHO) (2014). Malaria entomology and vector control : a learner's guide, 132-139.
[9]. Hellal Z. (2001). Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des *Citrus. :* Application sur la sardine (Sardina pilchardus). Mémoire de magistère, Faculté des sciences biologiques et des Sciences Agronomiques, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou : 112 p.
[10]. Kehal F. (2013). Utilisation de l'huile essentielle de *Citrus limon* comme agent conservateur et aromatique dans la crème fraîche. Mémoire de magister, INATAA, Université Constantine1. 102 p.
[11]. Hamdani S. (2016). Etude chimique et activité antioxydante des huiles essentielles des agrumes cultivés dans la région de Tlemcen. Mémoire de magistère universite abou-bekr belkaid – tlemcen : 21p.
[12]. Blanco T., Stashenko C.E.E., Combariza M.Y., Martinez J.R. (1995). Etude comparative des huiles d'agrumes colombiennes par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. *Journal and Chromatography A* : 513-697.

[13]. Bourgou S., Rahali F.Z., Ourghemmi I., Saidani T.M. (2012). Changements de la composition de l'huile essentielle d'écorce de quatre agrumes tunisiens pendant la maturation des fruits. *The Scientific World Journal* 10 : 528-593.
[14]. Kelen M., Tepe B. (2008). Chemical composition, antioxidant and antimicrobialproperties of the essential oils of three Salvia species from Turkish flora. Biores. *Technology journal* (99) : 4096–4104. [15]. Moufida S., Marzouk B. (2003). Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot and bitter orange. *Phytochemistry* 62(8) : 1283-1289.
[16]. Belletti N., Nidagijimana N., Sisto C., Guerzoni M.E., Lanciotti R., Gardini F. (2004). Evaluation de l'activité antimicrobienne des essences d'agrumes sur Saccharomyces cerevisiae. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (23) : 6932-6938.
[17]. Rehman J.U., Ali A., Khan I.A. (2014). Produits à base de plantes : utilisation et développement comme répulsifs contre les moustiques : *Fitoterapia journal* 95 : 65-74.
[18]. Vekiari S.A., Protoparadakis E.F., Paradoupoulou P., Paranicolaou D., Panou C., Vamvakias M. (2002). Composition and saisonal variation of the essential oil from leaves Peel of a *Cretan Lemon* Variety. *Journal of agricultural and food chemestry* 5(1) : 174-153.
[19], Senatore F., Napolitano F., Ozkan M. (2000). Composition of antibacterial activity of essential oil from *Critmum maritimum* L (Apiceae) growing wild in turkey. *Flavour and fragrance journal* 15 : 186-189.
[20]. Kone Y., Boua B.B., Ouattara Z., Mamyrbekova-bekro J.A., Bekro Y.A., (2019). Influence de la floraison sur la composition chimique et l'activité anti sinusite de l'huile essentielle des feuilles de *Diphasia klaineana* Pierre (Rutaceae) de Côte d'Ivoire. *Journal of Applied Biosciences* 135 : 13742 – 13749.
[21,]. Cosimi S., Rossi E., Cioni P.L., Canale A. (2009). Bioactivité et analyse qualitative de quelques huiles essentielles de plantes méditerranéennes contre les ravageurs des produits stockés : évaluation de la répulsion contre *Sitophilus zeamais Motschulsky, Cryptolestes ferrugineus* (Stephens) et *Tenebrio molitor* (L.). *Journal of Stored Products Research* 45 : 125-132.
[22]. Miora R., (2017). Caractérisation chimique et biologique de trois huiles essentielles répulsives issues de la biodiversité régionale contre l'alphavirus Ross River. Thèse de doctorat. Université de La Réunion, 32-36.
[23]. Odalo JO, Omolo MO, Malebo H, Angira J, Njeru PM, Ndiege IO, Hassanali A (2005). Repellency of essential oils of some plants from the Kenyan coast against Anopheles gambiae. Acta Trop., Malaria Research in Africa - Multilateral Initiative on Malaria 95(3) :210-218.
[24]. Guillaumot L (2009). Mosquitoes and dengue fever. Institut Pasteur of new Caledonia. [online], http://www.institutpasteur.nc/spip.php?article160#generalites,consulted on 03/08/2020.
[25]. Keswani RK, Bellare JR .(2006). A Review of Mosquito Attraction Studies: Important Parameters and Techniques. Research Journal of Parasitology 1(1):31-41.
[26]. [20] McBride, C.S. (2016). Genes and Odors Underlying the Recent Evolution of Mosquito Preference for Humans. Current Biology 1 (26) : 41-46.
[27]. Pellegrino M, Steinbach N, Stensmyr MC, Hansson BS, Vosshall LB, (2011). A natural polymorphism alters odour and DEET sensitivity in an insect odorant receptor. Nature 478(7370) :511-514.

Évaluation du potentiel antifongique et antiaflatoxinogène des huiles essentielles de *Lippia multiflora* et d'O*cimum gratissimum* seules et en combinaison

Ignace Sawadogo [1,2], Adama Paré [1,2], Donatien Kaboré[2], Didier Montet [3], Noël Durand [3], Jalloul Bouajila [4], Roger Honorat Charles Nebié [2] & Henri Nestor Bassolé[1]

[1] UFR-SVT, Université Joseph Ki-Zerbo, Ouagadougou 03 BP 7021, Burkina Faso;
[2] Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies, Ouagadougou 03 BP 7047, Burkina Fasofr (D.K.); (R.H.C.N.)
[3] UMR 95 QualiSud, Université de Montpellier, CIRAD, Montpellier SupAgro, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Université de la Réunion, CEDEX 5, 34095 Montpellier, France; Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 31062 Toulouse, France
3 *neroch@hotmail.com*

Resumé : La recherche de solutions à la contamination des aliments par l'aflatoxine est devenue une préoccupation en raison de ses effets nocifs[1]. L'étude visait à évaluer les propriétés antifongiques et antiaflatoxigènes des huiles essentielles (HEs) de *Lippia multiflora*, *Ocimum gratissimum* et leur combinaison. La sensibilité aux antifongiques et l'efficacité des combinaisons ont été évaluées respectivement par les méthodes de microdilution sur gélose et de damier [2,3]. Les composants chimiques ont été identifiés et quantifiés par GC/FID et GC/MS respectivement. Les aflatoxines ont été séparées et identifiées par CLHP puis quantifiées par spectrofluorescence. L'huile d'*O. gratissimum* a présenté les activités inhibitrices et fongicides les plus élevées contre *Aspergillus flavus* et *Aspergillus parasiticus.* La combinaison des deux HEs a montré un effet synergique contre les deux souches. La production d'aflatoxines a été entièrement inhibée par l'HE *d'O. gratissimum* à 0,5 µL/mL. L'huile essentielle de *L. multiflora* a totalement inhibé les aflatoxines à 0,75 µL/mL. La combinaison des deux HEs a complètement inhibé la production des quatre aflatoxines. La combinaison de l'HE d'*Ocimum gratissimum* avec celle de *Lippia multiflora* a donné un résultat prometteur pour contrôler les champignons producteurs d'aflatoxines et leur production de mycotoxines.
Mots clés: *Aspergillus parasiticus, Aspergillus flavus,Huile essentielle, Activité antifongique, Activité antiaflatoxinogène*

Assessment of Antifungal and Antiaflatoxinogenic Potential of *Lippia multiflora* and *Ocimum gratissimum* Essential Oils Alone and in Combination

Abstract: The search for solutions to food contamination by aflatoxin became a preoccupation in several countries because of its harmful effects[1]. The study aimed to investigate the antifungal and antiaflatoxigenic properties of the essential oils (EOs) from *Lippia multiflora*, *Ocimum gratissimum*, and their combination. Antifungal susceptibility and their combination efficacy were assessed using agar microdilution and checkerboard methods, respectively[2,3]. The chemical components of EOs were identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detector (GC-MS and GC-FID), respectively. Aflatoxins were separated and identified by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and then quantified by spectrofluorescence.
O. gratissimum oil exhibited the highest inhibitory and fungicidal activities against *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus.* The combination of the two EOs exhibited a synergistic effect against both strains. The production of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 was entirely inhibited by the EO of *O. gratissimum* at 0.5µL/mL while *L. multiflora* EO totally inhibited aflatoxins B1 and G2 at 0.5µL/mL and aflatoxins B2 and G1 at 0.75 µL/mL.
The combination of *L. multiflora* and *O. gratissimum* completely inhibited the four aflatoxins production. Combining the *O. gratissimum* EO with that of *Lippia multiflora* gave a promising result for controlling molds and producing aflatoxins.
Keywords: *Aspergillus parasiticus, Aspergillus flavus*, Essential oil, Antifungal activity, Antiaflatoxinogenic activity

Introduction

Les mycotoxines sont produites par diverses moisissures appartenant principalement aux genres Alternaria, Aspergillus, Fusarium et Penicillium (Khaneghah et al., 2019). La contamination des aliments par des champignons producteurs de mycotoxines dépend de facteurs environnementaux et physiques tels que la température, l'humidité, l'humidité relative et les blessures mécaniques (Haque et al., 2020). Les mycotoxines peuvent contaminer les aliments à toutes les étapes de leur production. Les aflatoxines, les ochratoxines, les trichothécènes, les zéaralénones, les fumonisines, les toxines tremorgéniques et les alcaloïdes de l'ergot sont les mycotoxines les plus critiques trouvées dans les

aliments et les aliments pour animaux (Alshannaq et Yu 2017). Les mycotoxines ont un effet néfaste à faible dose et peuvent provoquer divers types de cancers, des maladies hépatiques, des syndromes hémorragiques et des troubles immunitaires et neurologiques (Barac, 2019). Il est donc essentiel de développer d'autres méthodes pour prévenir la contamination des aliments par ces composés toxiques et limiter leurs effets nocifs. La diversité moléculaire des huiles essentielles leur confère des rôles et des propriétés biologiques différents et des usages moins nocifs. Plusieurs auteurs ont rapporté les activités antifongiques des huiles essentielles et de leurs composants (Mutlu-Ingok et al., 2020). Récemment Lasram et al. (2019) et Sawadogo et al. (2022) ont rapporté des propriétés antifongiques et antiaflatoxinogènes in vitro des huiles essentielles des espèces du genre Cymbopogon contre *Aspergillus flavus* et *Aspergillus parasiticus*. Le dernier auteur a également montré que la combinaison par paire des huiles essentielles pouvait améliorer leurs activités antifongiques et antiaflatoxinogènes. La présente étude a été conçue pour évaluer l'activité antifongique et antiaflatoxinogène in vitro des huiles essentielles de *Lippia multiflora et d'Ocimum gratissimum* et de leurs combinaisons.

I. Matériel et méthodes

Matériel végétal. Les feuilles fraîches *d'Ocimum gratissimum* L. et les sommités fructifères de *Lippia multiflora* Moldenke ont été récoltées dans la province de Kadiogo au Burkina Faso. Des échantillons de bons ont été identifiés à l'herbier du Centre de la Biodiversité (Université Joseph KI-ZERBO, Ouagadougou) et déposés sous les numéros 17951 et 17953 pour *L. multiflora et O. gratissimum*, respectivement.

Extraction d'huiles essentielles. Les feuilles *d'O. gratissimum* et les sommités fructifères fraîches de L. multiflora ont été coupées en petits morceaux. Ensuite, 400 g de chaque plante ont été extraits par hydrodistillation à l'aide de l'appareil de Clevenger pendant 3 h. Les traces d'eau ont été éliminées avec du sulfate de sodium anhydre (Sigma Aldrich, USA). Les HEs ont été conservées à 4°C dans un flacon ambré pour les protéger de la lumière jusqu'à leur utilisation. Le rendement a été calculé en fonction du poids frais de la plante.

Matériel fongique. Les espèces fongiques utilisées étaient *Aspergillus flavus* (numéro d'accès GenBank OL907105) et *Aspergillus parasiticus* (numéro d'accès GenBank OL907106). Les deux espèces fongiques ont été maintenues sur Potato Dextrose Agar (PDA) à 25 ± 2°C et sous-cultivées dans un bouillon PDA une semaine avant les expériences.

Détermination de la concentration minimale inhibitrice et de la concentration minimale fongicide. La méthode de microdilution en bouillon, conformément aux directives standard M38-A2 approuvées par le Clinical Laboratory Standards Institute (CLSI) suggérées pour les moisissures, a été effectuée pour déterminer la concentration minimale inhibitrice (MIC)14. De légères modifications ont été apportées. La CMI a été enregistrée comme la concentration la plus faible de l'HE à laquelle le micro-organisme testé n'a pas démontré de croissance visible dans le bouillon. 100 µL des puits sans croissance de champignon visible ont été sous-cultivés sur de la gélose au dextrose de pomme de terre dans des boîtes de Pétri pour déterminer la concentration fongicide minimale (MFC) d'EO. La plus faible concentration d'huile à laquelle aucune reprise de la croissance fongique ne se produit a été considérée comme la MFC. Les expériences ont été réalisées en 3 répétitions.

Extraction d'aflatoxine.

La méthode de dilution sur gélose a été utilisée pour évaluer l'inhibition de la production d'aflatoxines B1, B2, G1 et G2 par *Aspergillus parasiticus*. Les concentrations d'huiles essentielles, seules ou en combinaison, allant de 3000 à 50 ppm, ont été préparées dans de la gélose à l'extrait de levure et au saccharose. Chaque boîte de Pétri a été inoculée avec une suspension de cinq microlitres contenant 106 spores/mL *d'Aspergillus parasiticus*. Après 7 jours de croissance à 25°C, le milieu colonisé par le mycélium a été coupé diamétralement en deux. Une moitié a été recueillie dans un pot stérile, pesée puis broyée. Ensuite, 50 ml de solvant constitué de méthanol/acide formique (25/1) ont été ajoutés et le mélange a été passé aux ultrasons pendant 20 minutes. Après centrifugation à 12 000 tr/min pendant 20 min, 500 µL du surnageant ont été amenés à évaporation sous azote à 40°C pendant 45 min. Le résidu d'évaporation a été repris dans 2 mL de la phase mobile composée de 550 mL d'eau distillée, 450 mL de méthanol, 119 mg de bromure de potassium et 350 µL d'acide nitrique 4M. Les échantillons ont été passés pendant 10 min dans un bain à ultrasons puis filtrés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre PTFE 0,45 dans un flacon ambré de 2 ml. Les résultats ont été comparés aux boîtes témoins ne contenant

que la souche fongique et subissant les mêmes conditions d'extraction. Les échantillons témoins, ainsi que les plaques contenant les différentes concentrations, ont été répliqués trois fois.

II. Résultats

Activité antifongique de l'huile essentielle seule.

Les deux huiles essentielles de *L. multiflora* et *O. gratissimum* se sont révélées antifongiques contre flavus et A. parasiticus. Les valeurs de CMI de l'OE de L. multiflora étaient respectivement de 2 750 et 2 500 ppm pour A. flavus et A. parasiticus. O. gratissimum EO présentait des valeurs de CMI de 1 250 ppm pour A. flavus et A. parasiticus. L'OE de L. multiflora avait des valeurs MFC de 3 930 et 3 730 ppm pour A. flavus et A. parasiticus, respectivement. Les valeurs de MFC de l'huile essentielle d'O. gratissimum étaient respectivement de 1 250 et 1 770 ppm pour A. flavus et A. parasiticus (Tableau 1)

	MIC (µL/mL)		**MFC (µL/mL)**	
EOs	*A. flavus*	*A. parasiticus*	*A. flavus*	*A. parasiticus*
Lippia multiflora	2,750 ± 90[b]	2,500 ± 180 [b]	3,930 ± 210 [b]	3,730 ± 150 [b]
Ocimum gratissimum	1,250 ± 50[a]	1,250 ± 130 [a]	1,250 ± 110 [a]	1,770 ± 150 [a]

Table 1: Minimum Inhibitory Concentrations and Minimum Fungicidal Concentrations of Essential Oils of *Lippia multiflora* and *Ocimum gratissimum.* Values are means (n = 3) ± SD. Letters a to b are comparison indices. According to ANOVA multiple comparison test, the means followed by the same letter in the same columns are not significantly different according to s ($p < 0.05$).

Activité antifongique des associations d'huiles essentielles.

La combinaison des huiles essentielles de *L. multiflora* et *O. gratissimum* a présenté des effets synergiques contre les deux souches avec des indices FIC de 0,38 et 0,27 pour A. flavus et A. parasiticus, respectivement (tableau 2). La CMI des huiles essentielles en combinaison était de 5 à 20 fois inférieure à celle de l'huile essentielle seule.

		FIC value		Interaction	
Combinations of EOs	**MIC in combination (ppm)**	***A. flavus***	***A. parasiticus***	***A. flavus***	***A. parasiticus***
L. multiflora/ O.gratissimum	130/250	0.38	0.27	synergistic	synergistic

Table 2: Effect of Essential Oils combinations on *A. flavus* and *A. parasiticus*

Activité antiaflatoxigène des associations de paires d'huiles essentielles.

La combinaison des huiles essentielles de *L. multiflora* et *O. gratissimum* a inhibé la synthèse des aflatoxines B1, B2, G1 et G2 aux concentrations de 0,02 et 0,15 µL/mL, respectivement (tableau 3).

Combinations of EOs	**MIC in combinaison**	**AFB1**	**AFB2**	**AFG1**	**AFG2**
	0	1,626.5 ± 13.9	30.1 ± 3.0	890.2 ± 11.7	32.6 ± 2.2
L. multiflora/O. gratissimum	20/150	0,0	0,0	0,0	0,0

Table 3 Effect of essential oil combinations on the production of aflatoxin B1, B2, G1, and G2 (µg/kg). Values are mean (n = 3) ± SD

III. Discussion

Activité antifongique des huiles essentielles testées seules sur *Aspergillus flavus et Aspergillus parasiticus.*

Les HEs de *L. multiflora* et *O. gratissimum* ont montré une capacité significative à réduire la viabilité mycélienne des deux souches. Cependant, l'HE *d'O. gratissimum* a montré une activité antifongique plus élevée contre *A. flavus et A. parasiticus que* l'HE de *L. multiflora*. Les effets antifongiques des deux HEs avaient déjà été rapportés. Il a été rapporté que lorsque les semences de maïs et de sorgho étaient enrobées d'HE de *L. Multiflora*, un effet fongistatique contre *A. flavus* était observé. *L. multiflora* EO a

également démontré une activité antifongique élevée contre A. flavus avec 1,66 et 2,08 µL/mL comme valeurs MIC et MFC, respectivement. D'autres espèces de Lippia, telles que *L. alba et L. turbinate* ont montré des activités antifongiques contre A. flavus. L'HE d'O. gratissimum a montré une activité fongistatique significative contre A. flavus, A. tamari, Fusarium poae, F. verticillioides, Penicillium citrinum et P. griseofulvum au Bénin avec une CMI allant de 800 à 1000 mg/L. Dans une autre étude au Bénin, des valeurs de CMI et CMF de 7500 et 8000 ppm ont été rapportées contre A. flavus et A. parasiticus, respectivement. L'HE d'O. gratissimum a affiché une activité significativement plus élevée que celle de L. multiflora. La présence de thymol pourrait expliquer cela, considéré comme le composé antimicrobien le plus actif, par rapport à l'activité du β-caryophyllène et du p-cymène trouvés dans L. multiflora . Selon Ultee et al.40, des composés comme le thymol et le carvacrol qui possèdent dans leurs structures un système d'électrons délocalisés et un groupe hydroxyle présentent une activité antimicrobienne plus élevée que les autres constituants de l'huile. Lira et al. ont rapporté que le p-cymène, l'un des principaux composants de l'HE de L. multiflora, ne possédait pas d'activité antifongique contre *Aspergillus niger* (CMI : >300 000 ppm). Bien que l'activité antifongique d'une HE soit principalement attribuée à ses composés majoritaires, l'effet synergique et antagoniste d'un composé en pourcentage mineur dans le mélange doit être pris en compte.

Activité antiaflatoxinogène des huiles essentielles testées seules ou en association.

L'inhibition totale de la production d'aflatoxines a été observée à 750 ppm et 500 ppm pour les HEs de *L. multiflora et O. gratissimum*, respectivement. La production d'AF a été inhibée à des concentrations inférieures à la CMI et à la MFC des HEs. Ferreira et al. ont également observé des propriétés antiaflatoxinogènes à des concentrations inférieures à la concentration du fongicide. Quelques études ont été menées sur l'activité antiaflatoxinogène des deux HEs et de leur association. Prakash et al. ont montré que l'HE *d'O. gratissimum* pouvait stopper complètement la synthèse d'aflatoxine B1 par *A. flavus* isolé de *Piper nigrum et Myristica fragrans* à 600 ppm et 500 ppm, respectivement. Huiles essentielles d'autres espèces d'Ocimum, telles *que l'Ocimum. basilicum et Ocimum sanctum* ont inhibé la synthèse de l'aflatoxine B1 et G1. L'HE de *Lippia alba* a inhibé la production d'AFB1 à 2000 ppm . L'HE de *Lippia rugosa* a également eu un effet inhibiteur important sur la production d'aflatoxine B1 à des concentrations allant de 200 à 1000 mg/L. L'absence de production d'AF n'était pas entièrement liée à la réduction de la croissance fongique, mais peut être associée à la capacité des HE à inhiber le catabolisme des glucides dans les moisissures. Cela pourrait également être lié à l'inhibition des étapes ternaires de la biosynthèse de l'aflatoxine impliquant la peroxydation des lipides. La découverte intéressante de l'étude actuelle est la meilleure efficacité de la combinaison de *L. multiflora et O. gratissimum* que chacun seul. Un résultat similaire a été rapporté pour la combinaison d'HE de *C. camphora et d'A. galanga qui* a complètement inhibé la production d'aflatoxine B1 à 250 ppm, alors que l'huile essentielle individuelle de *C. camphora* et d'*A. galanga* a inhibé la production d'aflatoxine B1 à 750 et 500 ppm respectivement.

Conclusion

La présente recherche met en évidence les effets antifongiques potentiels des HEs de O. *gratissimum et L. multiflora* seules et en combinaison contre *Aspergillus flavus et Aspergillus*. Sur la base des CMI, l'HE de O. gratissimum a montré la meilleure activité contre les deux souches. Les analyses ont montré que les deux combinaisons d'HE présentaient des effets synergiques. Ces deux HEs inhibent également la synthèse des aflatoxines B1, B2, G1 et G2 avec des faibles concentrations. Les huiles essentielles de *L. multiflora et O. gratissimum*, ainsi que leur association, pourraient constituer une alternative intéressante dans la lutte contre *A. flavus et A. parasiticus* et la synthèse des aflatoxines. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer la toxicité des huiles essentielles et la qualité sensorielle des denrées alimentaires traitées avant leur utilisation comme alternative aux fongicides de synthèse.

Références

1. Syamilah, N., Nurul Afifah, S., Effarizah, M.E. and *Norlia, M. Mycotoxins and mycotoxigenic fungi in spices and mixed spices : a review. *Food Res.* **6**, 30–46 (2022).
2. Pfliegler, W. P., Pócsi, I., Győri, Z. & Pusztahelyi, T. The Aspergilli and Their Mycotoxins: Metabolic Interactions With Plants and the Soil Biota. *Front. Microbiol.* **10**, (2020).

3. USDA. Grain Fungal Diseases and Mycotoxin. *Washington, DC United States Grain Insp. Packers Stock. Adm.* 9 (2016).
4. Zain, M. E. Impact of mycotoxins on humans and animals. *J. Saudi Chem. Soc.* **15**, 129–144 (2011).
5. Zaremba, L. S. & Smoleński, W. H. Optimal portfolio choice under a liability constraint. *Ann. Oper. Res.* **97**, 131–141 (2000).
6. Ji, C., Fan, Y. & Zhao, L. Review on biological degradation of mycotoxins. *Anim. Nutr.* **2**, 127–133 (2016).
7. Shephard, G. S. Impact of mycotoxins on human health in developing countries. *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **25**, 146–151 (2008).
8. Liew, W. P. P. & Mohd-Redzwan, S. Mycotoxin: Its impact on gut health and microbiota. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* **8**, (2018).
9. Sadiq, F. A. *et al.* Lactic Acid Bacteria as Antifungal and Anti-Mycotoxigenic Agents: A Comprehensive Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **18**, 1403–1436 (2019).
10. Aktar, W., Sengupta, D. & Chowdhury, A. Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. *Interdiscip. Toxicol.* **2**, 1–12 (2009).
11. Parry, M. Food and energy security: Exploring the challenges of attaining secure and sustainable supplies of food and energy. *Food Energy Secur.* **1**, 1–2 (2012).
12. Saad, N. Y., Muller, D. & Lobstein, A. Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. *Flavour Fragr. J.* **28**, 269–279 (2013).
13. Chizzola, R., Billiani, F., Singer, S. & Novak, J. Diversity of essential oils and the respective hydrolates obtained from three *Pinus cembra* populations in the austrian alps. *Appl. Sci.* **11**, (2021).
14. CLSI. Reference Method for Broth Dilution antifungal susceptibility testing for filamentous fungi; Approved standard-second edition. *CSLI Doc. M38-A2.Wayne, PA Clin. Lab. Stand. Inst.* **28**, 13 (2008).
15. Mahlo, S. M., McGaw, L. J. & Eloff, J. N. Antifungal activity and cytotoxicity of isolated compounds from leaves of *Breonadia salicina*. *J. Ethnopharmacol.* **148**, 909–913 (2013).
16. Mulyaningsih, S., Sporer, F., Zimmermann, S., Reichling, J. & Wink, M. Synergistic properties of the terpenoids aromadendrene and 1,8-cineole from the essential oil of *Eucalyptus globulus* against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant pathogens. *Phytomedicine* **17**, 1061–1066 (2010).
17. Chelaghema A, Durand N, Servent A, Mamouni M, Poucheret P, Schorr-Galindo S, Fontana A, S. C. Antifungal and antimycotoxic activities of 3 essential oils against three mycotoxinogenic fungi. *Arch Microbiol* **204**, 504 (2022).
18. Larissa Yacine Ware, No€el Durand, Phillipe Augustin Nikiema, P. A. & Angelique Fontana, Didier Montet, N. B. Occurrence of mycotoxins in commercial infant formulas locally produced in Ouagadougou (Burkina Faso).*Food Control* **73**, 518–523 (2017).
19. Soro, L. C. *et al.* Chemical composition of leaf essential oils of *Lippia multiflora* mold. grown in savannah and forest areas in the Ivory Coast. *J. Essent. Oil-Bearing Plants* **18**, 154–160 (2015).
20. Samba, N. *et al.* Chemical composition and antibacterial activity of *Lippia multiflora* moldenke essential oil from different regions of Angola. *Molecules* **26**, (2021).
21. Matasyoh, L. G. *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Ocimum gratissimum* L. growing in Eastern Kenya. *African J. Biotechnol.* **6**, 760–765 (2007).
22. Mith, H. *et al.* Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oils of *Ocimum basilicum*, *Ocimum canum*, and *Ocimum gratissimum* in Function of Harvesting Time. *J. Essent. Oil-Bearing Plants* **19**, 1413–1425 (2016).
23. Almas, I., Innocent, E., Machumi, F. & Kisinza, W. Effect of Geographical location on yield and chemical composition of essential oils from three Eucalyptus species growing in Tanzania. *Asian J. Tradit. Med.* **14**, 1–12 (2019).
24. Juliani, H. R. *et al.* Chemical diversity of *Lippia multiflora* essential oils from West Africa. *J. Essent. Oil Res.* **20**, 49–55 (2008).
25. Bassolé, I. H. N. *et al.* Composition and Antimicrobial Activities of *Lippia multiflora* Moldenke, *Mentha x piperita* L. and *Ocimum basilicum* L. essential oils and their major monoterpene alcohols alone and in combination. *Molecules* **15**, 7825–7839 (2010).
26. Melo, R. S. *et al.* Chemical composition and antimicrobial effectiveness of *Ocimum gratissimum* l. essential oil against multidrug-resistant isolates of staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Molecules* **24**, (2019).
27. Gomes, A. F. *et al.* Seasonal variation in the chemical composition of two chemotypes of *Lippia alba*. *Food Chem.* **273**, 186–193 (2019).
28. Viljoen, A. M., Subramoney, S., Vuuren, S. F. V., Başer, K. H. C. & Demirci, B. The composition, geographical variation, and antimicrobial activity of *Lippia javanica* (Verbenaceae) leaf essential oils. *J. Ethnopharmacol.* **96**, 271–277 (2005).
29. Almeida, M. C. *et al.* Genetic diversity and chemical variability of Lippia spp. (Verbenaceae). *BMC Res.*

Notes **11**, 1–14 (2018).
30. Tran, T. H. *et al.* Optimization of microwave-assisted extraction of essential oil from Vietnamese basil (*Ocimum basilicum* L.) using response surface methodology. *Processes* **6**, 1–12 (2018).
31. Mohamed, C., Amoin, N. E., Etienne, T. V. & Yannick, K. N. Use of bioactive chitosan and *Lippia multiflora* essential oil as coatings for maize and sorghum seeds protection. *EurAsian J. Biosci.* **14**, 27–34 (2020).
32. Goly, C. *et al.* Antifungal activities of the essential oil extracted from the tea of savanna (*Lippia multiflora*) in Côte d ' Ivoire. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **9**, 24–34 (2015).
33. Girardi, N. S., García, D., Passone, M. A., Nesci, A. & Etcheverry, M. Microencapsulation of *Lippia turbinata* essential oil and its impact on peanut seed quality preservation. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **116**, 227–233 (2017).
34. Pandey, A. K., Sonker, N. & Singh, P. Efficacy of Some Essential Oils Against *Aspergillus flavu*s with Special Reference to *Lippia alba* Oil an Inhibitor of Fungal Proliferation and Aflatoxin B1 Production in Green Gram Seeds during Storage. *J. Food Sci.* **81**, M928–M934 (2016).
35. Philippe, S., Guy, A., Paulin, A. & Issaka, Y. Chemical Composition and Antifungal activity of Essential oil of Fresh leaves of *Ocimum gratissimum* from Benin against six Mycotoxigenic Fungi isolated from traditional cheese wagashi. *Int. Res. J. Bol. Sci.* **1**, 22–27 (2012).
36. Adjou, E. S., Kouton, S., Dahouenon-Ahoussi, E., Soumanou, M. M. & Sohounhloue, D. C. K. Effect of essential oil from fresh leaves of *Ocimum gratissimum* L. on mycoflora during storage of peanuts in Benin. *Mycotoxin Res.* **29**, 29–38 (2013).
37. Cakir, A., Kordali, S., Zengin, H., Izumi, S. & Hirata, T. Composition and antifungal activity of essential oils isolated from *Hypericum hyssopifolium* and *Hypericum heterophyllum*. 62–68 (2004) doi:10.1002/ffj.1279.
38. López-Malo, A., Alzamora, S. M. & Palou, E. Aspergillus flavus growth in the presence of chemical preservatives and naturally occurring antimicrobial compounds. *Int. J. Food Microbiol.* **99**, 119–128 (2005).
39. Ben Arfa, A., Combes, S., Preziosi-Belloy, L., Gontard, N. & Chalier, P. Antimicrobial activity of carvacrol related to its chemical structure. *Lett. Appl. Microbiol.* **43**, 149–154 (2006).
40. Ultee, A., Bennik, M. H. J. & Moezelaar, R. The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen Bacillus cereus. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 1561–1568 (2002).
41. De Lira Mota, K. S., De Oliveira Pereira, F., De Oliveira, W. A., Lima, I. O. & De Oliveira Lima, E. Antifungal activity of *thymus vulgaris* l. essential oil and its constituent phytochemicals against *Rhizopus oryzae:* Interaction with ergosterol. *Molecules* **17**, 14418–14433 (2012).
42. Matan, N., Matan, N. & Ketsa, S. Enhanced inhibition of *Aspergillus nige*r on sedge (*Lepironia articulata*) treated with heat-cured lime oil. *J. Appl. Microbiol.* **115**, 376–381 (2013).
43. Hassan, H. A., Genaidy, M. M., Kamel, M. S. & Abdelwahab, S. F. Synergistic antifungal activity of mixtures of clove, cumin and caraway essential oils and their major active components. *J. Herb. Med.* **24**, 100399 (2020).
44. Guerra, I. C. D. *et al.* Coatings comprising chitosan and *Mentha piperita* L. or *Mentha×villosa* Huds essential oils to prevent common postharvest mold infections and maintain the quality of cherry tomato fruit. *Int. J. Food Microbiol.* **214**, 168–178 (2015).
45. Toba Samuel Anjorin, E. A. S. and H. A. M. Control of Toxigenic Fungi and Mycotoxins with Phytochemicals: Potentials and Challenges. (ed. IntechOpen) 181–202 (2013).
46. Nikkhah, M., Hashemi, M., Najafi, M. B. H. & Farhoosh, R. Synergistic effects of some essential oils against fungal spoilage on pear fruit. *Int. J. Food Microbiol.* **27**, 285–294 (2017).
47. Nguefack, J. *et al.* Synergistic action between fractions of essential oils from *Cymbopogon citratus, Ocimum gratissimum,* and *Thymus vulgari*s against Penicillium expansum. *Food Control* **23**, 377–383 (2012).
48. Ferreira, F. D. *et al.* Inhibitory effect of the essential oil of *Curcuma longa* L. and curcumin on aflatoxin production by *Aspergillus flavus* Link. *Food Chem.* **136**, 789–793 (2013).
49. Prakash, B. *et al.* Efficacy of chemically characterized *Ocimum gratissimum* L. essential oil as an antioxidant and a safe plant-based antimicrobial against fungal and aflatoxin B1 contamination of spices. *Food Res. Int.* **44**, 385–390 (2011).

Flavonoïdes glycosylés isolés des feuilles de *Milicia regia*

Viviane Kurouindé NEMLIN[1], Philomène Akoua YAO-KOUASSI[1,2], Mathias Kouamé ASSI[I], Jean-Michel Kouamé KOFFI[1], Gustav KOMLAGA[3]

[1] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, 22 BP 582 Abidjan 22, Université Félix-Houphouët Boigny d'Abidjan-Cocody, Côte d'Ivoire*
[2] *Université de San Pedro, BP V1800 San Pedro, Côte d'Ivoire.*
[3]*Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi, Ghana*
[*] *Corresponding author: E-mail: kouassiap@yahoo.fr ; Contact N°: 002250757105617*

Résumé : *Milicia Regia* (A. Chev.) C.C. Berg (Moraceae), plus connue sous le nom d'Iroko, est une plante de la famille des Moraceae. Elle est traditionnellement utilisée dans le traitement de la syphilis, des brûlures, des plaies, des dermatoses, des mycoses. L'objectif général est d'étudier chimiquement les feuilles de *Milicia Regia*. Un screening phytochimique a été réalisé sur la fraction acétate d'éthyle et a permis de déceler la présence de plusieurs composés. Deux molécules ont été isolées par chromatographie sur colonne ouverte et leurs structures ont été élucidées à l'aide de la spectroscopie RMN-1D et -2D. Deux flavonoïdes : la quercétine-3-*O*-ß-D-galactopyranoside et le kaempférol-3-*O*-α-L-arabinopyranoside ont été identifiés. Les activités biologiques de ces composés sont envisagées, afin de confirmer les propriétés attribuées à cette plante.
Mots clés : *Milicia regia*, screening phytochimique, flavonoïdes

Glycosylated flavonoids isolated from the leaves of *Milicia Regia*

Abstract: *Milicia Regia* (A. Chev.) C.C. Berg (Moraceae), known as Iroko, belong to the Moraceae family. It is traditional used in the treatment of syphilis, burns, wounds, dermatosis, mycosis. The objective of this study is the chemical evaluation of the leaves of *Milicia Regia*. Phytochemical screening was carried out on the ethyl acetate fraction and allowed to detect the presence of several compounds. Two molecules were isolated by column chromatography and their structures were elucidated by 1D and 2D- NMR spectroscopy. Two flavonoids: quercetin-3-*O*-ß-D-galactopyranoside and kaempferol-3-*O*-α-L-arabinopyranoside have been identified. Biological activities of these compounds are provided, in order to confirm the properties of this plant.
Keywords: *Milicia regia*, phytochemical screening, flavonoids.

1. INTRODUCTION

Le genre *Milicia*, commercialement appelé IROKO est originaire d'Afrique tropicale subsaharienne. Il appartient à la famille des Moraceae et est constitué de deux espèces : *Milicia excelsa* et *Milicia regia* [1, 2, 3]. Ces plantes sont très utilisées en médecine traditionnelle dans le traitement de nombreuses pathologies [4], telles que de la syphilis, des brûlures, des plaies, des dermatoses, des mycoses, le traitement de la toux, de la fièvre, des maux de dos et de dents, des douleurs abdominales, des œdèmes, des maladies sexuellement transmissibles, des hépatites et de la stérilité féminine [5,6].

Certaines investigations phytochimiques du genre Milicia, ont permis d'identifier et d'isoler divers métabolismes secondaires tels que les tanins, les flavonoïdes, les tanins et les alcaloïdes [7].

***Milicia regia* A. Chev est un grand arbre dioïque d'environ 35 à 45 m [8]. C'est une importante plante médicinale et commerciale en Afrique occidentale tropicale [9]. Des études chimiques ont été réalisées sur l'écorce de tige [10] et de racine. Concernant les feuilles** de *Milicia regia*, **aucune connaissance chimie n'a été rapportée malgré son utilisation en médecine traditionnelle.** Le présent travail porte sur l'extraction, la purification et l'identification structurale des molécules isolées des feuilles de cette plante, afin de renforcer sa connaissance phytochimique.

2. Matériel et méthodes

Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de feuilles de *Milicia regia.* La plante a été récoltée à Elibout (Sikensi) en août 2019 et ensuite identifiée à l'Herbier du Centre National de Floristique (CNF) de l'Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY Abidjan-Cocody (Côte d'Ivoire). Après nettoyage puis séchage, pendant une semaine, les feuilles ont été pulvérisées à l'aide d'un Blender pour donner de fines poudres.

Méthode expérimentale

La chromatographie sur colonne en phase normale sur gel de silice (0.063-0.200mm, Merck), la chromatographie en phase inverse sur gel **silice RP 18 et** la chromatographie sur gel a Sephadex LH-20 (25-100 mm, Sigma) ont été realisées. Les analyses par chromatographie sur couche mince ont été effectuées sur des plaques en aluminium (Silicagel 60 F254, Merck) en utilisant différents systèmes de solvants. Ces plaques ont été observées sous UV (254 nm et 366nm), ensuite révélées avec de la vanilline sulfurique.
Les plaques CCM préparatives avec gel de silice 60 F254 (Merck) ont été utilisées. Les expériences RMN 1D et 2D ont été réalisées dans le MeOH-d4 sur des instruments Avance 3 DRX 500 Brüker.

Extraction et isolement
Les feuilles pulvérisées de *M. regia* (2 kg) **ont été extraites par macération exhaustive, avec 8 L du mélange méthanol / H_2O (80/20) pendant 48 heures. L'extrait hydrométhanolique obtenu a été dissous dans 200 ml d'H_2O distillée, puis affranchi successivement avec l'hexane, le DCM et de l'acétate d'éthyle (3×200 ml).** La fraction d'acétate d'éthyle a été séchée à l'étuve 40°C pour obtenir 10,12 g.
Après analyse des profils CCM, cette fraction a été séparée sur colonne ouverte à gel de silice phase normale, ensuite éluée avec un gradient DCM /EtOAc/MeOH pour donner 14 fractions (AE-1 à AE-14).
La fraction AE-4 (0,3441 g) a été soumise à une chromatographie sur colonne a silice inverse RP 18, éluée par le système **H_2O / MeOH (80/20 ; 50 /50 ; 0/100) pour donner 10 fractions (F1- F10). La fraction F8 (80mg) a été purifiée sur colonne Sephadex LH-20 et éluée par le système de solvant DCM/MeOH (2/1) et à conduit au composé** 1 **(12,2 mg)**. **La fraction AE-14 (0,064 g) a été soumise à une chromatographie sur colonne Sephadex LH-20, éluée par le système de solvant DCM/MeOH (2/1) pour donner 7 fractions (F1 à F7). La fraction F4 (2,4 mg) à conduit au composé** 2**.**

3. Resultats et discussion

3.1. Caractérisation des molécules isolées

Les structures des composés 1 **[11, 12] et composé** 2 **[13] ont été établies à l'aide la spectroscopie RMN 1D et 2D. Les données spectrales ont été comparées avec celles de la littérature comme étant référencié. Les deux molécules isolées ont pour squelette de base le flavonol [14].**

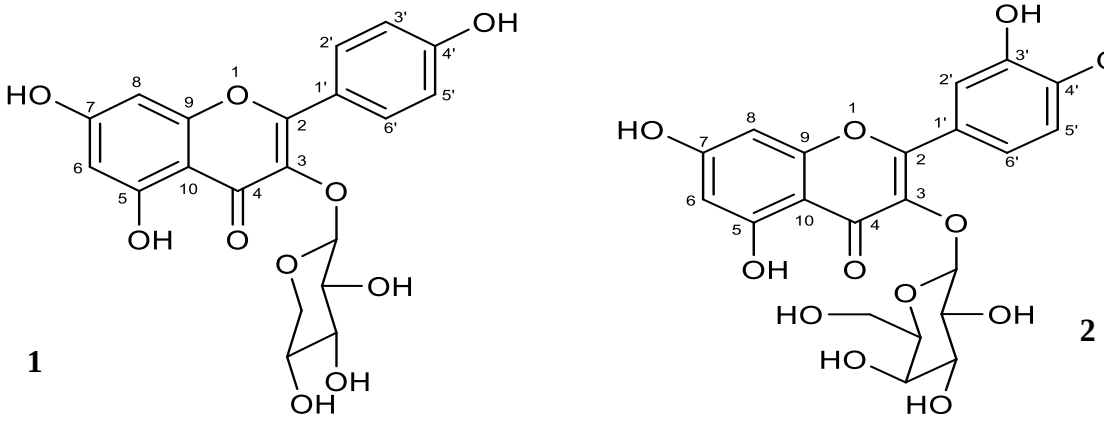


Figure1 : Composés isolées des feuilles de *M. regia*.

Figure 1 : Composés isolés des feuilles de *M. regia*
Le composé **1** a été isolé sous forme de cristaux jaune. Sur le spectre RMN ^{1}H, l'aglycone de kaempférol a été identifié par la présence des signaux aromatiques de deux protons équivalents à savoir H-3′/H-5′ à 6,91 ppm (J = 8,7 Hz) et H-2′/H-6′ à 8,08 ppm (J = 8,7 Hz) formant un système de spin AA'XX'. L'ampleur de leur constant de couplage révèle un couplage *ortho*, caractéristique du noyau benzénique (cycle B) des flavonoïdes monohydroxylés. Ces protons équivalents H-3′ + H-5′ et H-2′ + H-6′ corrèlent respectivement avec le carbone C-1′ à δ_C 121,2 et avec le carbone C-2 (δ_C 157,05). Enfin, ces quatre

protons corrèlent à leur tour avec le carbone C-4′ fortement déblindé à 160,2 ppm à cause de sa nature phénolique. Le cycle pyranique (cycle C) a été caractérisé par la présence d'un carbonyle C-4 repérable à δ_C 178,2 ppm, ainsi que le carbone quaternaire C-3 résonant à δ_C 134,2 ppm et ne possédant aucun proton à proximité permettant de le localiser via le spectre HMBC.

Sur le spectre HMBC, les corrélations entre les protons H-6 et H-8 du cycle A avec les carbones quaternaires C-7 phénolique et le C-10 (tableau 1) sont observées. Par ailleurs les corrélations respectivement établis entre les protons H-6 et H-8 et les carbones quaternaires C-5 et C-9 permettent de fermer le cycle A. L'ensemble de ces données, ainsi que la comparaison des déplacements chimiques des signaux observés avec ceux de la littérature confirment la structure du kaempférol.

Un doublet à faible constante de couplage à 6,23 ppm (J = 1,8 Hz) et un large singulet résonnant à 6,43 ppm sont observés. Ces deux protons sont couplés entre eux sur le spectre COSY et les faibles constantes de couplage traduisent une position *méta* des deux protons identifiés aux protons H-6 et H-8 du cycle A du noyau benzo-γ-pyrone. En HMBC, les protons H-6 et H-8 corrèlent tous deux avec les carbones quaternaires C-7 phénolique à δ_C 164,6 ppm fortement déblindé et C-10 à δ_C 104,3 ppm.

La zone des sucres sur le spectre RMN ^{1}H a montré le signal d'un doublet résonant à δ_H 5,14 attribuable à l'hydrogène anomérique. La valeur élevée de sa constante de couplage (J = 6,27 Hz) suggère une relation trans-diaxiale entre H-1" et H-2", ce qui est en accord avec une α-glycosylation. Le signal à δ_H 4,10 (J = 6 ,4 et 7,9 Hz) a été attribué à H-2". A partir du proton anomérique à 5,14 ppm, les six protons d'une arabinose sont identifiés à l'aide du spectre COSY.

Sur le spectre RMN ^{13}C, le déplacement de C-2 à 157,1 ppm confirme la glycosylation en position C-3. Le carbone anomérique situé à 102,9 ppm est en accord avec le déplacement attendu pour un anomère α -arabinose.

La mesure des constantes de couplage observées sur le spectre du proton et les valeurs des différents déplacements chimique δ_C (Tableau1) correspondent à celles d'un α-L- arabinopyranose [11, 12]**.**

Tout comme le kaempférol, le spectre de RMN ^{1}H laisse transparaître pour le composé **2** un doublet à 6,11 ppm (^{1}H, J = 2,0 Hz) couplé sur le spectre COSY à un doublet à 6,30 ppm (^{1}H, J = 2,0 Hz). Ces doublets sont attribuables aux protons H-6 et H-8 du cycle A.

Les autres carbones cycles A et C sont attribués comme pour le Kaempférol (tableau 1). La différence structurale entre le kaempférol et la quercétine se situe au niveau du cycle B. Contrairement au kaempférol le spectre de RMN ^{1}H présente un doublet à 6,76 ppm (1H, J = 8,5 Hz) couplé sur le spectre COSY à un doublet dédoublé à 7,48 ppm (^{1}H, J = 8,4-2,1Hz), couplé également à un doublet à 7,37 ppm (^{1}H, J = 2,1 Hz).

Dans l'expérience HMBC, le proton H-2′ corrèle avec les carbones C-2, C-3′, C-4′ et C-6′ et le proton H-5′ corrèle avec les carbones C-3′, C-4′, C-6′ et C-1′. Les protons H-2′ et H-5′ corrèlent tous deux avec les carbones C-3′ et C-4′ en HMBC. Seul le Carbonne C-4′ corrèlent avec le proton H-6′, ce qui permet d'attribuer sans difficultés les carbones C-3′ et C-4′.

Nos valeurs sont en accord avec celles trouvées pour la quercétine dans la littérature.

L'analyse du spectre COSY permet l'identification d'un β-D-galactopyranosyl à partir du proton anomérique H-1″ résonant à 5,07 ppm d (J = 7,7 Hz) (Tableau 1).

Ainsi, les structures complètes établies pour le composé **1** et le composé **2** sont respectivement le kaempférol 3-O-α-L-arabinopyranoside et quercétin 3-O-β-D-galactopyranoside qui, à notre connaissance et selon la littérature [11,12, 13] sont déjà connus, mais nouvellement isolés de *Milicia Regia*.

Les flavonoïdes sont connus principalement pour leur activité antioxydante. Ils inactivent et stabilisent les radicaux libres grâce à leur groupement hydroxyle (OH) substitué en position 3 du cycle C, fortement réactif [15]. Il est également connu que les flavonoïdes, notamment la quercétine, le kaempférol et leurs dérivés possèdent plusieurs propriétés : antioxydante, antibactérienne, antifongique, antitumoral, anti-inflammatoires etc [15, 16, 17, 18]. La présence de ces molécules dans la plante étudiée pourrait expliquer son utilisation en médecine traditionnelle.

Table 1 : déplacements chimiques RMN ^{1}H (500 MHz) et RMN ^{13}C (125 MHz) du composé **1** et composé **2** dans le MeOH d4

Composé	**1**		**2**	
	δc (ppm)	**δ_H, m, (*J* en Hz)**	**δc (ppm)**	**δ_H, m, (*J* en Hz)**
2	157,0	-	157,3	-
3	134,1	-	134,4	-
4	178,2	-	178,1	-
5	161,6	-	161,6	-
6	98,5	6,23 d (1,86)	98,5	6,11 d (2,02)
7	164,6	-	164,8	6,30 d (2,05)
8	93,3	6,43 d (1,81)	93,3	-
9	157,5	6,23 d (1,86)	157,0	-
10	104,2	6,43 d (1,81)	104,1	-
1′	121,1	-	121,5	-
2′	130,8	8,08 d (8,68)	114,6	6,76 d (8,56)
3′	114,8	6,91 d (8,77)	144,4	-
4′	160,2	-	148,5	-
5′	114,8	6,91 d (8,77)	116,3	7,74 d (2,15)
6′	130,9	8,08	121,4	7,48 dd (8,39 ;2,17)
	***α*-L-arabinopyranoside**		***β*-D-galactopyranoside**	
1″	102,1	5,14 d (6,27)	103,1	5,07 d (7,75)
2″	71,3	3,91 q (6,43 ; 8,10)	71,7	3 ,71 dd (7,98 ;9,64)
3″	72,6	3,65 m	73,7	3,67 dd (3,10 ;11,08)
4″	67,5	3,82 m	68,6	3,79 (d, 3,3)
5″	65,4	3,56 dm (12,4)	75,8	3,69 dd (6,32 ;11,07)
6″	-	-	60,5	3,63 dd (2,73 ;10,93) 3,71 dd (5,96 ;10,93)

4. Conclusion

Dans le but de contribuer à la valorisation des plantes médicinales de la flore ivoirienne, une étude chimique menée sur les feuilles de *M. regia* a été réalisée. Elle a montré que les feuilles de *Milicia regia* contiennent des familles de métabolites secondaires potentiellement bioactives. Cette investigation a conduit à l'isolement et à l'identification structurale de deux flavonoïdes isolés du sous-extrait de l'acétate d'éthyle dont le kaempférol 3-O-*α*-L-arabinopyranoside et la quercétin 3-O-*β*-D-galactopyranoside. Par ailleurs, ces molécules déjà connues de la littérature, sont isolées pour la première fois des feuilles de *M. regia*. Ces molécules étant connues pour leurs nombreuses propriétés pharmacologiques dans la littérature, leur présence dans *M. regia*, pourrait expliquer son utilisation en médecine traditionnelle.

Références bibliographiques

[1]. Bomisso. E. L., Koné D. et Aké S., (2006), caractérisation morphologique et physiologique des graines de 40 génotypes de Milicia spp. Issus du sud et du nord de la Côte d'Ivoire, *Agronomie Africaine* 18 (2) : 85-94.

[2]. Acquah B., Pentsil Sarah S., Appiah N., et al.,(2013), Technologies for Forest Management, Utilization and Development (1965-2012). Edit: E.G. Foli & M. Sraku-Lartey, ISBN: 9988-7943-6-3.

[3]. Ofori D. A., Swaine M.D., Cobbinah J. R. & Price H., (2003), Genetic diversity and biodiversity conservation guidelines for *Milicia* species in Ghana. *Ghana J. For*., 11, 27-38.

[4]. Ouinsavi C., Sokpon N., Bada SO., (2005), Utilization and traditional strategies of in situ conservation of iroko (*Milicia excelsa* Welw. C.C. Berg) in Benin. *Forest Ecology and Management*, 207, 341–350.

[5]. Magassouba F.B., Diallo A., Kouyaté M. et al., (2007), Ethnobotanical survery and antibacterial activity of some plants used in Guinean traditional medicine, *J. Ethnopharmacol*. 114, 44-53.

[6]. Ndenecho EN., (2009), Herbarium and resources for the development of ethnopharmacology in Mount Cameroon region, *African J. Pharm. Pharmacol*, 3(3):78-86.
[7]. Udegbunam S. O., et al. (2013), Evaluation of herbal ointment formulation of *Milicia excelsa* (Welw) C.C berg for wound healing, *African Journal of Biotechnology* Vol. 12(21), 3351 -3359.
[8]. Abbiw D.K., (1990). *Useful plants of Ghana: West African uses of wild and cultivated plants*, Intermediate Technology Publications and The Royal Botanic Gardens K. E. W. 6, 4792.
[9]. Louppe D., Oteng Amoako A.A., Bruk M., (2008) Plant Resources of Tropical Africa 7(1) Timbers 1, PROTA Foundation Wageningen, Netherlands/Backhuys Publishers, Leiden, Netherlands/CTA, Wageningen, Netherlands, pp. 365–366.
[10]. Kyekyeku J.O., Kusari S., Adosraku R.K., Zühlke S., Spiteller M., (2016) Prenylated 2–arylbenzofuran derivatives with potent antioxidant properties from *Chlorophora regia* (Moraceae), *Fitoterapia* 108, 41–47.
[11]. Sajeli Begum A., Sahai M., Fujimoto Y. et al., (2006), A new kaempferol diglycoside from *Datura suaveolens*, Humb. & Bonpl. ex. Willd., *Natural Product Research*, 20(13), 1231–1236.
[12]. Aimée Rasolohery C., Emile Rasamison V., et al., (2020), Flavonoid and triterpenes from the leaves of *Senecio gossypinus* Baker from Madagascar, H. Razafindrakoto Randriamampionona, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*; 9(2): 1279-1282.
[13]. Shen C-J., Chen C-K., Lee S-S., (2009); Polar Constituents from *Sageretia thea* Leaf Characterized by HPLC-SPE-NMR Assisted Approaches, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56, 1002-1009.
[14]. Dwyer JT., Peterson JJ.; (2002) Measuring flavonoid intake: need for advanced tools, *Public Health Nutr*. 5(6a):925-30.
[15]. Ghedira K. (2005), Les flavonoïdes : Structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et **e**mplois en thérapeutique. *Phytothérapie* 4, 162-169.
[16]. Cushnie. T. T. P., Lamb A. J.; (2005), Antimicrobial activity of flavonoids, *International Journal of Antimicrobial Agents* 26, 343-356.
[17]. Jan R., Khan M., Asaf S., et al.,(2022); Bioactivity and Therapeutic Potential of Kaempferol and Quercetin: New Insights for Plant and Human Health, *Plants*, 11, 2623.
[18]. Speisky H., Fernanda Arias-Santé M., Fuentes J., (2023); Oxidation of Quercetin and Kaempferol Markedly Amplifies Their Antioxidant, Cytoprotective, and Anti-Inflammatory Properties, *Antioxidants*, *12*(1), 155.

Composition chimique et activité antibactérienne de l'huile essentielle extraite des feuilles de *Harungana madagascariensis* Lam. ex Poiret (Hypericaceae) de la flore de Côte d'Ivoire.

KONAN N'dri Séraphin[1,] *, N'DRI Koffi Alfred[2], ATSAIN Marie Rosine Epse ALLANGBA[2], KOUAME Bosson Antoine[2], MAMYRBEKOVA-BÉKRO Janat Akhanovna[2], et BÉKRO Yves-Alain[2]

[1]*UFR sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire de Chimie bio-Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN), UFR SFA, Université Nangui Abrogoua, Abidjan 02BP801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*
**Auteur correspondant : Dr KONAN N'dri Séraphin email : knsndri@gmail.com*

Résumé : La popularité dont jouissent depuis longtemps les huiles essentielles et les plantes aromatiques en général reste liée à leurs propriétés médicinales **[1]**. L'objectif est de contribuer à la valorisation des plantes médicinales et aromatiques de la flore ivoirienne. Nous proposons de déterminer la composition chimique et d'évaluer l'activité antibactérienne de l'huile essentielle. L'huile essentielle a été extraite des feuilles par hydrodistillation **[2]**. L'analyse des huiles essentielles a été réalisée sur un chromatographe GC, couplé à un spectromètre de masse **[3]**. L'activité antibactérienne a été réalisée sur 12 souches de référence du laboratoire par la méthode de diffusion en milieu solide **[4,5]**. L'huile essentielle, d'odeur aromatique a rendement de 0,05%. 44 phytocomposés ont été identifiés. La composition chimique est dominée par des sesquiterpènes hydrocarbonés (67,50%). Les composés majoritaires sont : β-caryophyllène (27,46%) et δ-amorphène (12,82%). L'huile essentielle a été efficace contre *Enterobacter cloaceae* 543T/20CNRa, *E. coli* 466 TR/20 CNRa, *K. pneumoniae* 471UB/20CNRa et très efficace contre *S. aureus* ATCC 25923 et *Acinetobacter baumanii* 531UB/20 CNRa. L'huile essentielle a un effet bactéricide sur les souches à GRAM+ et sur *K. pneumoniae* 471UB/20CNRa et *Acinetobacter baumanii* 531UB/20 CNRa. Cette bonne activité antibactérienne serait due à la présence des terpènes et des alcools.
Mots clés : Sesquiterpènes hydrocarbonés, β-caryophyllène, activité antibactérienne, huile essentielle.

Abstract:
The popularity that essential oils and aromatic plants in general have enjoyed for a long time remains linked to their medicinal properties **[1]**. The objective is to contribute to the promotion of medicinal and aromatic plants of the Ivorian flora. We propose to determine the chemical composition and to evaluate the antibacterial activity of the essential oil. The essential oil was extracted from the leaves by hydrodistillation **[2]**. The analysis of essential oils was carried out on a GC chromatograph, coupled to a mass spectrometer **[3]**. The antibacterial activity was carried out on 12 laboratory reference strains by the solid medium diffusion method **[4, 5]**. The essential oil, with an aromatic odor, has a yield of 0.05%. 44 phytocompounds have been identified. The chemical composition is dominated by hydrocarbon sesquiterpenes (67.50%). The main compounds are: β-caryophyllene (27.46%) and δ-amorphene (12.82%) the essential oil was effective against *Enterobacter cloaceae* 543T/20CNRa, *E. coli* 466 TR/20 CNRa, *K.pneumoniae* 471UB/20CNRa and very effective against *S. aureus* ATCC 25923 and *Acinetobacter baumanii* 531UB/20 CNRa. The essential oil has a bactericidal effect on GRAM+ strains and on *K.pneumoniae* 471UB/20CNRa and *Acinetobacter baumanii* 531UB/20 CNRa. This good antibacterial activity would be due to the presence of terpenes and alcohols.
Key words: Hydrocarbon sesquiterpenes, β-caryophyllene, antibacterial activity, essential oil.

1- Introduction

Les huiles essentielles ont toujours occupé une place de choix aussi bien dans l'industrie des parfums que dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires **[1]**. La popularité dont jouissent depuis longtemps ces huiles essentielles et les plantes aromatiques en général reste liée à leurs propriétés médicinales **[2]**. Par exemple on note les propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, bactéricides, antitoxiques etc **[2]**. L'exploration des principes actifs de ces végétaux à usage thérapeutique connait un regain d'intérêt ces dernières années **[3,4].** C'est pourquoi la valorisation de ces ressources végétales naturelles constitue aujourd'hui une préoccupation nécessaire et importante pour la recherche de nouvelles molécules médicamenteuses **[4,5]**. Le renforcement de la recherche dans le but d'avoir une meilleure connaissance de la composition chimique des huiles essentielles de ces plantes aromatiques s'imposent pour tirer profit de leurs bienfaits **[6]**. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'étude de *Harungana madagascariensis* **[7-10]** une espèce de la flore ivoirienne. *Harungana madagascariensis* est un arbuste ou un arbre à feuillage très ramifié à petit arbre atteignant 12 m de hauteur **[7].** Il est originaire de Madagascar, de l'Afrique tropicale et pousse dans les forêts humides **[7]**. C'est un colonisant vigoureux également appelé plante nuisible **[7].** Le bois est utilisé comme combustible dans la métallurgie locale **[7].** Les décoctions de feuilles sont utilisées pour soigner la dysenterie, la diarrhée, l'anémie, la typhoïde et certaines affections cardiaques comme la tachycardie **[11]**.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de feuilles fraiches de *Harungana madagascariensis* récoltées dans une forêt arborée à Djorobité (5° 25' 58.393" N 4° 2' 20.011" W) dans la commune de Cocody dans le District autonome d'Abidjan en Côte d'Ivoire. La plante a été identifiée grâce à l'herbier du Centre National de Floristique de Côte d'Ivoire (CNF) de l'Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan/Cocody) sous les numéros *UCJ008606* pour *Harungana madagascariensis* .

2.2 Méthodes

2.2.1 Extraction des huiles essentielles

L'extraction de l'huile essentielle a été effectuée à l'aide d'un hydrodistillateur de type Clevenger, associé à une cocotte-minute de capacité 10 L contenant 3 L d'eau. 1000g de matériel végétal découpé en petits morceaux a été déposé sur la grille. Le mélange (matériel végétal et l'eau) est porté à ébullition sur une plaque chauffante. Une colonne en verre est connectée au-dessus de la cocote au travers de laquelle les vapeurs vont se condenser dans le réfrigérant. L'huile essentielle obtenue est séparée par gravité à la surface de l'eau après une durée de 4 heures de chauffage dans un vase après décantation. Elle est ensuite séchée sur $MgSO_4$ anhydre environ 10 minutes puis conservée dans un pilulier au réfrigérateur à 4°C.

2.2.2 Analyse par CPG- SM des huiles essentielles extraites

L'analyse des huiles essentielles diluées dans le dichlorométane (1 :100) a été réalisée sur un chromatographe GC (7890A, Agilent Technologies) couplé à un spectromètre de masse (5975C, Agilent Technologies). Un échantillon de l'huile essentielle (1µl) a été injecté dans une colonne capillaire HP-5MS à 250°C. La température du four a été programmée à 40°C pendant 5 min, ensuite à 2°C/min pendant 15 min jusqu'à 250°C, avec un débit de 10°C/min jusqu'à 300°C. L'hélium a été utilisé comme gaz porteur avec un débit de 1ml/min. Le détecteur MS a une température de 280°C et une tension de 1,4 kV. Ne sont détectables que les ions dont le rapport masse/charge est compris entre 40 à 500. L'identification des composés volatils a été effectuée par comparaison des indices de rétention, calculés à partir des temps de rétention et des spectres de masse obtenues avec celles de la base de données de l'Institut National des Normes et de la Technologie (NIST) et de la littérature. On a

$$Ir = 100\left[n + \frac{t_r(C_i) - t_r(C_n)}{t_r(C_{n+1}) - t_R(C_n)}\right]$$ **[12, 13]** avec

Ir : Indice de rétention du composé inconnu ;
n : nombre de carbone de l'alcane linéaire précédant le composé inconnu ;
$t_r(C_i)$: temps de rétention du composé inconnu ;
$t_r(C_n)$: temps de rétention de l'alcane linéaire précédant le composé inconnu ;
$t_r(C_{n+1})$: temps de rétention de l'alcane linéaire suivant le composé inconnu.

2.2.3 Evaluation de l'activité antibactérienne des huiles essentielles extraites

Les souches utilisées sont des souches de référence du laboratoire de l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire. Elles ont été choisies grâce à leur implication dans certaines pathologies et à leur usage dans le traitement de plusieurs maladies. La réalisation préalable de l'antibiogramme des souches a permis d'attribuer différents phénotypes aux souches bactériennes repiquées, à savoir :

- **Les bactéries** à **Gram (-):** *Escherichia coli* 466TR/20 CNRa *Escherichia coli* 470 UB/20 CNRa, *Salmonella* sp 109 UB/20 CNRa ; *Acinetobacter baumanii* 531UB/20CNRa, *Klebsiella pneumoniae* 471UB/20CNRa, *Enterobacter cloacae* 543T /20 CNRa, *Pseudomonas aeruginosa* 551UB /20CNRa, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Pseudomonas aeruginosa* 469 U/20 CNRa
- **Les bactéries** à **Gram (+):** *Staphylococcus aureus* 211 UB/20 CNRa, *Staphylococcus aureus* 483 UB/20 CNRa, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

2.2.3.1 Test d'efficacité : Des disques buvards ont été imbibés d'huile essentielle et posés sur les géloses préalablement ensemencées. Les antibiotiques de référence sont le Ceftriaxone (CRO), l'Imipenème (IPM) ou le Céfoxitine (FOX)

2.2.3.2 Détermination de la concentration minimale d'inhibition (CMI) par dilution en milieu liquide : Des concentrations de 0,03 mg/mL, et de 0,07mg/mL des huiles essentielles à tester ont été réparties dans les puits de microplaque de la plus grande concentration à la plus faible. A ces quantités sont respectivement ajoutés 0,07mg/mL, et 0,03 mg/mL de l'inoculum bactérien. Pour le témoin de croissance 1mg/mL d'inoculum bactérien sont mis dans le puits de la microplaque. La microplaque a été incubée à 37°C pendant 24 heures. La CMI correspond donc à la concentration du premier puits expérimental à partir de laquelle aucun trouble n'est observé à l'œil nu. Cette opération a été répétée 3 fois de suite. Les dilutions ont été faites selon la technique obtenue de la littérature. Quatre dilutions successives au $10^{ème}$ de 10^{-1} à 10^{-4} ont été réalisées à partir de l'inoculum de départ. Ces dilutions et l'inoculum ont été ensemencés en stries de 5 cm sur les différentes géloses MH, puis incubés à 37°C pendant 24 heures. Ces boîtes de Pétri ont constitué les boîtes A **[14- 16].**

2.2.3.3 Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB) : Les puits dans lesquels aucun trouble n'a été observé à l'œil nu, ont été ensemencés par strie de 5 cm sur les géloses MH en commençant par le puits de la CMI. Les puits ont été ensuite incubés à 37°C en 24h. Ces boîtes ont constitué les boîtes B. La Concentration Minimale Bactéricide (CMB) a été déterminée par une comparaison des densités des colonies bactériennes des stries en bande des boites A et B. La concentration de l'huile essentielle ensemencée en bande (boite B) ayant la même densité de colonies qu'une bande de la boite A est considérée comme la Concentration Minimale Bactéricide CMB **[14-16].**

3 Résultats et discussion

3.1 Extraction de l'huile essentielle

Les résultats relatifs à la couleur, l'odeur et au rendement **(Tableau 1)** des huiles extraites des deux plantes d'étude par hydrodistillation, sont indiqués ci-dessous.

Organes utilisés	*Harungana madagascariensis*
Couleur de l'huile essentielle	Jaune
Odeur de l'huile essentielle	Aromatique
Rendement de l'huile essentielle	0,05%

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'huile essentielle extraite

Le rendement de l'huile essentielle extraite des feuilles de *Harungana madagascariensis* est faible Il est inférieur à celui de l'étude conduite par Moronkola et al, (2015) dont le rendement évolue de 0,08 % à 0,13% **[7].** Ce faible rendement d'extraction constaté pourrait être du aux modes de traitement de la matière végétale, à l'espèce, à la nature du sol, à la technique de distillation et à la période de récolte.

3.2 Composition chimique de l'huile essentielle extraite de *Harungana madagascariensis*..

L'huile essentielle de l'espèce ivoirienne a été analysée par CPG/SM. Au total 44 composés représentant 99,79% de la composition totale ont été identifiés **(tableau 2).** L'huile est donc constituée de monoterpènes hydrocarbonés (13,36%), de monoterpènes oxygénés (0,44%), de sesquiterpènes hydrocarbonés (67,50%), de sesquiterpènes oxygénés (11,99%) et d'autres composés (6,50%). Cette composition est dominée par les sesquiterpènes hydrocarbonés (67,50%). Les composés majoritaires sont : β-caryophyllène (27,46%), δ-amorphène (12,82%), 3- carène (12,62%), bicyclosesquiphellandrène (8,88%), khusimone (4,46%), cadinol T (4, 10%). L'espèce nigeriane est riche en α-caryophyllène (33,41%) par contre celui de l'espèce ivoirienne est riche en β-caryophyllène (27,46%) **[7].** Donc les résultats montrent que la composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de *Harungana madagascariensis* est différente de celle de l'étude conduite par Moronkola et ***al,*** (2015) **[7].** En effet cette différence observée au niveau la composition chimique de l'huile essentielle de l'espèce ivoirienne et celle identifiée par les travaux antérieurs réalisés sur la plante pourrait être dues à certains facteurs écologiques, à la période du cycle végétatif, à l'origine de la plante et à la technique d'extraction **[17- 24]**.

Tableau 2 : Composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de *Harungana madagascariensis* .

N°	composés	Tr	Ir	m/z	Teneur(%)
1	α -pinène	12,65	925	136	0,42
2	hept-2-èn-1-ol	16,77	989	114	0,40
3	limonène	20,10	1036	136	0,11
4	(z) - β-ocimène	20,78	1046	136	0,24
5	**3-carène**	**24,47**	**1098**	**136**	**12,62**
6	décanal	30,65	1185	156	0,13
7	2-undécénal	40,46	1331	168	0,10
8	jasmone	42,79	1367	164	0,26
9	isoeugenol	43,36	1376	164	0,31
10	α-copaène	43,92	1385	204	1,61
11	β-damascone	44,91	1400	192	0,17
12	α-ionone	45,45	1409	192	0,56
13	(z)- β-farnesène	46,09	1420	204	0,14
14	**β – caryophyllène**	**46,76**	**1431**	**204**	**27,46**
15	α -bergamotène	47,52	1443	204	0,33
16	aristolène	47,97	1451	204	2,41
17	α- caryophyllène	49,23	1471	204	3,89
18	aromadendrène	49,58	1477	204	0,64
19	tridécanal	50,06	1485	198	0,14
20	**bicyclosesquiphellandrène**	**50,51**	**1492**	**204**	**8,88**
21	β-sesquiphellandrène	50,80	1497	204	1,74
22	γ-cadinène	51,33	1506	204	0,98
23	δ –selinène	51,91	1516	204	1,74
24	germacrène D	52,67	1529	204	0,61
25	eudesma-4(14) ,7(11)-diène	52,92	1534	204	1,72
26	**δ-amorphène**	**53,40**	**1542**	**204**	**12,82**
27	cadina-3,5-diène	53,61	1546	204	0,14
28	α-cadinène	54,44	1560	204	0,28
29	α -selinène	55,09	1572	204	1,76
30	γ-undecalactone	55,72	1582	184	0,09
31	**khusimone**	**56,14**	**1590**	**204**	**4,46**
32	Calarène	56,25	1592	204	0,34
33	tetradecanal	56,60	1598	212	0,16
34	eudesm-6-èn-4- β-ol	57,04	1606	222	0,26
35	γ-eudesmol	57,80	1619	222	1,64
36	cubenol	58,54	1633	222	1,61
37	selin-11-èn-4 α-ol	58,81	1638	222	2,86
38	7-epi- α-eudesmol	59,21	1645	204	0,83
39	**cadinol T**	**60,15**	**1662**	**220**	**4,10**
40	(z)- γ-atlantone	60,54	1669	218	0,36
41	β-sinensal	60 ,98	1677	218	0,11
42	α-bisabolol	61,12	1680	222	0,11
43	β-atlantone	65,16	1757	218	0,11
44	phytone	69,56	1843	250	0,14
Monoterpènes hydrocarbonés					**13,36**
Monoterpènes oxygénés					**0,44**
Sesquiterpènes hydrocarbonés					**67,50**
Sesquiterpènes oxygénés					**11,99**
Autres					**6,50**
Total					**99,79**

Tr : Temps de rétention ; Ir : Indice de rétention ; m/z : masse sur la charge.

3.3 Screening d'efficacité des huiles essentielles extraites

Selon Ponce *et al*. 2003, **[25]** une bactérie est dite résistante à un extrait lorsque son diamètre d'inhibition autour de cet extrait est ≤ 8 mm et sensible si ce diamètre est compris entre 9 et 14 mm, très sensible lorsqu'il est compris entre 15 et 19 mm et extrêmement sensible pour un diamètre supérieur à 20 mm**.**

Au regard des diamètres des zones d'inhibition obtenus **(Tableau 3).** L'huile essentielle de *Harungana madagascariensis* (di = 8,64±0,08 ; 9,45±0 ; 9,49±0,01 ; 12±0,05 ; 14±0) est efficace contre *Enterobacter cloaceae 543T/20 CNRa E.coli 466 TR/20 CNRa, K.pneumoniae 471UB/20CNRa* et très efficace contre *S.aureus ATCC 25923* (di= 15,74±0,05), *Acinetobacter baumanii 531UB/20 CNRa* (di= 15,94±0,01). D'après ces zones d'inhibition générées, nous constatons qu'elle présente une meilleure activité sur ces souches testées. Ainsi l''activité de l'huile de *Harungana madagascariensis* pourrait se justifier par la présence remarquée de composés comme β-caryophyllène (27,46%) connu pour être actif sur *S. aureus* **[26]** ,le 3-carène (12,62%), le bicyclosesquiphellandrène (8,88%),le δ-amorphène (12,82%) **[13]** et de certains monoterpènes tels que l' α –pinène (0,42%), le limonène (0,11%) qui possèdent des activités antibactériennes **[27]**.

Tableau 3: diamètres des zones d'inhibition de l'huile essentielle

Souches bactériennes	HE-Hm	ATB
S.aureusATCC 25923	15,74±0,05	FOX : 20
S.aureus 211UB/20CNRa	12±0,05	FOX : 27
S.aureus483UB/20CNRa	14±0	FOX : 30
P.aeniginosa ATTCC 27853	0	IPM : 25
P.aeniginosa 469UB/20 CNRa	0	IPM : 28
P.aeniginosa 551UB/20CNRa	0	IPM : 33
E.coli 466 TR/20 CNRa	9,45±0	CRO : 0
E.coli 470UB/20 CNRa	0	CRO : 0
Salmonella 109 UB/20CNRa	0	CRO : 16
Enterobacter cloaceae 543T/20CNRa	8,64±0,08	CRO : 10
K.pneumoniae 471UB/20CNRa	9,49±0,01	CRO : 0
Acinetobacter baumanii531UB/20 CNRa	15,94±0,01	CRO : 0

di (mm) : diamètre d'inhibition ; HE : huile essentielle ; Hm: *Harungana madagascariensis*

3.4 Concentration minimale inhibition (CMI) et concentration minimale bactéricide (CMB) des huiles essentielles

La détermination des paramètres antibactériens (CMI et CMB) a permis de déterminer les activités, mais aussi de caractériser la nature de l'effet révélé par l'huile essentielle. En effet, selon **[28,29].** L'extrait est dit bactéricide, si le rapport CMB/CMI ≤ 2 et si ce rapport CMB/CMI > 2, l'extrait est dit bactériostatique. Alors les résultats du (**Tableau 4)** montrent que les extraits d'huile essentielle de *Harungana madagascariensis* et de *Allanblackia parviflora* ont un effet bactéricide sur les souches *S. aureus ATCC 25923, S. aureus 483UB/20CNRa, S.aureus 211UB/20CNRa, K.pneumoniae 471UB/20CNRa, Acinetobacter baumanii 531UB/20 CNRa.*

Souche bactérienne	Extraits d'HE	CMI (mg/mL)	CMB (mg/mL)	CMB/CMI
S.aureus ATCC 25923	HE-Hm	0,03	0,03	1
S.aureus 483UB/20CNRa	HE-Hm	0,03	0,03	1
S.aureus 211UB/20CNRa	HE-Hm	0,03	0,03	1
K.pneumoniae 471UB/20CNRa	HE-Hm	0,03	0,03	1
Acinetobacter baumanii 531UB/20 CNRa	HE-Hm	0,07	0,07	1

Tableau 4 : CMI, CMB et CMI/CMB de l'huile essentielle

HE : huile essentielle ; Hm: *Harungana madagascariensis ;*
CMI : Concentration minimale inhibition ; CMB : concentration minimale bactéricide

Les activités bactéricides observées pourraient se justifier par la présence des sesquiterpènes au regard de leur forte teneur dans les huiles essentielles de *Harungana madagascariensis* ou à la synergie des

composés qu'elles renferment. En effet, les sesquiterpènes ont de très larges applications. La plupart d'entre eux présentent des propriétés antiseptiques et bactéricides **[30]**. De même, selon Hogg *et al.* 2005 **[31]**, ces activités bactéricides observées peuvent être aussi le fait de la présence des alcools identifiés dans l'huile essentielle extraite car, les alcools possèdent une activité bactéricide plutôt que bactériostatique.

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer le rendement, la composition chimique et les propriétés antibactérienne de l'huile essentielle extraites de*l'espèce*. Le rendement (0,05)% de l'huile essentielle extraite des feuilles fraiches est faible. Les analyses chimiques par CPG/SM ont permis d'identifier 44 composés dans l'huile essentielle de *Harungana madagascariensis*. Elle est constituée de monoterpènes (13,80%), de sesquiterpènes (79,49%) et d'autres composés (6,5%). Le composé majoritaire est β-caryophyllène (27,46%). Les constituants majoritaires sont α-caryophyllène (27,06%) et copaène (21,62%). L'huile essentielle de l'espèce investie s'est montrée active contre la plupart des bactéries testées. Alors cette étude montre que l'huile essentielle possède une bonne activité antibactérienne. Cette activité serait due certainement à la présence des terpènes et aussi des alcools.

Remerciements

Nous adressons nos sincères remerciements à Kouassi Kouamé Séraphin pour son appui concernant les traitements des résultats des analyses chimiques, à Gwaenael Chamoulaud et Galyna Shul de l'Université du Quebec à Montréal pour les analyses chromatographiques ainsi que l'équipe du Centre National de Floristique de Côte d'Ivoire (CNF) de l'Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan/Cocody) pour l'identification des plantes.

Références bibliographiques

[1] : Panda S., Sahoo S., Tripathy K., Singh Y.D., Sarma M.K., Babu P.J *et al.* Essential oils and their pharmacotherapeutics applications in human diseases. Advances in Traditional Médicine. (2020); 1-15.

[2] : Pionchon M. Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne: composition chimique, activités pharmacologiques et hémi-synthèse. Thèse de Doctorat de l'Université du Québec (Canada). (2008.)

[3] : Boua B.B., Koné Y., Traore L., Mamyrbekova- Békro J. A, Békro Y-A. (2021). Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil from *Diphasia klaineana* fruits and its fractions obtained by fractional distillation.(2021) 10(3);.34-40.

[4] :Bonou.J., Moussa F B., Noumavo P.A., Ahouandjinou H., Adéoti K., Métognon I., Akpagana K., Mansourou M., Gbénou J.D., Toukourou F., Moussa L.B. Composition Chimique Et Influence De Différents Tweens Sur Le Pouvoir Antimicrobien Des Huiles Essentielles De *Ocimum Gratissimum, Ocimum Basilicum, Laurus Nobilis* Et *Melaleuca Quinquenervia.* (2016)12 (27) ; 162.

[5] : Konan N. S., Kouamé B. A., Bossoh A. M., Mamyrbekova-Békro J.A., Konan K. M., Nemlin G. J., Pirat J-L., Békro Y.A. Etude Chromatographique et Activite Anti-Oxydante de L'huile Essentielle de *Afraegle Paniculata* (Rutaceae). (2011) 63 (4). (2011) ; 482-488.

[6]: Ngom S., Faye F.D, Diop M., Kornprobst J-M., Samb A. Composition chimique et propriétés physico-chimiques des huiles essentielles *d'Ocimum basilicum et d'Hyptis suaveolens* (L.) Poit. Récoltés dans la région de Dakar au Sénégal. (2012) 81 ; 166-175.

[7]: Moronkola D.O., Yeboah S.O., Majinda R.R.T., Sichilongo K. Compositions of *Harungana madagascariensis* Lam. Ex Poiret leaf and stem essential oils. (2015) 7(5); 959-964.

[8]: Happi G.M., Tiani G.L.M., Gdetnkom B.Y.M., Hussain H., Green I.R R.,Ngadjui B.T.,Kouam S.F. *Harungana madagascariensis*, X- radiation, alkaloids, allylation, anthraquinones, antioxidants, bark, branches, cytotoxicity, enzyme inhibition, ethnobotany, flavonoids, leaves, new drugs, pharmacology, roots, secondary metabolites, steroids, traditional medicine, triterpenoids, xanthones. Phytochemistry and pharmacology of *Harungana madagascariensis :* mini review, V.35 (2020) ; 103-112.

[9]: Antia B.B., Ita B.N., Udo U E. Nutrient Composition and In Vitro Antioxidant Properties of *Harungana madagascariensis* Stem bark Extracts. (2015)18 (5; 609-614.

[10]: Iwalewa E.O., Suleiman M.M., Mdee L.K., Eloff J.N. Antifungal and antibacterial activities of different extracts of *Harungana madagascariensis* stem bark (2009) ; 878- 885.

[11]: Kengni F., Fodouop S.P.C., Tala D.S. Djimeli M.N., Fokunang C., Gatsing D. Propriétés antityphoïdes et évaluation de la toxicité de l'extrait aqueux de feuilles de *Harungana madagascariensis* Lam (Hypericaceae). J. Ethnopharmacol. (2016)179 ; 137–145.

[12] : Paolini J. Caractérisation des huiles essentielles par CPG/Ir, CPG/SM (IE et IC) et RMN du carbone-13 de Cistus albidus et de deux Asteraceae endémiques de Corse : *Eupatorium cannabinum subsp. corsicum* et *Doronicum corsicum*. Chimie. Université de Corse. (2005) ; 342.
[13] : Daouda T. Etudes chimique et biologique des huiles essentielles de quatre plantes aromatiques médicinales de Côte d'Ivoire. Chimie organique. Université Felix Houphouet Boigny, Côte d'Ivoire. (2015) ; 154 .
[14] : Dosso M., Faye-Kette H. Contrôle de qualité de l'antibiogramme en pratique courante : Expérience du laboratoire de bactériologie de l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire. Le bactériologiste internationale. (2000) n° spécial : 53
[15] : Koné W., Kamanzi A., Terreaux C., Hostettman K., Traoré D., Dosso M. Traditional medicine in North Côte d'Ivoire: Screening of 50 medicinal plants for antibacterial activity. Journal of Ethnopharmacologie. (2004**)** 93(1) ; 43-49.
[16] : Guessennd N., Oussou K. R., Koffi K. & Dosso M. Détermination de l'activité antibactérienne des substances naturelles issues de plantes de la pharmacopée de Côte d'Ivoire, Fiche technique (2). Institut Pasteur de Côte d'Ivoire. **(**2005**)** ; 18.
[17]: Angioni A., Barra A., Coroneo V., Dessi S., Cabras P. Chemical composition, seasonal variability, and antifungal activity of *Lavandula stoecha*s L. ssp. stoechas essential oils from stem/leaves and flowers. Journal of Agricultural and Food Chemistry. (2006) 54; 4364-4370.
[18]: Baydar H. et Baydar N. G. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa damascena* Mill.). Industrial Crops and Products. (2005) 21(2); 251-255.
[19]: Kasali A., Eshilokun A., Adeola S., Winterhalter P., Knapp H., Bonnlander B., Koenig W. Volatile oil composition of new chemotype of *Ocimum basilicum* L. from Nigeria. Flavour and Fragrance Journal. (2005) 20; 45-47.
[20]: Cole R., Haber W., Setzer W.. Chemical composition of essential oils of seven species of *Eugenia* from Monteverde, Costa Rica. Biochemical Systematics and Ecology. (2007) *35*(12); 877-886.
[21]: Modzelewska A., Sur S., Kumar K., Khan S. Sesquiterpenes: Natural products that decease cancer growth. Current Medicinal Chemistry - Anti-Cancer Agents. (2005) 5; 477-499.
[22]: Svoboda K. Antibacterial, antioxidant, anti-inflammatory and other related pharmacological activities, Plant Biology department, Sac Auchincruve, ayr, Scotland, Uk, KA 65 HW, Bioactivity of essential oils of selected temperate aromatic plants. *(*1999); 17.
[23]: Smallfield B. Introduction to growing herbs for essential oils, medicinal and culinary purposes, Crop & Food Research. (2001) 45; .1-4.
[24]: Kabera J., Koumaglo K., Ntezurubanza L., Ingabire M., Kamagaju L. Caractérisation des huiles essentielles d'*Hyptis spicigera Lam., pluchea ovalis (pers.) DC.* et *Laggera aurita (L.F.) Benth. EX. C. B.* Clarke, plantes aromatiques tropicales, Fitotorapia**.** (2003) 73 (8) ; 1-10.
[25] : Ponce A.G., Fritz R., Del Valle C., Roura S.I. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. Lebensmittel-Wis- senschaft und –Technologie. (2003) 36 (7); 679-684.
[26]: Kim D.O., Lee K.W, Lee H.J., Lee C.Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Phenolic Phytochemicals Journal of Agricultural Food Chemistry. (2002) 50; 3713- 3717.
[27]: Matasyoh J.C., Kiplimo J.J., Karubiu N.M., Tiffany P., Hailstorks T.P.. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Satureja biflora* (Lamiaceae). Bull. Chem. Soc. Ethiop. (2007) 21(2) ; 249-254.
[28]: Fauchere I.L, Avril J. Bactériologie générale et médicale. Editions ellipses : Paris. (2002)
[29] : Ouattara Z.A., Boti J.B., Ahibo C.A., Békro Y-A., Casanova J., Tomi F., Bighelli A. Composition and chemical variability of ivoirian *Polyalthia oliveri* leaf oil. Chemistry and Biodiversity. (2016) 13 ; 293-298.
[30] : Laurent J. Conseils et utilisations des huiles essentielles les plus courantes en officine. Thèse de Doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse III (France). (2017) ; 219.
[31]: Hogg J.W., Terhume S.J. Pichitakul N. Essential oils and their constituents IV. The oils of *ocimum sanctum* and *ocimum basilicum* from thailand. Flavor Ind. Jan. (2005) ; 47-49.

Alcaloïdes à activité antiplasmodiale des bulbes de *Crinum scillifolium* (Amaryllidaceae)

OKPEKON Aboua Timothée [1,*], N'TAMON Amon Diane Marina [2], SERI Seri Chardin [1], BONY François Nicaise [2], SEON-MENIEL Blandine [3], LE POGAM Pierre [3], CHAMPY Pierre [3]

1. Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR de Sciences des Structures de la Matière et de Technologie, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.
2. Laboratoire de Chimie Analytique et de Bromatologie, UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.
3. Laboratoire de Pharmacognosie, UMR 8076 CNRS BioCIS, UFR de Pharmacie, Université Paris-Saclay, Bâtiment Henri MOISSAN, 17 Avenue des Sciences 91400 Orsay, France.
** okpekon@yahoo.fr*

Résumé : *Crinum scillifolium* A. Chev (Amaryllidaceae) est une espèce de plantes monocotylédones qui est rencontrée au bord des petits cours d'eau dans les forêts du Libéria jusqu'au Togo. En Côte d'Ivoire, le bulbe de cette herbe est utilisé en médecine traditionnelle contre les ballonnements intestinaux, les hernies, le paludisme et toute forme de convulsions. Les essais biologiques réalisés à partir de cet organe ont montré que la plante possède des activités anticonvulsivante, analgésique, sédative et anti-inflammatoire. De plus, nos essais préliminaires sur le *Plasmodium falciparum* ayant établi que l'extrait alcaloïdique du bulbe est en partie responsable de son activité sur ce parasite, cet extrait a été sélectionné pour des études ultérieures. La purification systématique entreprise par chromatographie liquide à haute performance (CLHP semi-préparative) a conduit à l'isolement de treize (13) alcaloïdes dont cinq (5) nouveaux. L'étude structurale de ces alcaloïdes a été réalisée par l'analyse de leurs données spectrales (IR, SM, DCE, RMN 1D et 2D) et par modélisation moléculaire (DFT-RMN/DP4 et TD-DFT/DCE). Dans cet article, nous présentons la structure des composés nouveaux ainsi que les activités antiplasmodiale et cytotoxique de quelques-unes des molécules isolées. Plus loin, ces composés seront évalués par combinaison afin de déterminer leur potentielle synergie.
Mots clés : *Crinum scillifolium, Amaryllidaceae, Alcaloïdes, Paludisme*

Abstracts: *Crinum scillifolium* A. Chev (Amaryllidaceae) is a monocotyledonous plant species which is found along small watercourses in forests from Liberia to Togo. In Côte d'Ivoire, the bulb of this herb is used in traditional medicine against intestinal bloating, hernias, malaria and all forms of convulsions. Biological tests carried out from this organ shown that the plant has anticonvulsant, analgesic, sedative, and anti-inflammatory activities. Moreover, our preliminary assay on *Plasmodium falciparum* showing that the alkaloid extract of the bulb is partly responsible for its activity on this parasite, this extract was selected for further studies. The systematic purification undertaken by high performance liquid chromatography (semi-preparative HPLC) led to the isolation of thirteen (13) alkaloids including five (5) new ones. The structure of these alkaloids was established by analyzing their spectral data (IR, MS, ECD, 1D and 2D NMR) and by molecular modeling (DFT-NMR/DP4 and TD-DFT/ECD). In this article, we present the structure of the new compounds as well as the antiplasmodial and cytotoxic activities of some of the isolated molecules. Further, these compounds will be evaluated by combination in order to determine their potential synergy.
Keywords: *Crinum scillifolium, Amaryllidaceae, Alkaloids, Malaria*

1. Introduction

Crinum scillifolium A. Chev. est une espèce d'Amaryllidaceae que l'on rencontre dans les zones forestières périodiquement inondées du Libéria au Togo. Comme de nombreuses plantes appartenant au genre Crinum [1-3], *C. scillifolium* est utilisée en médecine populaire pour diverses affections, et ces données sont en partie corroborées par des études in vitro et in vivo à partir d'extraits bruts [4-8], ajoutant davantage d'intérêt pour l'investigation chimique de cette espèce. De plus lors de nos essais préliminaires, l'extrait alcaloïdique des bulbes s'étant montré en partie responsable de son activité antiplasmodiale, son fractionnement systématique a été entrepris en vue de rechercher ses principes antiparasitaires. Ce rapport décrit l'isolement et l'élucidation de la structure de cinq alcaloïdes nouveaux, guidés par le réseau moléculaire de diverses séries structurales, ainsi que de l'asiaticumine A précédemment isolée de *Crinum asiaticum* [9], la 4′-O,N-diméthylnorbelladine [10], la vittatine [11,12], l'hippadine [13], la lycorine [14], la 4'-O-méthylnorbelladine [15], la sternbergine [16] et de l'isotazettinol [17] de cette espèce. Les activités antiplasmodiale et cytotoxique de certaines de ces molécules, toutes isolées pour la première fois de cette plante, sont également présentées. Par ailleurs, les données SM/SM relatives à chacune des molécules isolées ont été téléchargées dans les référentiels de GNPS afin de faciliter les investigations phytochimiques ultérieures impliquant des plantes de la famille des Amaryllidaceae telles que recommandées par les travaux de Wang et collaborateurs (2016) [18].

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Des plantes entières de *Crinum scillifolium* ont été récoltées dans la zone PK37 de l'Autoroute du Nord entre Abidjan et Yamoussoukro (GPS N 5.5017210, E 4.243631) en mai 2018. L'authentification botanique a été réalisée au Centre National de Floristique (CNF)-Université Félix Houphouët Boigny-Abidjan (Côte d'Ivoire). Un spécimen (n° DNT-CS-2018) est conservé à l'herbier du CNF.

2.2. Méthodes générales

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AM-400 (400 MHz) et Avance III 500 MHz (Bruker, Bremen, Allemagne). Les spectromètres de RMN ont été calibrés en utilisant des signaux résiduels de solvant comme références. Des analyses HPLC analytiques ont été réalisées à l'aide d'un système LC-MS comprenant un Agilent 1260 Infinity HPLC couplé avec un Agilent 6530 ESI-Q-TOF-MS fonctionnant en polarité positive. Les séparations par chromatographie sur colonnes ouvertes ont été réalisées sur gel de silice (40-63 µm, Kieselgel, Merck) ou sur Sephadex LH-20 (25-100 µm, Pharmacia Fine Chemicals, USA) à pression atmosphérique. Des colonnes C_{18} préparatives Sunfire (150 × 30 mm, d.i. 5 µm, Waters) ont été utilisées pour les séparations HPLC à l'aide d'un Waters Delta Prep (Waters Co., Milford, MA, USA) composé d'une pompe binaire (Waters 2525) et d'un détecteur UV-visible à barrette de diodes (190-600 nm, Waters 2996). Des analyses CCM ont été effectuées sur du gel de silice $60F_{254}$ (Merck) et les taches ont été visualisées par pulvérisation avec de la vanilline sulfurique et du réactif de Dragendorff.

2.3. Extraction et isolement des composés

Les bulbes séchés de *C. scillifolium* (1,5 kg) ont été broyés et extraits avec EtOH (3 x 3 L, 24 h chacun, 40 °C, pression atmosphérique). L'extrait EtOH a été concentré sous vide à 40°C pour donner 200 g de résidu sec qui a été dissous dans du NH_4OH (6 M). Cette solution a été soumise à une extraction avec AcOEt (400 mL x 4). La phase AcOEt a été extraite à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 2 M (200 mL x 3). La phase aqueuse recueillie a été ensuite alcalinisée avec du NH_4OH (6 M) et extraite avec du CH_2C1_2 pour donner 300 mg d'un extrait alcaloïdique. Le résidu sec obtenu a été soumis à une chromatographie flash en utilisant une cartouche de Silica Grace (12 g) avec un gradient de CH_2Cl_2/MeOH (1:0 à 0:1) à 30 mL/min pour donner cinq fractions (F1–F5) basées sur les profils CCM. La fraction F2 (33 mg) a été soumise à une CCM préparative utilisant AcOEt/MeOH (99:1) comme éluant pour donner l' asiaticumine A (2,2 mg). La fraction F4 (40 mg) a été fractionnée par HPLC préparative en utilisant un gradient de MeOH/H_2O avec 0,1% de d'acide formique (99:1 à 6:4) pour donner les composés **1** (2,5 mg), **2** (3,3 mg) et **3** (1,3 mg) ainsi que l'isotazettinol (2,7 mg), la lycorine (2,1 mg), la sternbergine (2,3 mg) et la 4′-O,N-diméthylnorbelladine (5,7 mg). La fraction F5 (36 mg) a été soumise à une HPLC préparative en utilisant le même système de gradient de MeOH/H_2O avec 0,1% d'acide formique (99:1 à 6:4) pour donner les composés **4** (0,5 mg) et **5** (2,3 mg) ainsi que l'hippadine (3,2 mg), la vittatine (1,6 mg) et la 4'-O-méthylnorbelladine (1,2 mg).

2.3.1. Scillitazettine (**1**)

Solide amorphe blanc ; $[\alpha]_D^{20}$ + 40.0 (*c* 0,1, MeOH) ; UV (MeOH) λ_{max} (log ε) 232 (4,0), 290 (3,6) nm ; IR ν_{max} 3385, 2929, 1737, 1684, 1433, 1204 cm^{-1} ; RMN ^1H et ^{13}C, voir **Tableau I** ; HRSMIES *m/z* 360,1448 $[M+H]^+$ (calculé pour $C_{19}H_{22}NO_6$, 360,14416). Le spectre SM/SM a été déposé dans la bibliothèque spectrale GNPS sous l'identifiant : CCMSLIB00005467904.

2.3.2. Scilli-N-Desméthylpretazettine (**2**)

Solide amorphe blanc ; $[\alpha]_D^{20}$ – 22.7 (c 0,1, MeOH) ; UV (MeOH) λ_{max} (log ε) 228 (4,3), 262 (3,7), 310 (3,5) nm ; IR ν_{max} 3385, 3224, 2927, 1739, 1684, 1433, 1205 cm^{-1}; RMN ^1H et ^{13}C, voir **Tableau II** ; HRSMIES *m/z* 330,1334 $[M+H]^+$ (calculé pour $C_{18}H_{20}NO_5$, 330,13360). Le spectre SM/SM a été déposé dans la bibliothèque spectrale GNPS sous l'identifiant : CCMSLIB00005467905.

2.3.3. 3-O-Acétylvittatine (**3**)

Solide amorphe blanc ; $[\alpha]_D^{20}$ + 28.0 (c 0,1, MeOH) ; UV (MeOH), λ_{max} (log ε) 249 (3.5), 277 (3.1) nm ; IR ν_{max} 3423, 1735, 1639, 1511, 1445, 1373, 1241, 1096, 1037 cm^{-1} ; RMN ^1H et ^{13}C, voir **Tableau III** ; HRSMIES *m/z* 314,1389 $[M+H]^+$ (calculé pour $C_{18}H_{20}NO_4$, 314,13870). Le spectre SM/SM a été déposé dans la bibliothèque spectrale GNPS sous l'identifiant : CCMSLIB00005467850.

2.3.4. 4'-O,N-Diméthylnorbelladine-N-oxyde (**4**)

Solide amorphe jaune pale ; $[\alpha]_D^{20}$ 0 (c 0,1, MeOH) ; UV (H_2O) λ_{max} (log ε) 221 (14,6), 240 (6,0), 262 (3,8), 277 (5,1) nm ; IR ν_{max} 3439, 3434, 1734, 1611, 1514, 1463, 1243, 1157, 1029, 975 cm^{-1} ; RMN ^1H et ^{13}C, voir **Tableau IV** ; HRSMIES *m/z* 304,1595 $[M+H]^+$ (calculé pour $C_{17}H_{22}NO_4$, 304,1543). Le spectre SM/SM a été déposé dans la bibliothèque spectrale GNPS sous l'identifiant : CCMSLIB00005467852.

2.3.5. Scillimesembrine (**5**)

Solide amorphe blanc ; $[\alpha]_D^{20}$ +54 (c 0,1, MeOH) ; UV (MeOH) λ_{max} (log ε) 232 (4,0), 286 (3,6) nm ; IR ν_{max} 3366, 2960, 2819, 1505, 1438 cm^{-1} ; RMN ^1H et ^{13}C, voir **Tableau V** ; HRSMIES *m/z* m/z 292,1540 $[M+H]^+$ (calculé pour $C_{16}H_{21}NO_4$, 292,1543). Le spectre SM/SM a été déposé dans la bibliothèque spectrale GNPS sous l'identifiant : CCMSLIB00005467906.

2.4. Analyse par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un Agilent 6530 Accurate Mass Q-TOF couplé à un système LC Agilent Infinity 1260 équipé d'une colonne Sunfire C_{18} (150 × 2,1 mm ; diamètre intérieur 3,5 µm, Waters, Milford, MA, USA) avec un débit de 0,25 mL/min. Les spectres de masse à balayage complet ont été acquis en polarité positive dans une plage de masse *m/z* de 100 à 1200. La température capillaire, la tension de la source et le débit de gaz vecteur ont été fixés à 320°C, 3,5 kV et 10 L/min, respectivement. Les tensions du capillaire, du fragmenteur et du skimmer ont été fixées à 3500 V, 175 V et 65 V, respectivement. Quatre événements de balayage ont été utilisés : MS positif, plage de masse englobant *m/z* 100-1200 et trois balayages MS/MS dépendants des données des cinq ions les plus intenses du premier événement de balayage. Trois énergies de collision (c'est-à-dire 30, 50 et 70 eV) ont été utilisées pour la génération des données SM/SM. La purine [$C_5H_4N_4$, *m/z* 121,050873] et le HP-0921 [Hexakis (1H, 1H, 3H-tétrafluoropropoxy)-Phosphazène $C_{18}H_{18}F_{24}N_3O_6P_3$, m/z 922,009798] ont été utilisés comme

masses de verrouillage interne. Les scans complets ont été acquis à une résolution de 10 000 (*m/z* 922) et 4 000 (*m/z* 121). Un critère permanent de liste d'exclusion SM/SM a été établi pour empêcher le suréchantillonnage du calibrant interne.

2.5. Traitement des données MZmine et paramètres de mise en réseau moléculaire

Les fichiers de données SM/SM ont été convertis du format de données interne Agilent .d en .mzXML grâce au logiciel MS Convert, inclus dans le package ProteoWizard [19]. Tous les fichiers .mzXML ont ensuite été traités à l'aide du logiciel MZmine 2v.52. La détection de masse a été réalisée avec un seuil de détection de masse à 1,0.E4. Le générateur de chromatogramme ADAP a été obtenu en utilisant une taille minimale de balayage de groupe de 4, un seuil d'intensité de groupe de 1,0.E4, une intensité maximale de 1,0.E5 et une tolérance *m/z* de 0,05 Da ou 5 ppm [20]. L'algorithme de déconvolution des ondelettes ADAP a été appliqué avec les paramètres suivants : seuil S/N = 10, hauteur caractéristique minimale = 3, seuil de coefficient/zone = 3, plage de durée maximale de 0,02 à 4,0 min, plage d'ondelettes RT de 0,02 à 0,6. Les scans SM/SM ont été appariés en utilisant une plage de tolérance *m/z* de 0,02 Da et une plage de tolérance RT de 1,0 min. Le chromatogramme a été désisotopé à l'aide de l'algorithme isotopic peak Grouper avec une tolérance *m/z* de 0,02 Da ou 10 ppm et une tolérance RT de 1,0 min. L'alignement des pics a utilisé le module d'alignement de jonction avec une tolérance *m/z* de 0,02 ou 10 ppm (poids pour *m/z* = 1, poids pour RT = 1, tolérance RT absolue = 0,3 min). La liste des pics était remplie de lacunes avec la même gamme RT et *m/z*. Le fichier de données précluster .mgf et le fichier de métadonnées .csv correspondant (pour RT, les zones et l'intégration des formules) ont été exportés à l'aide des options intégrées dédiées. Un réseau moléculaire a ensuite été créé à l'aide du logiciel de travail en ligne hébergé chez GNPS. Les données ont ensuite été regroupées avec MS-Cluster avec une tolérance de masse des ions parents de 2,0 Da et une tolérance de masse des ions fragments de 0,5 Da pour générer des spectres consensus. Les spectres consensus contenant moins de 1 spectre ont été rejetés. Un réseau a ensuite été créé où les bords ont été filtrés pour avoir un score de cosinus minimal de 0,6 avec au moins six pics de fragments correspondants. Les bords étaient en outre maintenus si chacun des nœuds apparaissait dans les 10 nœuds les plus similaires respectifs. Lors de la recherche dans les bibliothèques GNPS, les correspondances entre les spectres de réseau et les spectres de bibliothèque nécessitaient un score de cosinus de 0,6 et au moins six pics correspondants. Les spectres groupés du réseau moléculaire ont ensuite été dérépliqués par rapport à l'ISDB, conformément aux directives édictées par Allard et ses collaborateurs [21,22]. Les paramètres d'appariement spectral ont été définis comme suit : tolérance = 0,005, seuil de score = 0,2, résultats Top K = 3. Un score basé sur la taxonomie (famille = Amaryllidaceae, genre = Crinum) a ensuite été appliqué aux correspondances annotées. Le réseau moléculaire généré ont été visualisés à l'aide du logiciel Cytoscape 3.5.1 [23] et ChemViz 2 pour l'affichage de la structure.

2.6. Evaluation des activités biologiques

Les essais antiplasmodial et cytotoxique ont été réalisés selon les méthodes décrites par Otogo N'Nang et collaborateurs (2018) [24].

2.6.1. Activité antiplasmodiale

La souche FcB1/Colombia de *Plasmodium falciparum* résistante à la chloroquine a été obtenue auprès du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France (n°MNHN-CEU-224-PfFCB1). Les parasites ont été maintenus *in vitro* dans des érythrocytes humains dans un milieu RPMI 1640 additionné de 8 % (v/v) de sérum humain inactivé par la chaleur à 37 °C sous une atmosphère de 3 % de CO_2, 6 % d'O_2 et 91 % de N_2. Les globules rouges humains et le sérum ont été fournis par l'Etablissement Français du Sang Ile de France sous l'agrément C-CPSL-UNT n°13/EFS/126. La sensibilité aux médicaments *in vitro* a été mesurée par incorporation de [3H]-hypoxanthine. Des solutions mères des échantillons à tester ont été préparées dans du DMSO. Les composés ont été dilués en série deux fois avec 100 µL de milieu de culture dans des plaques à 96 puits. Des cultures de parasites asynchrones (100 µL, 1% de parasitémie et 1% d'hématocrite final) ont ensuite été ajoutées à chaque puits et incubées pendant 24 h à 37°C avant l'ajout de 0,5 µCi de [3H]-hypoxanthine (GE Healthcare ; 1 à 5 Ci.mmol/mL) par puits. Après une nouvelle incubation de 24 h, les plaques ont été congelées et décongelées. Les lysats cellulaires ont ensuite été collectés sur des filtres en fibre de verre et comptés dans un spectromètre à scintillation liquide. L'inhibition de la croissance pour chaque concentration de médicament a été déterminée par comparaison de la radioactivité incorporée dans la culture traitée avec celle de la culture témoin maintenue sur la même plaque. La concentration provoquant une inhibition de croissance de 50 % (CI_{50}) a été obtenue à partir de la courbe concentration-réponse de la substance et les résultats ont été exprimés sous forme de valeurs moyennes ± écarts-types déterminés à partir de trois expériences indépendantes. Le diphosphate de chloroquine, utilisé comme témoin positif, a été acheté chez Sigma (pureté > 99 %).

2.6.2. Activité cytotoxique

La cytotoxicité des composés isolés a été étudiée sur la lignée cellulaire du cancer du colon humain HCT116, dans un test au MTT. En bref, les cellules (5.10^4/mL) ont été ensemencées dans une plaque à 96 puits à 100 µL/puits et incubées à 37 °C avec 5 % de CO_2 pendant 24 h. Des dilutions en série de deux fois des composés dans le milieu de culture DMEM+10 % de sérum bovin ont été ajoutées (100 µL/puits) aux cellules HCT116 adhérentes et encore incubées pendant 3 jours à 37 °C. Le réactif MTT (concentration finale de 0,5 mg/mL) a été ajouté à chaque puits et 4h plus tard, la plaque a été lavée deux fois avec du PBS (solution saline tampon phosphate). Les cristaux de formazan ont été dissous avec 100 µL de DMSO/puits et l'absorbance a été mesurée à 570 nm et 630 nm à l'aide d'un lecteur de microplaques (Bio-Rad 680). Les résultats ont été exprimés en pourcentage des valeurs de densité optique (DO) (% de viabilité cellulaire) par rapport aux valeurs de densité optique (DO) des cellules témoins sans composés (fixés à 100 % de viabilité). Le paclitaxel (Cayman Chem, pureté ≥ 98 %) a été utilisé comme témoin positif.

3. Résultats et discussion

3.1. Isolement et structure des composés

L'analyse par LC-DAD-MS de l'extrait alcaloïdique des bulbes séchés de *C. scillifolium*, trouvé en partie responsable de l'activité antiplasmodiale de cet organe (voir **Tableau VI**), indiquait sur son chromatogramme ionique total (TIC) la présence de pics d'ion moléculaire à *m/z* 292,1540, 304,1488, 314,1351, 330,1303 et 360,1503, non détectés auparavant suite à l'analyse par déréplication. Les points de repère MS^2 observés nous ont amenés à orienter nos efforts d'isolement vers ces composés spécifiques prioritaires en raison de leur structure présumée nouvelle. L'isolement de ces composés, réalisé par fractionnement chromatographique flash sur colonnes de gel de silice suivi de purification par HPLC à barrette de diode (DAD), fourni les composés **1** à **5** (**Figure 1**) ainsi que des structures connues (**6**–**13**). L'élucidation structurale de ces composés a pu être réalisée grâce à leurs données spectroscopiques.

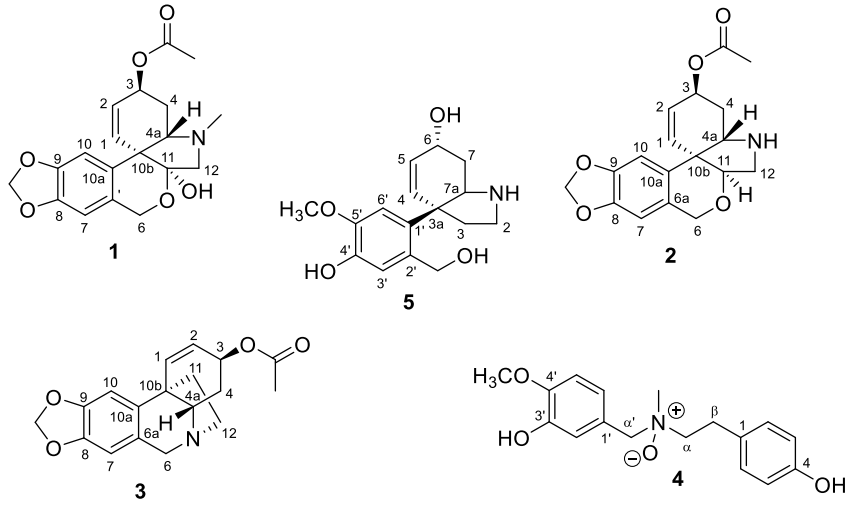


Figure 1 : Structures des composés nouveaux isolés

Le composé **1** a été obtenu sous la forme d'un solide amorphe avec une formule moléculaire de $C_{19}H_{21}NO_6$, établie grâce à son spectre de masse en HRSMIES qui présente l'ion $[M+H]^+$ à m/z 360,1448 (calculé pour $C_{19}H_{21}NO_6$, 360,14416). L'étude préliminaire du spectre de RMN ^1H a montré deux singulets à δ_H 6,75 (H-7) et 6,58 (H-10) et un groupe méthylène à δ_H 5,79 (2H, s), qui a été diagnostiqué à celui d'un cycle 1,3-dioxolane, comme souvent rencontré dans les alcaloïdes d'Amaryllidaceae. Le spectre de RMN ^1H comprenait également un doublet de triplets à δ_H 5,75 (J = 10,5, 1,6 Hz) et un large doublet à δ_H 5,84 (J = 10,5 Hz), attribuables à ceux de protons oléfiniques, un large doublet de doublet de doublets à δ_H 5,62 (J = 9,5, 6,8, 1,6 Hz) correspondant au méthine oxygéné adjacent, dont les connectivités sont décrites par l'analyse du spectre COSY (**Figure 2**). L'analyse approfondie du spectre de RMN ^1H, ainsi que les corrélations COSY, ont déterminé H-3 comme la composante X d'un système de spins ABMX, où les AB sont les deux signaux de méthylène diastéréotopique apparaissant comme un multiplet à δ_H 2,29 et un doublet de doublet de doublets à δ_H 1,74 (J = 13,5, 9,5, 2,2 Hz), et la partie M est un proton à δ_H 2,94. Ces données de RMN sont évocatrices du cycle C des alcaloïdes de type tazettine [25]. Les signaux correspondant à un groupement NCH_3, résonnant à δ_H 2,46, un système AB assigné aux protons méthyléniques diastéréotopiques de C-12, et un dernier doublet de système AB de spin dû à un méthylène diastéréotopique oxygéné à δ_H 4,63 et 4,98 étaient en accord avec une structure de type tazettine telle que soutenue par les corrélations HMBC (**Figue 3** et **Tableau I**), qui ont conduit à déterminer la structure plane de **1**. En déduisant la conformation en demi-chaise du cycle C, l'amplitude de la constante de couplage entre H-3 et H-4B (9,5 Hz) et H-3 et H-4A (6,8 Hz) a suggéré les orientations α- et β-pseudoaxiales de H-3 et H-4B, donc une orientation α-pseudoéquatoriale de H-4A, en plein accord avec les données spectroscopiques du composé structurellement apparenté, la jonquailine [25]. Ensuite, la valeur de 2,2 Hz déterminée entre H-4B et H-4a établit une disposition β-pseudoéquatoriale de H-4a, en cohérence avec l'orientation consensuelle de ce proton par rapport aux considérations biosynthétiques [26]. Ces assignations sont également confirmées par la corrélation observée sur le spectre NOESY de H-3 avec H-4A et de H-4a avec H-4B (**Figure 2**). La géométrie de **1**, optimisée par la DFT du conformère de plus basse énergie, a révélé que l'information structurelle suggérée par les corrélations NOESY de cette molécule doit être interprétée très prudemment, en raison de la disposition β-pseudoéquatoriale de H-4a qui présente une distance interatomique à peu près similaire avec les deux protons de la paire méthylénique diastéréotopique H-4A et H-4B (**Figure 3A**). Dans ces conditions, il est apparu délicat de tirer une quelconque conclusion quant aux dispositions synfaciales ou antifaciales de H-3 et de H-4a sur la base de leurs corrélations NOE par rapport à H-4. Finalement, la configuration relative de **1** a été déterminée par la méthode de probabilité DP4 qui démontre avec une valeur de 90,9 % l'équivalence structurelle de **1** avec le diastéréoisomère **1A** qui, de manière satisfaisante, donne des valeurs de constante de couplage calculées en excellent accord avec nos valeurs expérimentales (**Figure 2**). La configuration absolue de **1** a été étudiée en comparant son spectre de DCE avec ceux de la tazettine et de la pretazettine rapportés dans la littérature. Le spectre de DCE de **1**, affichant un arrangement positif et négatif autour respectivement de 240 nm et 290 nm, rappelait fortement une fusion *Cis* des cycles B/D de tazettine [27,28]. Ces corrélations empiriques s'étant parfois avérées défaillantes [29], la configuration absolue (3*S*, 11*S*) de **1** a été finalement définie sur la base de la comparaison des spectres de

DCE calculé (DFT-TD) et expérimental (**Figure 3B**). Ainsi, ces données spectroscopiques ont permis de définir le composé **1** comme étant le dérivé acétylé de la 3-O-déméthyltazettine [28], que nous avons nommé scillitazettine (**Figure 1**).

Tableau I : RMN 1D et 2D au 400 MHz et du composé **1** dans le CD_3OD

N°	^{13}C (δ, ppm)	^{1}H (δ, ppm), m (J, Hz)	COSY	HMBC	NOESY
1	132,3	5,75, td (10,5 ; 1,6 ; 1H)	H-2	C-2 ; C-3 ; C-4a ; C-10b	
2	130,8	5,84, d (10,5 ; 1H)	H-1 ; H-3	C-1 ; C-4 ; C-10b	
3	69,2	5,62, ddd (9,5 ; 6,8 ; 1,6 ; 1H)	H-4 ; H-4a ; H-1	C-1 ; C-2 ; MeCO$_2$	H-4A
4	27,2	2,29, m (1H) (H-4A) 1,74, ddd (13,5 ; 9,5 ; 2,2 ; 1H) (H-4B)	H-3	C-2 ; C-3 ; C-4a ; C-10b ; NMe	H-3 H-4a
4a	72,9	2,94, m (1H)	H-4A ; H-4B	C-2 ; C-3 ; C-10b ; NMe	H-4B
6	63,5	4,63, d (14,8 ; 1H) (H-6A) 4,98, d (14,8 ; 1H) (H-6B)	H-6B H-6A	C-7 ; C-8 ; C-10a ; C-10b ; C-11	
6a	128,2	-			
7	110,6	6,75, s (1H)		C-6 ; C-7 ; C-8 ; C-9 ; C-10a	
8	148,7	-			
9	149,0	-			
10	106,0	6,58, s (1H)		C-6a ; C-8 ; C-9 ; C-10b	
10a	128,5	-			
10b	51,6	-			
11	103,2	-			
12	66,3	2,74, d (10,9, 1H) (H-12A) 3,32, d (10,9 ; 1H) (H-12B)	H-12B H-12A	C-3 ; C-4a ; C-6 ; C-10a ; C-10b ; NMe	
OCH$_2$O	102,9	5,79, s (2H)		C-8 ; C-9	
N-Me	43,9	2,46, s (3H)		C-4a ; C-10b ; C-11 ; C-12	
MeCOO	173,4	-			
MeCOO	21,9	2,13, s (3H)		MeCO$_2$	

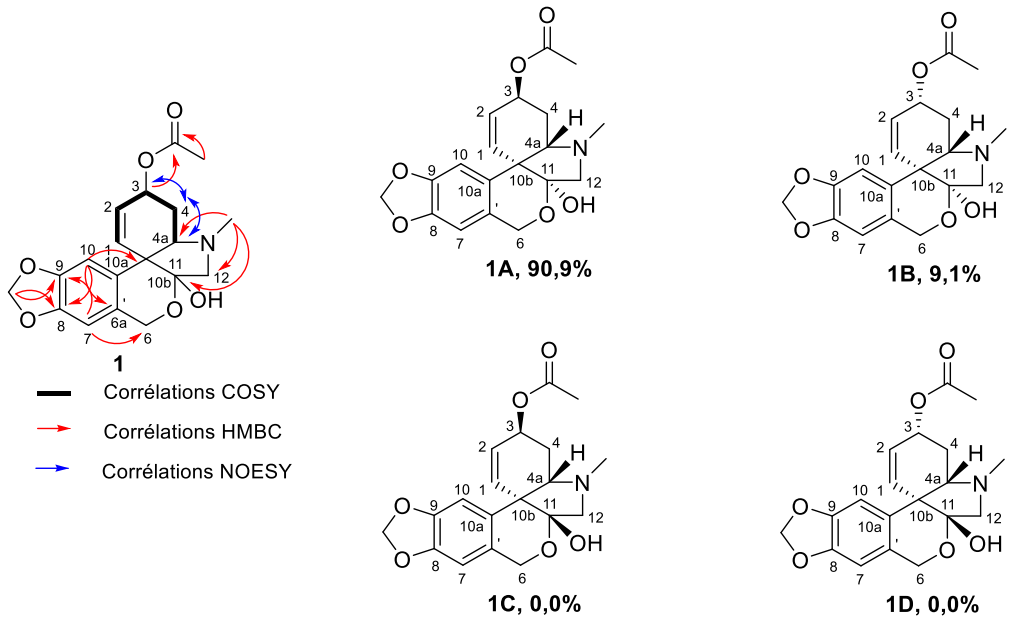


Figure 2 : Corrélations importantes en RMN 2D de **1** et différents diastéréoisomères (**1A–1D**) étudiés avec leur score obtenu en utilisant la DP4

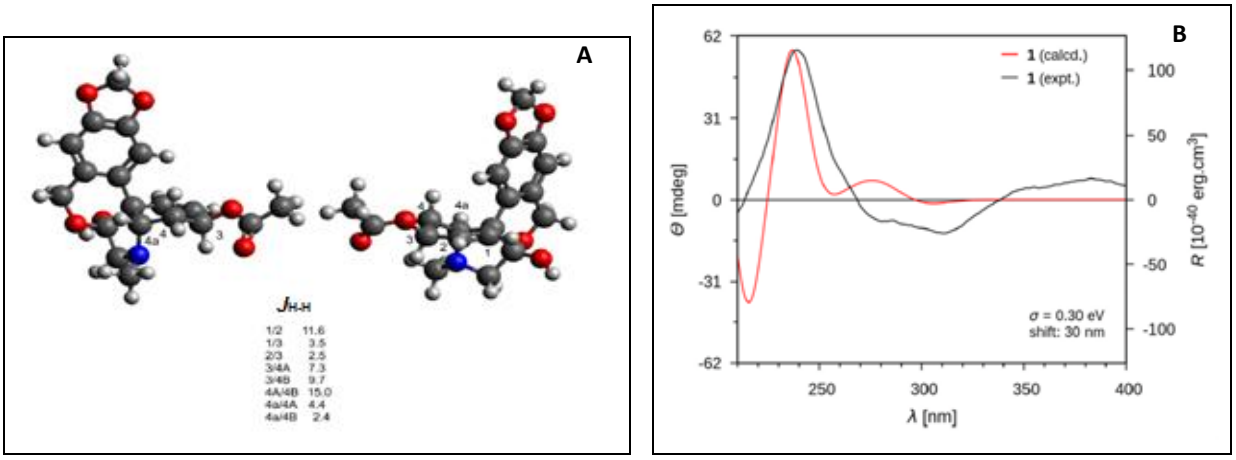


Figure 3 : Géométries optimisées par DFT et valeurs $J_{H\text{-}H}$ prédites (**A**) de **1** ;
Spectres de DCE calculé et expérimental (**B**) de **1**

Le composé **2** a été obtenu sous la forme d'un solide amorphe blanc. Les données de RMN ^{13}C et HRSMIES ont permis d'établir sa formule moléculaire de $C_{18}H_{19}NO_5$, différent de celle du composé **1** par la perte d'un groupe méthyle et d'un fragment OH. Les données de RMN ^{1}H et ^{13}C présentaient de nombreux signaux analogues à ceux observés avec **1**, notamment ceux du noyau méthylènedioxyphénylène, du méthylène diastéréotopiques oxygénés du cycle B et du système de spins ABMX du cycle C. Les principales différences étant la disparition du signal de NCH_3 et l'apparition d'un proton méthine oxygéné résonnant à δ_H 4,12 (1H, dd, J = 6,0, 1,0 Hz)/δ_C 80,2 ppm (**Tableau II**) qui a apparemment remplacé le carbone hémicétalique C-11, en accord avec les données spectroscopiques des dérivés de la prétazettine [30,31]. Cette hypothèse a été confirmée par ce proton comme étant la composante X d'un système de spins ABX comprenant un groupe méthylène diastéréotopique (δ_H 3,73 (1H, dd, J = 13,0, 6,0 Hz) et δ_H 3,66 (1H, dd, J = 13,0, 1,0 Hz)). L'amplitude des constantes de couplage $J_{11/12\alpha}$ et $J_{11/12\beta}$, relativement faible, semble entrevoir une orientation α de H-11 [32]. Ce qui a été renforcé par l'existence d'un effet NOE entre H-1 et H-11 (Figure 4). Toutefois, comme dans le cas de **1**, les géométries optimisées par DFT du conformère de plus basse énergie pour cette structure provisoire de **2** expliquaient le faible degré d'informations pouvant être extraites du spectre NOESY, notamment en ce qui concerne les distances interatomiques presque identiques entre H-3 et les deux protons méthyléniques diastéréotopiques H_2-4 (**Figure 4A**). La configuration relative de **2** était donc principalement basée sur des analyses de constantes de couplage et une comparaison avec des travaux antérieurs. La faible amplitude des constantes de couplage vicinales entre H-3 et les deux protons méthyléniques diastéréotopiques H_2-4 ainsi que la grande valeur de constante de couplage de H-4a avec H-4A (J = 13,4 Hz) laissaient entendre une orientation α de H-3 [33-35], qui a également été soutenu par l'existence de connectivité en NOE entre H-3 et H-4A (**Figure 5**).

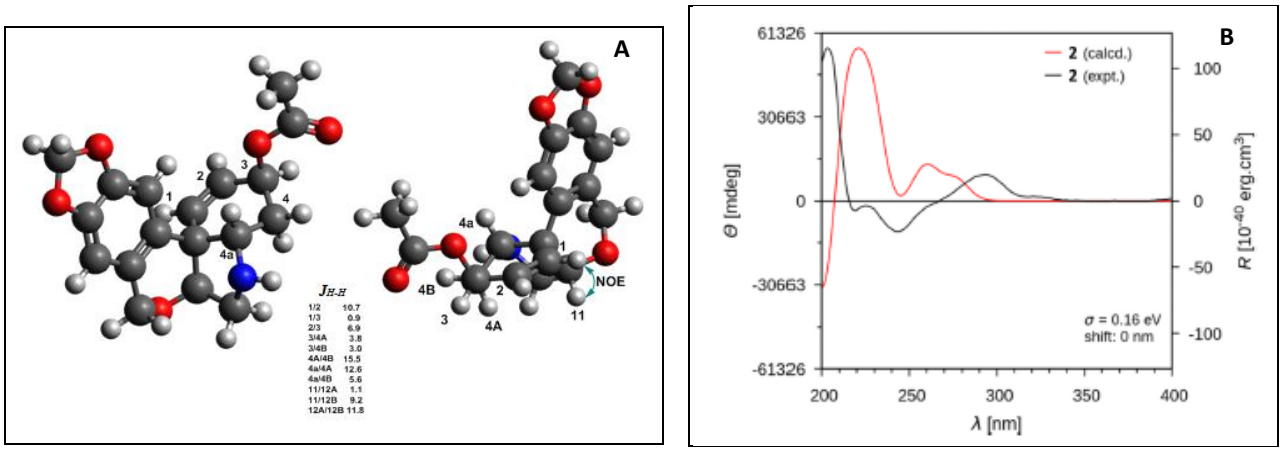


Figure 4 : Géométries optimisées par DFT et valeurs $J_{H\text{-}H}$ prédites (**A**) de **2** ;
Spectres de DCE calculé et expérimental (**B**) de **2**

Pour obtenir une validation indépendante de cette configuration relative déterminée, des calculs DFT-NMR ont été effectués pour les quatre candidats diastéréoisomères différents en C-3 et C-11. Ainsi, le calcul de DP4 a abouti à la prédiction du diastéréoisomère **2A** avec une probabilité de 81,0 % (**Figure 5**). Finalement, la configuration absolue de **2** a été attribuée sur la base d'une comparaison entre les spectres de dichroïsme circulaire calculé (TD-DFT) et expérimental (**Figure 4B**). Le composé **2** que nous avons nommé scilli-N-desmethylpretazettine appartient à une classe structurale rare, les N-desméthylprétazettines. En effet, la scilli-N-desméthylprétazettine (**2**) est la troisième structure de ce type, les deux premières étant signalées simultanément de *Crinum bulbispermum* [36]. D'un point de vue stéréochimique, bien qu'une configuration absolue complète

soit proposée par les auteurs, leurs affirmations ne sont étayées par aucune caractéristique spectroscopique convaincante car les valeurs des constantes de couplage vicinal sont partiellement décrites et ne sont pas discutées et le spectre DCE n'a même pas été enregistré [36]. Une autre originalité dans la structure de **2** est l'orientation α de H-11, ici signalée pour la première fois dans la série prétazettine/tazettine [37]. Il était autrefois proposé qu'une seule prétazettine ait un proton d'hydrogène orienté 11α mais la détermination de ce composé, à savoir la 11-désoxy-12-méthoxycriwelline, ne reposait que sur des données GC-MS, rendant sa structure très incertaine [37,38].

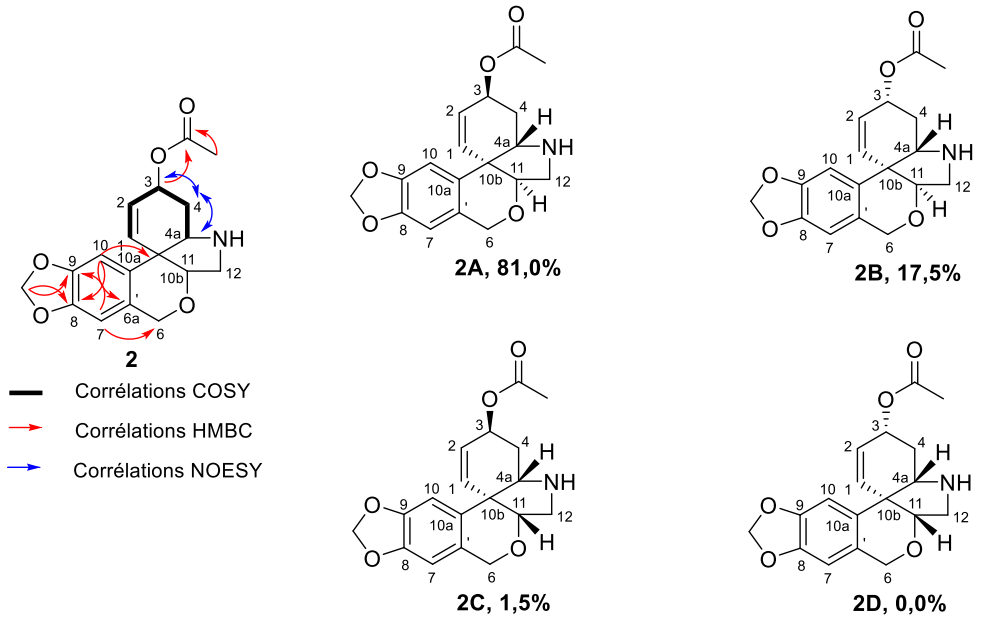


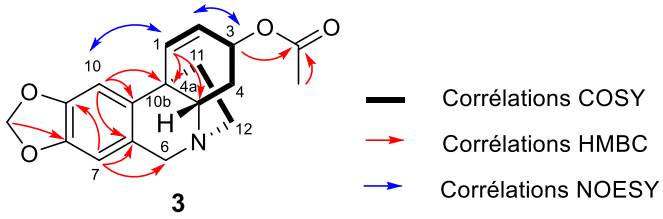
Figure 5 : Corrélations importantes en RMN 2D de **2** et différents diastéréoisomères (**2A–2D**) étudiés avec leur score obtenu en utilisant la DP4

Tableau II : RMN 1D et 2D au 400 MHz et du composé **2** dans le CD_3OD

N°	^{13}C (δ, ppm)	^{1}H (δ, ppm), m (J, Hz)	COSY	HMBC	NOESY
1	132,3	5,75, td (10,5 ; 1,6 ; 1H)	H-2	C-2 ; C-3 ; C-4a ; C-10b	
2	130,8	5,84, d (10,5 ; 1H)	H-1 ; H-3	C-1 ; C-4 ; C-10b	
3	69,2	5,62, ddd (9,5 ; 6,8 ; 1,6 ; 1H)	H-4 ; H-4a ; H-1	C-1 ; C-2 ; Me<u>C</u>O$_2$	H-4A
4	27,2	2,29, m (1H) (H-4A) 1,74, ddd (13,5 ; 9,5 ; 2,2 ; 1H) (H-4B)	H-3	C-2 ; C-3 ; C-4a ; C-10b ; N<u>Me</u>	H-3 H-4a
4a	72,9	2,94, m (1H)	H-4A ; H-4B	C-2 ; C-3 ; C-10b ; N<u>Me</u>	H-4B
6	63,5	4,63, d (14,8 ; 1H) (H-6A) 4,98, d (14,8 ; 1H) (H-6B)	H-6B H-6A	C-7 ; C-8 ; C-10a ; C-10b ; C-11	
6a	128,2	-			
7	110,6	6,75, s (1H)		C-6 ; C-7 ; C-8 ; C-9 ; C-10a	
8	148,7	-			
9	149,0	-			
10	106,0	6,58, s (1H)		C-6a ; C-8 ; C-9 ; C-10b	
10a	128,5	-			
10b	51,6	-			
11	103,2	-			
12	66,3	2,74, d (10,9, 1H) (H-12A) 3,32, d (10,9 ; 1H) (H-12B)	H-12B H-12A	C-3 ; C-4a ; C-6 ; C-10a ; C-10b ; N<u>Me</u>	
OCH$_2$O	102,9	5,79, s (2H)		C-8 ; C-9	
N-Me	43,9	2,46, s (3H)		C-4a ; C-10b ; C-11 ; C-12	
Me<u>C</u>OO	173,4	-			
<u>Me</u>COO	21,9	2,13, s (3H)		Me<u>C</u>O$_2$	

Le composé **3** a été isolé sous la forme d'un solide amorphe blanc. Sa formule moléculaire a été déduite comme étant $C_{18}H_{19}NO_4$ grâce au spectre en HRSMIES ($[M+H]^+$: 314,1389 ; calculé pour $C_{18}H_{19}NO_4$, 314,13870) et les données de RMN ^{13}C. Le

spectre de RMN ^{1}H a révélé des analogies pour un noyau méthylènedioxyphénylène comprenant les protons méthylènedioxy à δ_H 5,91 (2H, s) et les protons aromatiques para-disposés à δ_H 6,61 (1H, s) et 6,97 (1H, s), oléfiniques à δ_H 6,77 (1H, d, J = 10,0 Hz) et 5,94 (1H, dd, J = 10,0, 5,1 Hz), le système de spin ABMX comprenant une paire de méthylène diastéréotopique à δ_H 2,04 et 2,07, un méthine oxygéné à δ_H 5,33 (1H, td, J = 5,1, 4,7 Hz), notamment lié à un de groupe acétyle dont le méthyle résonne à δ_H 1,99 (3H, s), et un méthine portant un hétéroatome (obligatoirement l'atome d'azote en raison des exigences de la formule moléculaire) à δ_H 3,52 (1H, dd, 12,1, 3,9 Hz). Un deuxième système de spin comprenait deux paires de protons de méthylène diastéréotopiques résonnant à δ_H 2,07/2,25 et à δ_H 3,12/3,52 ppm, ces dernières étant diagnostiqués portés par un carbone C-N, et enfin une deuxième paire de méthylène diastéréotopique lié à N résonnant à δ_H 3,99 et 4,51 ppm. Dans l'ensemble, ces caractéristiques spectroscopiques ont permis de définir un squelette plan de type crinane/hémanthamine, comme l'attestent en outre les corrélations hétéronucléaires à longue distance décrites à la **Figure 6**. L'amplitude des constantes de couplage entre les protons oléfiniques (H-1 et H-2) et H-3 a été utilisée pour déterminer l'orientation relative de ce proton par rapport au pont éthano C-11/C-12. Les constantes de couplage actuellement observées des protons oléfiniques (J_{1-3} = 0 Hz ; J_{2-3} = 5,1 Hz) étaient congruentes avec une orientation *trans* du substituant acétate en C-3 vers le pont à deux carbones [39-41]. La configuration absolue de **3** a ensuite été établie par dichroïsme circulaire. Comme précédemment rapporté pour divers dérivés de l'hémanthamine, à travers l'effet Cotton positif autour de 290 nm et l'effet Cotton négatif autour de 250 nm qui diagnostiquaient d'un alcaloïde avec un pont éthano dans une orientation α [27,39,42]. Au total, ces données spectroscopiques (**Tableau III**) ont identifié le composé **3** comme étant la 3-O-acétylvittatine. Il convient de noter que la 3-O-acétylvittatine a été provisoirement identifiée à partir de plusieurs Amaryllidaceae [43,44]. Pour autant que l'on puisse en juger, tous les rapports structuraux liés à ce composé sont basés sur des schémas de fragmentation par spectrométrie de masse après chromatographie en phase gazeuse ou liquide et il semble que cette molécule n'ait pas été isolée auparavant.



3

Figure 6 : Corrélations importantes en RMN 2D de **3**

Tableau III : RMN 1D et 2D au 400 MHz et du composé 3 dans le CD_3OD

N°	^{13}C (δ, ppm)	^{1}H (δ, ppm), m (*J*, Hz)	COSY	HMBC	NOESY
1	134,5	6,77, d (10,0, H)	H-2	C-4a, C-10b	H-2, H-10
2	124,8	5,94, dd (10,0, 5,1, 1H)	H-3, H-1	C4, C-10b	H-3, H-1
3	67,3	5,62, td (5,1, 4,7, 1H)	H-4A, H-4B, H-1	MeCOO	H-2
4	29,7	2,07, ddd (10,1, 5,1, 1,1, 1H) (H-4A) 2,04, m, (1H) (H-4B)	H-3, H4a	-	-
4a	64,8	3,52, dd (12,1, 3,9, 1H)	H-4A/H-4B	-	-
6	61,9	3,99, d (16,0, 1H) (H-6A) 4,51, d (16,0, 1H) (H-4B)	-	-	-
6a	136,5	-	-	-	-
7	108,0	6,61, s (1H)	-	C-6, C-6a, C-8, C-9	-
8	148,7	-	-	-	-
9	148,3	-	-	-	-
10	104,0	6,97, s (1H)	-	C-6a, C-8, C-9, C-10a, C-10b	-
10a	125,9	-	-	-	-
10b	45,7	-	-	-	-
11	44,0	2,07, m (1H) (H-11A) 2,25, m (1H)	H-12	-	-
12	53,8	3,12, m (1H) (H-12A) 3,52, m (1H) (H-12B)	H-11	-	-
OCH_2O	102,4	5,91, s (2H)	-	C-8, C-9	-
MeCOO	20,9	1,99, s (3H)	-	MeCOO	-
MeCOO	171,1	-	-	-	-

Le composé **4** a été obtenu sous la forme d'un solide amorphe blanc avec une formule moléculaire de $C_{17}H_{21}NO_4$, établie par l'ion en HRSMIES à *m/z* 304,1595 (calculé pour $C_{17}H_{21}NO_4$, 304,15433). Le spectre de RMN ^{1}H de **4** a révélé un système de spin AA'BB' comprenant deux paires de doublets à deux protons à δ_H 7,11 (2H, d, J = 8,2 Hz) et 6,76 (2H, d, J = 8,2 Hz), un ensemble de protons aromatiques de système ABX à δ_H 7,04 (1H, dd, J = 8,3, 2,4 Hz), 7,07 (1H, d, J = 2,4 Hz) et 7,01 (1H, d,

J = 8,3 Hz), trois signaux mal résolus de méthylène à δ_H 3,15, 3,57 et 4,57 (ces deux derniers étant liés à des hétéroatomes en raison de leurs signaux de carbone résonnant respectivement vers δ_C 29,6, 69,3 et 73,2), un groupe méthoxyle à δ_H 3,90 (3H, s) et un -groupe de N-méthyle à δ_H 3,22 (3H, s) ppm. Ces données de RMN (**Tableau IV**) évoquaient une appendice de 1-benzylphényléthylamine des dérivés de la norbelladine [26,45]. Cette hypothèse a été validée par les corrélations HMBC du groupe N-méthyle à δ_H 3,22 avec les carbones à δ_C 69,3 (C-α) et $_C$ 73,2 (C-α′) ppm (**Figure 7**). Le déplacement chimique à champ faible des protons et des carbones en alpha de l'azote par rapport aux dérivés apparentés de la norbelladine suggère la nature quaternaire de l'atome d'azote, conformément aux exigences de la formule moléculaire qui nécessitaient l'introduction d'un atome d'oxygène supplémentaire [46-48]. Cette structure a finalement été validée par comparaison avec les données de RMN de la molécule non N-oxydée [10], c'est-à-dire la 4′-O,N-diméthylnorbelladine co-isolée, et a donc été nommée la 4'-O,N-diméthylnorbelladine N-Oxyde. L'activité optique nulle et l'absence de tout effet Cotton ont déterminé le statut racémique du composé **4.**

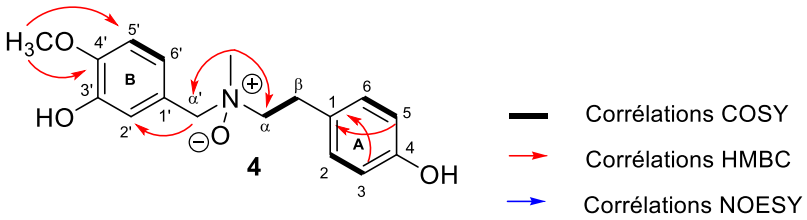


Figure 7 : Corrélations importantes en RMN 2D de **4**

Tableau IV : RMN 1D et 2D au 400 MHz et du composé **4** dans le CD_3OD

N°	^{13}C (δ, ppm)	^{1}H (δ, ppm), m, (*J*, Hz)	COSY	HMBC
1	127,8	-	-	-
2/6	130,6	7,11, d (8,2, 1H)	H-3/H-5	C-β, C-4, C-3/C-5, C-2/C-6, C-1
3/5	116,2	6,78, d (8,2, 1H)	H-2/H-6	C-1, C-4, C-3/C-5, C-2/C-6
4	157,8	-	-	-
α	29,6	3,16, sl (2H)	H-β	C-2/C-6
β	69,3	3,57, m (2H)	H-α	-
α’	73,2	4,57, sl (2H)	-	C-2’, C-1’
1’	122,0	-	-	-
2’	120,2	7,07, d (2,4, 1H)	-	C-α’, C-3’, C-4’, C-6’
3’	147,8	-	-	-
4’	150,4	-	-	-
4’-O<u>Me</u>	56,4	3,90, s (3H)	-	C-4’, C-5’
5’	112,5	7,01, d (8,3, 1H)	H-6’	C-1’, C-3’, C-4’, C6’
6’	125,4	7,04, dd (8,3, 2,4 1H)	H-5’	C-3’, C-α’, C-1’, C-4’
N-<u>Me</u>	53,1	3,22, s (3H)	-	C-α’, C-α

Le composé **5** a été isolé sous forme d’un solide blanc. La formule moléculaire de $C_{16}H_{21}NO_4$ a été déduite du spectre HRSMIES qui, aidé par le spectre de RMN ^{13}C montrant seize signaux de carbone, donne le pic ionique $[M+H]^+$ à *m/z* 292,1540 (calculé pour $C_{16}H_{21}NO_4$, 292,1549). Les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C révèlent également un certain degré de similarité avec ceux de **1**. Les quelques différences importantes observées sont relatives à l’absence des groupements N-méthyle et acétate, l’ouverture du cycle méthylènedioxyle et du carbone acétale. La conséquence de ces ouvertures a fait apparaître un méthoxyle (δ_H 3,86, s, 3H ; δ_C 56,3) et un oxyméthylène (δ_H 4,24, d, 1H/ δ_H 4,72 d, 1H ; δ_C 60,6), respectivement. Les deux protons aromatiques résonnant sous forme de singulet à δ_H 6,62 (H-3′) et 7,03 ppm (H-6′) sont disposés en position para qui diagnostique un cycle aromatique tétrasubstitué correspondant au cycle A. Ce spectre montre également deux doublets (J = 10,1 Hz) typiques d'une liaison éthylénique *Cis*-disubstituée à δ_H 6,70 (H-4) et 6,03 ppm (H-5) formant un système AA’BMX de spin avec les protons apparaissant à δ_H 4,34 (H-6), 3,86 (H-7a), 2,14 (H-7A) et 1,98 ppm (H-7B), respectivement sous forme d’un multiplet, d’un large singulet, d’un large doublet et d’un large triplet. Les derniers signaux sur le spectre de RMN ^{1}H, en attente d'assignation, sont les signaux de méthylènes diastéréotopiques à δ_H 3,35/3,80 ppm (H-2), et à δ_H 2,22/2,32 ppm (H-3), tous sous forme de multiplets intégrant pour 1H chacun. Le système de spin AA’BMX a pu être facilement délimité à partir du spectre COSY (**Figures 8)**. Sur le spectre HMBC, le pic des protons à δ_H 3,86 ppm qui corrèle avec le carbone à δ_C 148,7 ppm (C-5′) permet de localiser le groupe méthoxyle sur ce carbone dont le déplacement chimique en amont a montré qu'il était disposé en ortho par rapport à un substituant oxygéné [49]. L'état du méthylène oxygéné diastéréotopique (<u>C</u>H_2OH) a pu être déterminé grâce à la corrélation du proton aromatique à δ_H 6,63 ppm (H-3’) avec le carbone à δ_C 60,6 ppm (<u>C</u>H_2OH). Par ailleurs, le proton aromatique H-6’ (δ_H 7,03) ayant montré une corrélation avec le carbone quaternaire (C-3a) résonnant à δ_C 45,5 ppm permet d’attribuer ce carbone [26]. En outre, la multiplicité et les constantes de couplage similaires des protons oléfiniques à δ_H 6,70 ppm (1H, d, J = 10,1 Hz, H-4) et 6,03 (1H, dd, J = 10,1, 5,1 Hz, H-5) ppm démontrent une orientation α du substituant OH en

C-6. Le déplacement à champ faible du proton de méthine à δ_H 3,86 ppm (1H, H-7a) montre qu'il est connecté à la fois à l'atome d'azote et au carbone quaternaire C-3a, malgré l'absence de corrélation directe basée sur le spectre HMBC. La multiplicité de H-7a n'a pas pu être directement clarifiée à partir du spectre de RMN ^{1}H en raison du chevauchement de son signal avec celui du groupe méthoxyle à δ_H 3,86 ppm. Pour y remédier, des expériences de RMN bidimensionnelle à *J*-résolution se sont révélées précieuses [50]. Le spectre HSQC a alors permis de déterminer les valeurs des constantes de couplage vicinal de H-7a à 13,6 et 2,7 Hz (**Tableau V**). Ce qui a permis de diagnostiquer sa β-orientation, comme dans le composé **1** qui a révélé une similitude des couplages J_{H-H}. Le dernier degré d'insaturation requis a pu être obtenu en reliant les carbones C-3 (δ_C 42,6) et C-3a. Ce dernier, quaternaire, défini le composé **5** comme un alcaloïde de type mesembrine, également connu sous le nom d'alcaloïdes de sceletium. Cette série structurale, typique aux plantes de la famille des Aizoaceae [51], est quelque peu rare chez les Amaryllidaceae malgré leur étroite relation biogénétique [52]. Les premiers cas de nouveaux alcaloïdes de type mesembrine chez les Amaryllidaceae remontent en 1999 lorsque Döpke et ses collaborateurs ont signalé la présence de l'égonine chez *Hippeastrum equestre* (Aiton) Herb. (Amaryllidaceae) [28]. Récemment, de nouveaux mesembrines ont été signalés chez une Amaryllidaceae, *Nerine sarniensis* var. Corusca. Ce sont la sarniensine et le sarniensinol appartenant tous deux au sous-type pretazettine [53,54]. Il est très intéressant de noter que la stéréochimie en C-3a de ces composés semble être très influencée par les amplitudes des constantes de couplage des deux protons oléfiniques H-4 et H-5 [28]. Ainsi, la configuration classique 3a*R* a été attribuée au composé **5** comparativement à celle de la sarniensine qui présente une stéréochimie 3a*S* très inhabituelle du fait des signaux de protons oléfiniques apparaissant sous forme de singulet [53]. Sur la base de ces données, la structure d'un nouveaux mesembrine, nommé scillimesembrine, a été définie.

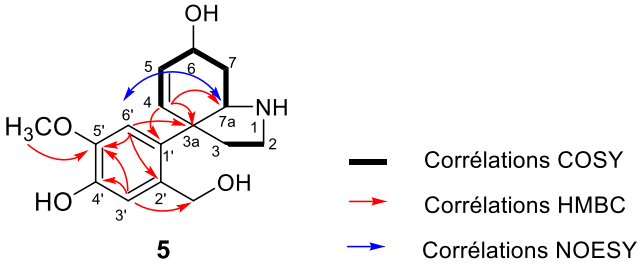


Figure 8 : Corrélations importantes en RMN 2D de **5**

Tableau V : RMN 1D et 2D au 400 MHz et du composé **5** dans le CD_3OD

N°	^{13}C (δ, ppm)	^{1}H (δ, ppm), m *J* (Hz)	COSY	HMBC	NOESY
2	53,5	3,35, m 3,80, m	H-3	-	-
3	42,6	2,22, m 2,32, m	H-2	-	-
3a	45,5	-	-	-	-
4	130,0	6,70, d (10,1)	H-5	C-3a, C-6, C-7a, C-2'	-
5	129,4	6,03, dd (10,1, 5,1)	H-4, H-6	C-3a, C-6, C-7	H-6
6	63,4	4,34, m	H-5	-	H-5
7	31,8	1,98, m 2,14, m	H-7a	-	-
7a	65,8	3,86, dd (13,6, 2,7)	H-7	-	H-6'
1′	120,6	-	-	-	-
2′	134,6	-	-	-	-
3′	115,7	6,62, s		C-2', -CH_2OH, C-4', C-5'	-
4′	147,2	-	-	-	-
5′	148,8	-	-	-	-
6′	107,8	7,03, s	-	C-3a, C-1', C-2', C-4', C-5'	H-7a
CH_2OH	60,6	4,24, d (10,0) 4,72, d (10,0)	-	-	-
OMe	56,3	3,86, s	-	C-5'	-

3.2. Activités biologiques des extraits et composés isolés

L'activité antiplasmodiale, *in vitro* sur la souche FcB1 de *P. falciparum*, des extraits éthanolique (BE) et alcaloïdique (BEal) des bulbes ainsi que de certains des composés isolés, exprimée en CI_{50} (concentration inhibitrice de 50 %), est répertoriée dans le **Tableau VI**. Les extraits éthanolique brut (BE) et alcaloïdique (Beal) des bulbes ont démontré une activité antiplasmodiale très prometteuse. Toutefois, l'activité de BEal, dix fois plus importante que celle de BE, indique que cette activité des bulbes est en partie due aux alcaloïdes présents dans cet organe. En effet, les alcaloïdes d'Amaryllidaceae sont réputés pour leurs propriétés antipaludiques [55]. Cela a donc motivé à fractionner cet extrait d'alcaloïdes par chromatographie liquide semi-préparative qui a conduit à la caractérisation de treize alcaloïdes. Certains de ces composés, quantitativement obtenus, ont pu être évalués pour leurs activités antiplasmodiale et cytotoxique. Parmi les composés nouvellement décrits testés, la scilli-N-desméthylpretazettine (**2**) a exercé l'activité la plus significative comparativement à la scillitazettine (**1**) (**Tableau VI**). Les

composés connus évalués ont montré une activité antiparasitaire faible à modérée. Parmi ceux-ci, le composé le plus actif, dans nos essais, est la lycorine qui était autrefois signalée comme exerçant une forte activité antiplasmodiale sur certaines souches, mais était également signalée inactive parfois en fonction de la souche évaluée [55-57]. Il semble que la souche FcB1 n'ait pas été évaluée auparavant sur cette molécule. La sternbergine s'est avérée moins active que la lycorine, bien qu'elle ait affiché des valeurs de CI_{50} légèrement inférieures sur les souches de *P. falciparum* précédemment testées [58]. Cette moindre activité de la sternbergine par rapport à la lycorine pourrait être due à l'ouverture du pont méthylèndioxy et/ou à l'acétylation du groupement OH en position 1. La modeste activité antiplasmodiale des dérivés de tazettine/pretazettine inclus dans cette étude est conforme aux activités antérieures obtenues avec les cinq dérivés de cette famille décrits jusqu'à présent qui ont fait état d'une activité nulle ou modérée (CI_{50} > 10 µM sur certaines souches) [56]. Ces données suggèrent que la substitution du groupement OH (Isotazettinol) par un ion acétate (Scillitazettine) baisse l'activité antiplasmodiale. Aussi pour les dérivés de la tazettine (Scillitazettine et Scilli-N-desméthylpretazettine), la présence du groupement méthyle sur l'azote baisse l'activité antiplasmodiale. De même, les membres du petit groupe des norbelladines n'ont été que peu étudiés pour leur activité antiplasmodiale, mais là encore, l'activité modeste est cohérente avec les activités nulles ou au mieux marginales rapportées jusqu'à présent [55]. Tant bien que l'extrait alcaloïdique initial soit plus actif contre *P. falciparum*, cette différence d'activité entre l'extrait brut et les composés isolés pourrait s'expliquer par la présence éventuelle d'autres molécules antiplasmodiales non isolées, ou par l'activité complémentaire ou synergique de ces molécules qui seraient peu actives séparément. L'activité cytotoxique des molécules isolées a été évaluée contre la lignée cellulaire de cancer du côlon humain HCT116 aux concentrations de 10 µM et 1 µM. Les faibles activités enregistrées (**Tableau VI**) nous ont dissuadés de calculer précisément leur valeur de CI_{50}.

Tableau VI : Activités biologiques des extraits et des composés isolés

Substances testées	P. falciparum	HCT116 [a]	
	CI_{50}	1 µM	10 µM
BE	10,8 ± 1,2*		
BEal	1,1 ± 0,2*		
Scillitazettine (**1**)	77,0 ± 2,0**	99 ± 4	95 ± 3
Scilli-N-desméthylprétazettine (**2**)	46,5 ± 2,0**	102 ± 2	102 ± 4
Asiaticumine A	42,0 ± 0,0**	100 ± 3	99 ± 5
Lycorine	11,0 ± 0,0**	99 ± 3	86 ± 5
Sternbergine	26,0 ± 2,0**	102 ± 3	99 ± 3
Isotazettinol	23,0 ± 3,0**	92 ± 4	75 ± 1
4'-*O*, *N*-Diméthylnorbelladine	30,5 ± 5,0**	100 ± 1	100 ± 2
Chloroquine	0,04 ± 0,01* 0,06 ± 0,01**	ND	ND
Paclitaxel	ND	12 ± 1	2 ± 1

ND : Non déterminée ; * Valeur en µg/mL ; ** Valeur en µM ; [a] en % viabilité

4. Conclusion

Au total, cinq alcaloïdes d'Amaryllidaceae précédemment non décrits ont été obtenus à partir de *Crinum scillifolium*. Ces structures ont été identifiées et leur isolement simplifié, sur la base de réseau moléculaire bénéficiant d'une stratégie d'annotation de pointe, y compris la déréplication par rapport à la base de données Silico hébergée chez GNPS et la repondération taxonomique ultérieure. Trois des structures isolées ont étendu la diversité des classes mineures d'alcaloïdes des Amaryllidaceae, à savoir la tazettine, la prétazettine et la norbelladine. Les attributions de configuration relative et absolue ont bénéficié de nombreuses preuves spectroscopiques. L'assistance des calculs DFT-NMR a pleinement rationalisé les constantes de couplage observées, ce qui pourrait aider à l'élucidation de la structure d'autres dérivés apparentés. Avec la Scilli-N-desméthylprétazettine (**2**), cette étude rapporte notamment la première apparition d'une prétazettine ayant l'hydrogène H-11 α-orienté. Ces molécules ont révélé de légères activités antiplasmodiales et n'ont pas exercé d'effets cytotoxiques significatifs. Plus loin, les molécules les plus actives isolées seront évaluées sous forme de combinaison afin d'établir les synergies éventuelles pouvant justifier l'activité prometteuse de l'extrait d'alcaloïdes de ces bulbes.

5. Références bibliographiques

[1] Refaat J., Kamel M.S., Ramadan M.A., Ali A.A. Crinum; an endless source of bioactive principles: a review. Part I-Crinum alkaloids: lycorine-type alkaloids. Int. J. Pharma Sci. Res. (2012a) 3(2), 1883–1890.

[2] Refaat J., Kamel M.S., Ramadan M.A., Ali A.A. Crinum; an endless source of bioactive principles: a review. Part III; Crinum alkaloids: belladine-, galanthamine-, lycorenine-, tazettine-type alkaloids and other minor types. Int. J. Pharma Sci. Res. (2012b) 3(12), 3630–3638.

[3] Refaat J., Kamel M.S., Ramadan M.A., Ali A.A. Crinum; an endless source of bioactive principles: a review. Part V. Biological profile. Int. J. Pharma Sci. Res. (2013) 4(1), 1239–1252.

[4] Koua K.B.D., Kouakou S.L., Yapo A.F., Yapi H.F., N'Tamon A.D.M., Miezan B.A. P., Kouakou G.S. Evaluation of the anticonvulsant activity of the hydroethanolic extract of *Crinum scillifolium* bulbs (Amaryllidaceae) in experimental animals. Pharmacol. Pharm. (2017a) 5(2), 25–30.

[5] Koua K.B.D., N'Tamon A.D.M., Okpekon A.T., Kouakou S.L., Yapi H.F. Evaluation of the anticonvulsant activity of the aqueous extract of *Crinum Scillifolium* bulbs (Amaryllidaceae) in experimental animals. IOSR J. Pharm. Biol. Sci. (2017b) 12, 35–39.

[6] Koua K.B.D., Kouakou S.L., Effo K.E., Droucoula G.C., Yapi H.F. Evaluation of the Analgesic Activity of the Aqueous and Hydroethanolic Extract from Crinum scillifolium Bulbs (Amaryllidaceae). Int. J. Biochem. Res. Rev. (2017c) 20(4), 1–7.

[7] Koua K.B.D., Irié-N'guessan A.G., Kouakou S.L., Effo K.E., Yapi H.F. Evaluation of sedative and anticonvulsant activities of the extracts from *Crinum scillifolium* bulbs. Asian J. Biochem. Pharm. Res. (2018a) 8, 2231–2560.

[8] Koua K.B.D., Irié-N'guessan A.G., Effo K.E., Kouakou S.L., Ayoman T.L.D., Tetchi. A.F. Evaluation of anti-inflammatory activity of *Crinum scillifolium* extracts in Wistar Rats. Int. J. Biochem. Biophys. (2018b) 6(4), 77–82.

[9] Sun Q., Shen Y.-H., Tian J.-M., Tang J., Su J., Liu, R.-H., Li H.-L., Xu X.-K., Zhang W.-D. Chemical constituents of *Crinum asiaticum* L. Var. *sinicum* baker and their cytotoxic activities. Chem. Biodivers. (2009) 6, 1751–1757.

[10] Pilar Vazquez Tato M., Castedo, L., Riguera, R. New alkaloids from *Pancratium maritimum* L. Heterocycles (1988) 27, 2833–2838.

[11] Frahm A.W., Ali A.A., Ramadan,M.A. ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of Amaryllidaceae alkaloids. I Alkaloids with the crinane skeleton. Magn. Reson. Chem. (1985) 23, 804–808.

[12] Pabuççuoglu V., Richomme P., G¨ozler T., Kivçak B., Freyer A.J., Shamma M. Four new crinine-type Alkaloids from *sternbergia* species. J. Nat. Prod. (1989) 52, 785–791.

[13] Ali A.A., Mesbah M.K., Frahm A.W. Phytochemical investigation of *Hippeastrum vittatum* growing in Egypt. Planta Med. (1981) 43, 407–409.

[14] Evidente A., Cicala M.R., Giudicianni I., Randazzo G., Riccio R. ^{1}H and ^{13}C NMR analysis of lycorine and alpha-dihydrolycorine. Phytochemistry (1983) 22, 581–584.

[15] Eichhorn J., Takada T., Kita Y., Zenk M.H. Biosynthesis of the Amaryllidaceae alkaloid Galanthamine. Phytochemistry (1998) 49, 1037–1047.

[16] Evidente A., Iasiello I., Randazzo G. Isolation of sternbergine, a new alkaloid from bulbs of sternbergia lutea. J. Nat. Prod. (1984) 47, 1003–1008.

[17] Ünver N., Noyan S., Gözler T., Önür M.A., G¨ozler B., Hesse M. Three new tazettine-type Alkaloids from *Galanthus gracilis* and *Galanthus plicatus* subsp. *byzantinus*. Planta Med. 65, 347–350.

[18] Wang M., Carver J.J., Phelan V.V., Sanchez L.M., Garg N., Peng Y., Nguyen D.D., Watrous J., Kapono C.A., Luzzatto-Knaan T. Sharing and community curation of mass spectrometry data with global natural products social molecular networking. Nat. Biotechnol. (2016) 34, 828–837.

[19] Chambers M.C., Maclean B., Burke R., Amodei D., Ruderman D.L., Neumann S., Gatto L., Fischer B., Pratt B., Egertson J., Hoff K., Kessner D., Tasman N., Shulman N., Frewen B., Baker T.A., Brusniak M.-Y., Paulse C., Creasy D., Flashner L., Kani K., Moulding C., Seymour S.L., Nuwaysir L.M., Lefebvre B., Kuhlmann F., Roark J., Rainer P., Detlev S., Hemenway T., Huhmer A., Langridge J., Connolly B., Chadick T., Holly K., Eckels J., Deutsch E.W., Moritz R.L., Katz J.E., Agus D.B., MacCoss M., Tabb D.L., Mallick P. A cross-platform toolkit for mass spectrometry and proteomics. Nat. Biotechnol. (2012) 30, 918–920.

[20] Myers O.D., Sumner S.J., Li S., Barnes S., Du X. One step forward for reducing false positive and false negative compound identifications from mass spectrometry metabolomics data: new algorithms for constructing extracted ion chromatograms and detecting chromatographic peaks. Anal. Chem. (2017) 89, 8696–8703.

[21] Allard P.-M., Péresse T., Bisson J., Gindro K., Marcourt L., Pham V.C., Roussi F., Litaudon M., Wolfender J.-L. Integration of molecular networking and in-silico MS/MS fragmentation for natural products dereplication. Anal. Chem. (2016) 88, 3317–3323.

[22] Rutz A., Dounoue-Kubo M., Ollivier S., Bisson J., Bagheri M., Saesong T., Ebrahimi S.N., Ingkaninan K., Wolfender J.-L., Allard P.-M. Taxonomically informed scoring enhances confidence in natural products annotation. Front. Plant Sci. (2019) 10, 1329, 1–15.

[23] Shannon P., Markiel A., Ozier O., Baliga N.S., Wang J.T., Ramage D., Amin N., Schwikowski B., Ideker T. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. Genome Res. (2003) 13, 2498–2504.

[24] Otogo N'Nang E., Bernadat G., Mouray E., Kumulungui B., Grellier P., Poupon E., Champy P., Beniddir M.A. Theionbrunonines A and B: dimeric vobasine alkaloids tethered by a thioether bridge from *Mostuea brunonis*. Org. Lett. (2018) 20, 6596–6600.

[25] Masi M., Frolova L.V., Yu X., Mathieu V., Cimmino A., De Carvalho A., Kiss R., Rogelj S., Pertsemlidis A., Kornienko A., Evidente A. Jonquailine, a new pretazettine-type alkaloid isolated from *Narcissus jonquilla quail*, with activity against drug-resistant cancer. Fitoterapia (2015) 102, 41–48.

[26] Jin Z., Yao G., Amaryllidaceae and *sceletium* alkaloids. Nat. Prod. Rep. (2019) 36(10), 1462–1488.

[27] Wagner J., Pham H.L., Döpke W. Alkaloids from *Hippeastrum equestre* Herb. 5. Circular dichroism studies. Tetrahedron (1996) 52, 6591–6600.

[28] Pham L., Gründemann E., Wagner J., Bartoszek M., Döpke W. Two novel Amaryllidaceae alkaloids from *Hippeastrum equestre* Herb: 3-O-demethyltazettine and egonine. Phytochemistry (1999) 51, 327–332.

[29] Vergura S., Santoro E., Masi M., Evidente A., Scafato P., Superchi S., Mazzeo G., Longhi G., Abbate S. Absolute configuration assignment to anticancer Amaryllidaceae alkaloid jonquailine. Fitoterapia (2018) 129, 78–84.
[30] Cabezas F., Ramírez A., Viladomat F., Codina C., Bastida J. Alkaloids from *Eucharis amazonica* (amaryllidaceae). Chem. Pharm. Bull. (2003) 51, 315–317.
[31] Elgorashi E.E., Drewes S.E., Van Staden J. Alkaloids from *Crinum bulbispermum*. Phytochemistry (1999) 52, 533–536.
[32] Kobayashi S., Kihara M., Shingu T., Shingu K. Transformation of tazettine to pretazettine. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) (1980) 28, 2924–2932.
[33] Brine N.D., Campbell W.E., Bastida J., Herrera M.R., Viladomat F., Codina C., Smith P.J. A dinitrogenous alkaloid from *Cyrtanthus obliquus*. Phytochemistry (2002) 61, 443–447.
[34] Zhan G., Zhou J., Liu R., Liu T., Guo G., Wang J., Xiang M., Xue Y., Luo Z., Zhang Y. Galanthamine, plicamine, and secoplicamine alkaloids from *Zephyranthes candida* and their anti-acetylcholinesterase and anti-inflammatory activities. J. Nat. Prod. (2016) 79, 760–766.
[35] Wang H.-Y., Qu S.-M., Wang Y., Wang H.-T. Cytotoxic and anti-inflammatory active plicamine alkaloids from *Zephyranthes grandiflora*. Fitoterapia (2018) 130, 163–168.
[36] Elgorashi E.E., Drewes S.E., Van Staden J. Alkaloids from *Crinum bulbispermum*. Phytochemistry (1999) 52, 533–536.
[37] Berkov S., Osorio E., Viladomat F., Bastida J. Chapter two - chemodiversity, chemotaxonomy and chemoecology of Amaryllidaceae alkaloids. In: Kn¨olker, H.-J. (Ed.), The Alkaloids: Chemistry and Biology. Academic Press (2020), pp. 113–185.
[38] Bokov D.O., Samylina I.A., Nikolov S.D. Amaryllidaceae alkaloids GC/MS analysis in *Galanthus woronowii* and *Galanthus nivalis* of Russian origin. Res. J. Pharmaceut. Biol. Chem. Sci. (2016) 7, 1625–1629.
[39] Abdel-Halim O.B., Morikawa T., Ando S., Matsuda H., Yoshikawa M.. New crinine-type Alkaloids with inhibitory effect on induction of inducible nitric oxide synthase from *Crinum yemense*. J. Nat. Prod. (2004) 67, 1119–1124.
[40] Bastida J., Codina C., Viladomat F., Rubiralta M., Quirion J.C., Husson H.P., Ma G.E. Narcissus alkaloids, XIII. Complete assignment of the NMR spectra of papyramine and 6-epi-papyramine by two-dimensional NMR spectroscopy. J. Nat. Prod. (1990) 53(6), 1456–1462.
[41] Bastida J.; Lavilla R.; Viladomat F. Chapter 3 Chemical and Biological Aspects of *Narcissus* Alkaloids. In *The Alkaloids: Chemistry and Biology*; Cordell, G. A., Ed.; Vol. 63, Academic Press (2006), pp. 87–179.
[42] Herrera M.R., Machocho A.K., Brun R., Viladomat F., Codina C., Bastida J. Crinane and lycorane type Alkaloids from *Zephyranthes citrina*. Planta Med. (2001) 67, 191–193.
[43] Tallini L., Andrade J., Kaiser M., Viladomat F., Nair J., Zuanazzi J., Bastida J. Alkaloid constituents of the Amaryllidaceae plant *Amaryllis belladonna* L. Molecules (2017) 22, 1437, 1–12.
[44] Torras-Claveria L., Berkov S., J´auregui O., Caujapé J., Viladomat F., Codina C., Bastida J. Metabolic profiling of bioactive *Pancratium canariense* extracts by GC-MS. Phytochem. Anal. (2010) 21, 80–88.
[45] Zetta L., Gatti G., Fuganti C. ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of amaryllidaceae alkaloids. J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1973) 2, 1180–1184.
[46] Sun Q., Shen Y.-H., Tian J.-M., Tang J., Su J., Liu R.-H., Li H.-L., Xu X.-K., Zhang W.-D. Chemical constituents of *Crinum asiaticum* L. Var. *sinicum* baker and their cytotoxic activities. Chem. Biodivers. (2009) 6, 1751–1757.
[47] Nair J., Campbell W., Brun R., Viladomat F., Codina C., Bastida J., 2005. Alkaloids from *Nerine filifolia*. Phytochemistry (2005) 66, 373–382.
[48] Fox Ramos A.E., Alcover C., Evanno L., Maciuk A., Litaudon M., Duplais C., Bernadat G., Gallard J.-F., Jullian J.-C., Mouray E., Grellier P., Loiseau P.M., Pomel S., Poupon E., Champy P., Beniddir M.A. Revisiting previously investigated plants: a molecular networking-based study of *Geissospermum laeve*. J. Nat. Prod. (2017) 80, 1007–1014.
[49] Stothers J. B. ^{13}C-NMR Spectroscopy: Organic Chemistry, A Series of Monographs, *Academic Press: New York*, 1972, p24.
[50] Aue W.P., Karhan J., Ernst R.R. Homonuclear broad band decoupling and two-dimensional J resolved NMR spectroscopy. J. Chem. Phys. (1976) 64(10), 4226–4227.
[51] Jeffs P.W., Archie W.C., Farrier D.S. Biosynthesis of mesembrine. Incorporation of one-carbon units and the origin of the C6 unit. Unit. J. Am. Chem. Soc. (1967) 89(10), 2509–2510.
[52] Bastida J., Viladomat F., Codina C. *Narcissus* Alkaloids. Stud. Nat. Prod. Chem. (1997) 20, 323–405.
[53] Masi M., Cala A., Tabanca N., Cimmino A., Green I., Bloomquist J., Evidente A. Alkaloids with Activity against the Zika Virus Vector Aedes aegypti (L.) Crinsarnine and Sarniensinol, Two New Crinine and Mesembrine Type Alkaloids Isolated from the South African Plant *Nerine sarniensis*. Molecules (2016) 21(11), 1432, 1–11.
[54] Masi M., van der Westhuyzen A.E., Tabanca N., Evidente M., Cimmino A., Green I.R., Evidente A. Sarniensine, a mesembrine-type alkaloid isolated from *Nerine sarniensis*, an indigenous South African Amaryllidaceae, with larvicidal and adulticidal activities against Aedes aegypti. Fitoterapia (2017) 116, 34–38.
[55] Nair J.J., van Staden J. Antiplasmodial Studies with in the Plant Family Amaryllidaceae. Nat. Prod. Commun. (2019a) 14(9), 1–6.
[56] Nair J.J., van Staden J. Antiplasmodial Lycorane Alkaloid Principles of the Plant Family Amaryllidaceae. Planta Med. (2019b) 85(8), 637–647.
[57] Nair J.J., van Staden. Antiplasmodial constituents in the minor alkaloid groups of the Amaryllidaceae. South Afr. J. Bot. (2019c) 126, 362–370.

[58] Campbell W.E., Nair J.J., Gammon D.W., Codina C., Bastida J., Viladomat F., Smith P.J., Albrecht C.F. Bioactive alkaloids from *Brunsvigia radulosa*. Phytochemistry (2000) 53, 587–591.

Enquête ethnobotanique pour un intérêt thérapeutique et d'alimentation de *Cassia occidentalis* Linn

Badock Edmond Antoine[1, 2*], Ndiaye Angèle Yandé[1, 2], Drame Abdoulaye[3], Ayessou Nicolas Cyrille[1,2], Cisse Mady[1, 2]

[1] *Université Cheikh Anta DIOP, Ecole Supérieure Polytechnique, Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), BP 5080 Dakar Fann, Sénégal*
[2]*Centre d'Etudes sur la Sécurité Alimentaire et les Molécules Fonctionnelles (CESAM-RESCIF), Dakar, Sénégal*
[3]*Laboratoire de Chimie Organique et Bio-Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques/UCAD, BP 5005, Dakar, Sénégal.*
Correspondant : edmondantoinebadock@gmail.com

Résumé

Contexte. La nécessité d'habilitation des plantes utilisées en médecine traditionnelle africaine a suscité des investigations sur *Cassia occidentalis* (*Fabaceae*) dont les connaissances sont empiriques. **Objectif**. Le but de cette étude est d'identifier les différents usages et surtout les orientations pour la santé et l'alimentation. **Méthodologie**. L'étude ethnobotanique a été menée dans cinq zones géographiques du Sénégal (Est, ouest, sud et le cantre) entre Décembre 2021 et Mars 2022 auprès de 534 utilisateurs. Ensuite, les molécules fonctionnelles telles que les polyphénols, les flavonoïdes et les tanins ont été évalués dans les feuilles et les graines de *C. occidentalis*. **Résultats acquis**. Bien que fortement utilisées en thérapie, les feuilles et les graines sont consommées dans respectivement 6,37% et 23,6% des cas. Les feuilles sont consommées sous forme de tisanes et les graines torréfiées, comme succédanées de café. Les feuilles contiennent des polyphénols (0,66 mg EAG/g), des tanins (0,29 mg AT/g), et des flavonoïdes (0,064 mg EC/g). **Conclusion et perspectives**. Ces métabolites peuvent constituer une source potentielle d'antioxydants qui peuvent impacter la santé des consommateurs. Il est alors possible d'explorer des voies d'utilisation des feuilles voire des graines de *Cassia occidentalis* comme alicaments.
Mots clés : *ethnobotanique, Cassia occidentalis, alicament*

Ethnobotanical investigations on interest uses of *Cassia occidentalis* Linn

Summary

Context. The need for clearance of plants used in traditional African medicine has led to investigations on Cassia occidentalis (Fabaceae) whose knowledge is empirical. **Objectives**. The aim of this study is to specify its different uses and especially its potential health orientations. **Methodology**. The ethnobotanical study was carried out with 534 consumers in the five zones of Senegal (East, West, South and Center) between December 2021 and March 2022. Then, polyphenols, flavonoid and tannins were quantified in leaves and seeds. **Results aquired**. Although heavily used in therapy, the leaves and seeds are consumed in 6.37% and 23.6% of cases respectively. The leaves are consumed in the form of herbal teas and the roasted seeds, as coffee substitutes. The leaves contain polyphenols (0.66 mg EAG/g), tannins (0.29 mg AT/g), and flavonoids (0.064 mg EC/g). **Conclusion and perspectives**. These metabolites can be a potential source of antioxidants that can impact the health of consumers through nutrition. It is then possible to explore ways of using the leaves and seeds of *Cassia occidentalis* as nutraceutic.
Key words: ethnobotany, *Cassia occidentalis*, nutraceutical.

1. Introduction

En Afrique, comme partout dans le monde, les populations tirent profit d'une grande variabilité de ressources végétales utiles et indispensables sur le plan médicinal [1], alimentaire et bois d'œuvre [2 ; 3]. La valeur économique de l'agriculture et des produits forestiers contribue à la création d'emplois et à la sécurité alimentaire. Cette sécurité alimentaire est tributaire de l'exploitation et de l'utilisation de la diversité spécifique de la flore par les populations locales [4]. Selon l'OMS (2013), près de 80% des populations dépendent de la médecine traditionnelle [5]. C'est pourquoi, il est important de faire une évaluation scientifique des plantes de notre pays afin d'en obtenir un maximum d'informations relatives à leur efficacité toxicologique, physiologique, pharmacodynamique et leur potentiel alimentaire corrélée par les principes actifs qu'elles contiennent. De telles études permettraient de mettre au point des médicaments ou des alicaments utilisables dans les soins de santé primaire à moindre coût.

Ainsi, l'objectif de cette investigation ethnobotanique sur *Cassia occidentalis* L. vise à fournir des informations quantifiées sur les différents usages alimentaires et médicinaux au sein de la société sénégalaise.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal *: Cassia occidentalis L*.

Les investigations ethnobotaniques ont portées sur *Cassia occidentalis* L. ou *Senna occidentalis* L. qui est un sous-arbuste de la famille des *Caesalpiniaceae* (*Fabaceae*) et de la sous-famille des *Caesalpinioideae* selon la classification phylogénétique (***Figure 1***). Il pousse tout au long de la tropicale et subtropicale, y compris les États-Unis du Texas à l'Iowa à l'est, Afrique, Asie et Australie [6]. Il est appelé aussi le faux kinkéliba et connu sous plusieurs vocables selon les ethnies.

Wolof : « bantamaré » ou « garabou aldiana » ; Sérère : « bégné fégné » ; Peul : « koudalari » ; Toucouleur : « aldiana » ou « aldianao » ; Mancagne : « parasenti » ; Diola : « bu puta » ou « kapoutéraban » ; Mandingue : « kassala » ; Bambara : « cassé » ou « ala nao » ou « baram » ou « suma kala»



Figure 1 : Images de la plante de Cassia Occidentalis avec a) les feuilles, b) la fleur, c) les gousses et d) les graines

2.2. Zones d'étude

Le Sénégal se situe sur la pointe extrême occidentale du continent africain entre 12° 8' et 16° 41' de latitude nord et 11° 21' et 17° 32' de longitude ouest. L'étude sur le terrain a été menée pendant les mois de Décembre 2021 jusqu'en Mars 2022, dans différentes zones représentatives du Sénégal (***Figure 2***), à l'Est dans la région de Tambacounda, à l'Ouest dans la région de Dakar, au Sud dans les régions de Kolda et Sédhiou, au centre dans les régions de Kaolack, Fatick et Kaffrine



Figure 2 : Situation des zones enquêtées

La population d'étude est constituée de personnes âgées de plus de 15 ans et des tradithérapeutes, herboristes demeurant dans les localités au moment de l'enquête. Un total de 534 fiches-questionnaire a été administré au cours d'entretiens individuels d'une durée d'environ une dizaine de minute chacune. Il est axé sur les habitudes thérapeutiques et alimentaires, les connaissances botaniques, les organes, les parties de la plante les plus utilisées, les indications thérapeutiques, les méthodes de récolte, le mode de préparation, les contre-indications et les fréquences d'utilisation. Les questionnaires ont été confectionnés à l'aide du logiciel Word 2013 et le dépouillement et le traitement des résultats ont été faits avec le logiciel Excel.

2.3. Screening phytochimique et dosages

Les feuilles et les graines, composant la matière végétale, ont été collectées aux mois de Décembre 2021 et Janvier 2022 lors de l'enquête, dans les zones Est, ouest, sud et le centre du Sénégal. Elles sont séchées à l'air libre à l'abri du soleil. Les graines, seul un échantillon du sud du pays a été collecté.

Mise en évidence des compositions chimiques

Screening phytochimique

Les grandes familles des métabolites secondaires ont été recherchées dans les feuilles et les ggraines de la plante des différentes zones. L'analyse phytochimique qualitative a été réalisée selon les méthodes standards en utilisant plusieurs tests : flavonoïdes test avec du NaOH [7], tanins (réaction de Stiasny suivie de celle du chlorure ferrique), alcaloïdes (réactif de Dragendorff et Mayer), stérols (réaction de Liebermann-Buchard) et saponosides (indice de mousse) [8 ; 9]. Après l'identification des composés chimiques, les polyphénols totaux, les flavonoïdes et les tanins ont été dosés quantitativement.

Dosages des métabolites secondaires

Préparation des extraits

Deux extraits sont préparés et soumis à l'analyse quantitative pour les feuilles et les graines : des extraits aqueux et hydro-éthanolique de quatre échantillons de feuilles de *Cassia Occidentalis* cueillies dans différentes zones du Sénégal et ceux d'un seul échantillon de graines de *Cassia Occidentalis*.

Dosage des métabolites secondaires

Le dosage de la teneur en polyphénols totaux a été effectué par la méthode de Folin-Ciocalteu [8], celui des flavonoïdes méthode colorimétrique décrite par [9] et pour les tanins la méthode colorimétrique de Folin Denis [10].

Analyse statistique

Les résultats analytiques obtenus de trois essais indépendants sont soumis à l'analyse de la variance (ANOVA) avec le logiciel STATISTICA 7.1. Les différences statistiques avec une valeur de probabilité inférieure à 0,05 ($p < 0,05$) sont considérées comme significatives.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

3.1.1 Structuration des enquêtés

Au total 534 personnes ont été interrogées dont 141 au Sud (Kolda et Sédhiou); 77 à l'Est (Tambacounda) ; 147 à l'Ouest (Dakar) et 169 au Centre (Kaolack, Fatick, Kaffrine). Les personnes enquêtées sont réparties en 231 hommes et 303 femmes, soient 43% de sexe masculin contre 57% de sexe féminin.

3.1.2. Consommation et usages de *Cassia occidentalis*

D'après les résultats d'enquêtes, la plante entière est particulièrement utilisée sur le plan thérapeutique et les graines et feuilles à des fins alimentaires. Les parties végétales utilisées dans la thérapie sont classées par ordre d'importance décroissante: les feuilles (98,5%), les racines (50,19%), les graines (26,78%), les rameaux (24,16%), les fruits (1,87%). Pour la consommation, les graines (23,60%) sont utilisées comme additif dans un repas ou comme substitut de café si elles sont torréfiées et les feuilles (6,37%) en cuisson dans une soupe.

En thérapie, plusieurs modes de préparations sont employés pour une administration efficiente aux traitements des patients. Ainsi, les populations, le plus souvent, utilisent la décoction (73,60%), l'infusion (70,41%), la macération (56,18%), la pulvérisation (16,48%) et la fumigation (1,69%).

Les pathologies traitées par *Cassia occidentalis* (***Figure 3***) sont : le paludisme (45,13%), la fièvre (36,70%), le rhume (31,46%), les maux de tête (20,62%), les maux de ventre (20,60%), la grippe (15,73%), les douleurs musculaires (13,30%), la toux (12,73%), l'asthme (9,18%), l'hypertension (6,93%), le diabète (6,93%), les inflammations (6,55%), la fièvre jaune (5,06%), la kératite (4,31%), faiblesse sexuelle (3,56%), la diarrhée (3,37%), les règles douloureuses (3,37%), la colique (2,99%), la ménorragie (2,43%), la dermatose (1,69%), la carie dentaire (1,68%), ulcère (1,50%), hémorroïde (0,94%), vomissement (0,56%).

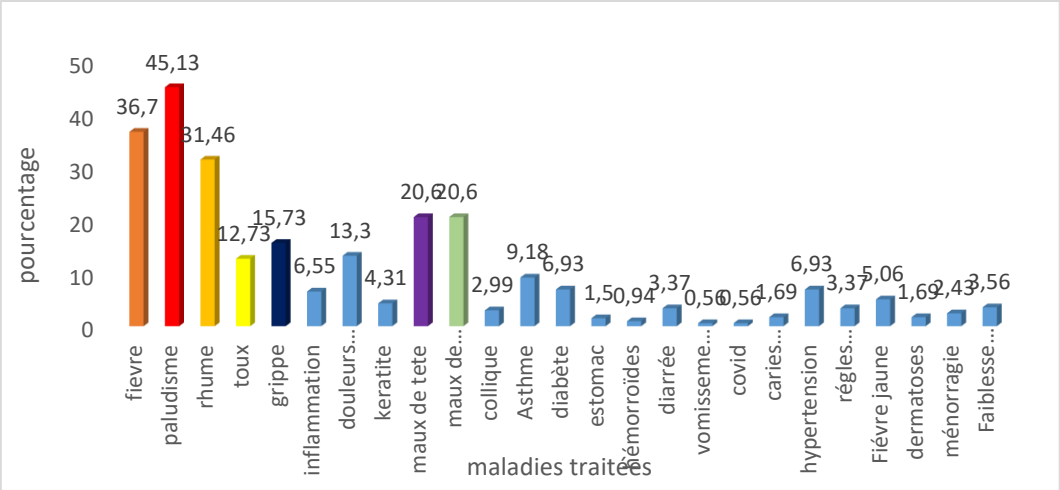


Figure 3 : les types de pathologies traitées

3.1.3. Screening phytochimique

Le screening phytochimique des extraits de Cassia occidentalis L. a révélé une présence de polyphénols, de tanins, de flavonoïdes, d'alcaloïdes et de saponosides dans les feuilles et graines de Cassia occidentalis comme récapitulé dans le **Tableau 1** suivant.

Tableau 1 : Screening phytochimique des feuilles et des graines

Organes		Feuilles/ zone				graines
Métabolites secondaires		Sud	Est	Ouest	Centre	
Polyphénols		++	++	++	++	+++
Flavonoïdes		+++	+++	+++	+++	+++
Tanins		++	++	++	+	+
alcaloïdes	RD	+++	+++	+++	+++	++
	RM	++	++	++	++	+
saponosides		+++	+++	+++	+++	+++

RM : Réactif de Mayer
RD : Réactif de Dragendorff

3.1.4. Evaluations des analyses quantitatives

Les résultats d'analyses quantitatives des feuilles ***(Tableau 2)*** montrent que les teneurs en polyphénols (TPT), flavonoïdes (TFT) et en tanins condensés (TTC) peuvent varier significativement ou non en fonction des zones d'échantillonnage et du solvant d'extraction et celles des graines (**tableau 3**) sont étudiées en fonction du solvant d'extraction.

Tableau 2 : Teneurs en métabolites secondaires des feuilles en fonction de la zone d'échantillonnage

Extraits bruts	Zone d'échantillonnage	TPT (mg EAG/g MS)	TFT (mg EC/g MS)	TTC (mg EAT/g MS)
infusion	Echantillon Sud	0,620±0,084	0,064±0,003	0,326±0,061
	Echantillon Est	0,539±0,077	0,074±0,003	0,264±0,041
	Echantillon Ouest	0,811±0,177	0,130±0,030	0,269±0,024
	Echantillon Centre	0,573±0,136	0,101±0,008	0,494±0,253
Ethanol 70%	Echantillon Sud	0,524±0,059	0,179±0,034	0,129±0,021
	Echantillon Est	0,597±0,030	0,233±0,03	0,125±0,024
	Echantillon Ouest	0,442±0,056	0,246±0,019	0,080±0,004
	Echantillon Centre	0,407±0,029	0,198±0,016	0,084±0,015

Tableau 3 : Teneurs en métabolites secondaires des graines en fonction du solvant

Extraits bruts	Graines		
	TPT (mg EAG/ g MS)	TFT (mg EC/ g MS)	TTC (mg EAT / g MS)
Infusion	3,58±0,016	0,279±0,076	1,191±0,006
Éthanol 70%	0,596±0,100	0,254±0,004	0,118±0,005

Au niveau des feuilles il n'y a pas une différence significative de la teneur en polyphénols totaux des différents échantillons sauf pour l'échantillon de la zone ouest du pays (0,811±0,177 mg EAG/g MS). Ainsi, la moyenne des teneurs en polyphénols des quatre échantillons donne respectivement, 0,636 mg EAG/g MS, et 0,493 mg EAG/g MS dans les extraits aqueux hydro-éthanolique. Les teneurs en flavonoïdes des différents extraits sont comme suit, avec une teneur plus importante dans l'extrait hydro-éthanolique (0,214 mg EC/g MS) et aqueux (0,092 mg EC/g MS). Dans l'extrait aqueux la teneur en tanin est de 0,338 mg EAT/g MS. Cependant elle est très faible dans l'extrait hydro-éthanolique avec 0,105 mg EAT/g MS.

3.2. Discussion

Cassia occidentalis est une plante à la fois alimentaire et thérapeutique utilisée par toutes les tranches d'âges. Cependant, sa contre-indication signalée dans cette enquête aux femmes enceintes et aux petits enfants renchérit les résultats d'autres auteurs [11]. Les graines sont consommées après torréfaction sous forme de succédanées de café comme c'est le cas en Tanzanie [12]. De plus les parties aériennes de *C. occidentalis* ont d'importantes valeurs nutritionnelles [13]. Pour une administration plus efficace, les populations cherchent toujours la méthode la plus simple pour préparer les phytomédicaments. Ainsi, les résultats montrent que la décoction, l'infusion et la macération sont les méthodes les plus utilisées par la population. Ces résultats sont similaires aux études menées en Côte d'ivoire [14].

D'après les résultats, *Cassia occidentalis* est utilisé dans le traitement de maladies infectieuses et parasitaires entre autres, telles que : le paludisme, le rhume, la toux, la grippe, les maux de tête, les maux de ventre, les douleurs musculaires, les inflammations. Son utilisation est très diversifiée. En effet, *Cassia occidentalis* est bien intégré dans la médecine traditionnelle pratiquée dans la région de l'Afrique de l'Ouest [15]. Ses propriétés sont diverses car, les extraits des feuilles de *C. occidentalis* L. ont une activité antipaludique [16], purgative, diurétique et anti-stomacale [17].

En outre, le screening phytochimique des organes étudiés a révélé une présence des polyphénols, des flavonoïdes et des tanins, des alcaloïdes et des saponosides; le criblage phytochimique de *senna occidentalis* présente une richesse en contenu de métabolites secondaires [18].

L'analyse des résultats du dosage montre que les teneurs en métabolites dépendent non seulement du solvant utilisé mais aussi de l'organe étudié ***(tableaux 2 et 3)***.

Les résultats de dosage montrent que la teneur en polyphénols totaux varie significativement entre les différents extraits et les différents organes. Cette disparité est un phénomène rapporté par [19]. Les teneurs en polyphénols des extraits éthanoliques des graines de *Cassia Occidentalis* sont similaires à celles trouvées par d'autres ; polyphénols (0,79±0,021 mg /g), flavonoides (0,27±0,01 mg/g), les tanins (0,87±0,03 mg/g) [20], les feuilles de *Cassia Occidentalis* ont enregistré un pourcentage de rendement en flavonoïdes plus élevé (2,45 mg/g échantillon) par rapport aux alcaloïdes (1,56 mg/g échantillon), aux tanins (0,21 mg/g échantillon) et aux phénols (0,16 mg/g d'échantillon) dans l'extrait aqueux [21].

4. Conclusion

Ce travail met en exergue les connaissances endogènes de l'utilisation de *Cassia occidentalis* au Sénégal selon les objectifs fixés. Il révèle que la plante est très utilisée en thérapie, notamment les feuilles sous forme d'extraits aqueux tandis que les graines sont utilisées comme succédanées de café. L'enquête révèle que *C. occidentalis* traite une vingtaine de maladies. Devant la diversité des propriétés médicinales des feuilles, une recherche des biomolécules dans le traitement des infections et l'application biologique pour le traitement de certaines complications pathologieques s'avère prometteuse. Ces métabolites révélés par le dosage peuvent constituer une source potentielle d'antioxydants qui peuvent impacter la santé des consommateurs. Il est alors possible d'explorer des voies d'utilisation des feuilles voire des graines de *Cassia occidentalis* comme alicaments.

5. Bibliographie

[1]. Singh, B. et Singh, B.K., "Ethnomedicinal use". *Int. J. Med and med Rech.,* (2012). **3**(12): 4780-4790.
[2]. Gueye, M.; Cisse, A.; Diatta, C. D.; Diop, S. et Koma, S. "Etude ethnobotanique des plantes utilisées contre la constipation chez les Malinké de la communauté rurale de Tomboronkoto, Kédougou (Senegal)''. *Int. Biol. Chem. Sci.,* (2012) **6**(2): 773-781.
[3]. Bassene, C.; Sambou, K. S. ; Diatta, A. A. et Sambou, B. "Étude floristique et ethnobotanique des plantes utilisées en Basse Casamance (Sénégal): Cas de la commune de Mlomp''. *Rev. Mar. Sci. Agron. Vét.* (2020) 8(1):42-49
[4]. Nguenang, G. M. ; Fongnzossie, F. E. et Nkongmeneck, B. A. ''Importance des forêts secondaires pour la collecte des plantes utiles chez les Badjoué de l'Est Cameroun''. Tropicultura, (2010) 28: 238-245.
[5]. World Health Organization, traditional medicine strategy 2014-2023, (2013) 2 - 4, http://apps.who.int/iris/handle/10665/92455 (Mars 2023)
[6]. Stevens, W. D.; Ulloa-U, C.; Pool A. et Monitel, O. H. "Flora de Nicaragua. Monographs of Systematic Botany'', *MO: Missouri Botanical Garden Press*; (2001). Volume 85. St. Louis 1–943.
[7]. Khandelwal, K. R. Practical Pharmacognocy. Nirali Prakashan, Pune, edition: 2008, 19
[8]. George, S.; Brat, P.; Alter, P. and Amiot, M. J. *J. Agric. Food Chem,* 53 (5) (2005) 1370 – 1373
[9]. Kim, D.; Chun, O.; Kim, Y.; Mon, H. and Lee, C. *J. Agric. Food Chem,* 51 (2003) 6-5
[10]. Joslyn, M. ; "Methods in Food Analysis", *2eéd. Academic Press, New York, USA.*, (1970) 110 p.
[11]. Faye, A. "Activité biocide des feuilles d'Azadirachta indica A. Juss, de Crateva religiosa Forst et de Senna occidentalis L. contre Callosobruchus maculatus Fabricius, principal ravageur des stocks de niébé au Sénégal''. Thèse de Doctorat d'Etat de Chimie et Biochimie des produits Naturels, UCAD, Ecole Doctorale Sciences de la Vie, de la Santé et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques (2015). No 162, 55-56.
[12]. Ruffo, C. K.; Birnie, A. and Tengnas, B. "Edible wild plants of Tanzania. Nairobi'', *Regional Land Management Unit* (2002) No 27 588-591
[13]. Manikandaselvi, S.; Vadivel, V. and Brindha, P. "Studies on physicochemical and nutritional properties of aerial parts of Cassia occidentalis L''. *journal of food and drug a n a l y s i s* 2 4 (2 0 1 6) 5 0 8 -5 1 5
[14]. Aké Assi, L.; "Quelques vertus medicinales de Cassia occidentalis L. (Cesalpiniacees) en basse Cote d'Ivoire'' ; *Bothalia*, (1983), vol. 14, no 3/4, 619p.
[15]. Chukwujekwu, J. C.; Van Staden, J.; and Smith, P. "Antibactérien, anti-inflammatoire et les activités antipaludiques de certaines plantes médicinales nigérianes''. *Journal sud-africain de botanique* (2005) 71, 316–325
[16]. Gwarzo, U.S.; Gimba, C. E.; Adeyemo, D. J. and Paul, E. D. "Neuron Activation Analysis (NAA) of Senna occidentalis Linn''. *Journal of Natural Sciences Research*. (2014); 4(11):22-28
[17]. Kaur, I.; Ahmad, S. and Harikumar, S.L, "Pharmacognosy, Phytochemistry and Pharmacology of Cassia occidentalis Linn''. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research* (2014); 6(2); 151-1550
[18]. Kamsi, Laeticia N., Mengome, L. E.; Aboughe-Angone, S. et Engongan P.S. 2020, Etude phytochimique de Senna Occidentalis Link et Cissus Quadrangularis Linn deux plantes médicinales gabonaises utilisées contre la filaire Loa Loa. Journal Scientifique Européen, Ed. juillet 2020, vol. 16
[19]. Victor, P. ; Embeya, O.; Mavungu, G. N.; Celestin, P. et Shongo, P. *East African Journal of Forestry*, 2 (2) (2020) 40 - 44
[20]. Hamzha, R.U.; Busari, M.B. ; Ankewo, E. ; Mohammed, H. A.; Yahaya, A.M. ; Akomolafe, A.P effet hépato-protecteur de l'extrait au méthanol de graines de Cassia Occidentalis chez des rats hépatotoxiques induits par le tétrachlorure de carbone, biochamistry vol.33 numéro 4 (2021)
[21]. Manikandaselvi, S.; Vadivel, V. And Brindha, P. "Studies on physicochemical and nutritional properties of aerial parts of Cassia occidentalis L''. *journal of food and drug a n a l y s i s* 2 4 (2 0 1 6) 5 0 8 -5 1 5

Etude comparative de trois méthodes d'extraction des flavonoïdes totaux à partir des feuilles de *Cymbopogon citratus*

Bohui Gouegoui Serge-Pacôme [1*], Beourou Sylvain [2], Adima Amissa Augustin [3], Niamké Bobelé Florence [3], N'guessan Jean David [4], Attioua Barthélémy [1]

[1] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22BP 582 Abidjan22, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Paludologie, Département de Parasitologie et de mycologie, Institut Pasteur de Cote d'Ivoire, 01 BP 490 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*
[3] *Laboratoire des Procédés Industriels, de synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles, (LAPISEN), Groupe de recherche en chimie de l'eau et substances naturelles, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*
[4]*Laboratoire de Pharmacodynamie Biochimique, UFR Biosciences-Université Félix Houphouët-Boigny 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

Résumé :

L'extraction est une étape très importante dans l'isolement et la récupération des composés d'intérêt. Elle est influencée par plusieurs facteurs notamment la méthode utilisée et la présence de substances interférentes. Il s'agit de comparer trois méthodes d'extraction par l'évaluation des teneurs en flavonoïdes totaux et des activités antioxydantes des extraits des feuilles de *Cymbopogon citratus*. Les taux d'extraction sont déterminés à partir de trois méthodes d'extraction à savoir la macération, l'infusion et la décoction. Les teneurs en flavonoïdes totaux des extraits obtenus ont été déterminées à partir d'une méthode spectrophotométrique et l'activité antioxydante a été quantifiée par la méthode du DPPH. Le meilleur rendement d'extraction est enregistré par la décoction avec une moyenne de 8,9%. Cependant, l'infusion et la macération restent de bonnes méthodes d'extraction. L'infusion et la décoction sont les meilleures méthodes d'extraction des flavonoïdes totaux avec un taux de 7,1mg EQ/mL et 6,9mg EQ/mL respectivement. Concernant l'activité antioxydante, l'extrait obtenu par décoction présente l'activité antioxydante la plus importante. Cette étude montre que l'extraction par décoction est la meilleure méthode pour extraire les flavonoïdes et obtenir la plus forte capacité antioxydante pour cette plante.
Mots clés : Méthode d'extraction, DPPH, Flavonoïdes, *Cymbopogon citratus*

Comparative study of three methods for extracting total flavonoids from *Cymbopogon citratus* leaves

Abstract:

Extraction is a very important step in the isolation and recovery of compounds of interest. It is influenced by several factors including the method used and the presence of interfering substances. The aim is to compare three extraction methods by evaluating the total flavonoid content and antioxidant activities of *Cymbopogon citratus* leaf extracts. The extraction rates are determined from three extraction methods, namely maceration, infusion and decoction. The total flavonoid contents of the extracts obtained were determined using a spectrophotometric method and the antioxidant activity was quantified by the DPPH method. The best extraction yield was recorded by decoction with an average of 8.9%. However, infusion and maceration remain good extraction methods. Infusion and decoction are the best extraction methods for total flavonoids with 7.1mg EQ/mL and 6.9mg EQ/mL respectively. Regarding the antioxidant activity, the extract obtained by decoction shows the highest antioxidant activity. This study shows that decoction extraction is the best method to extract flavonoids and obtain the highest antioxidant capacity for this plant.
Keywords : Extraction method, DPPH, Flavonoids, *Cymbopogon citratus*

1. Introduction

Les plantes médicinales constituent depuis toujours une source essentielle de médicament. Cette source semble inépuisable avec les 400000 espèces végétales connues contenant chacune plusieurs milliers de constituants différents [1]. En effet, la flore qui existe depuis plusieurs millions d'années a largement servi de base à la découverte de nombreux médicaments modernes.

L'utilisation des plantes médicinales en thérapeutique à travers le monde est très ancienne et connait actuellement un regain d'intérêt auprès de la population et cela malgré les progrès de la médecine moderne. Selon le rapport annuel de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), environ 80 % de la population mondiale a eu recours au moins une fois à la médecine dite traditionnelle pour faire face à ses problèmes de santé [2].

Cet engouement s'explique par le fait que de nombreuses maladies sont traitées de manière satisfaisante et à moindre coût par les plantes. Ces plantes doivent leur pouvoir thérapeutique à des substances, dites alors actives qu'elles renferment.

Pour évaluer l'activité biologique de ces plantes, il est impératif de recourir à des tests biologiques appropriés et à des méthodes de screening chimique [3]. Dans la plupart des cas, l'activité biologique des métabolites secondaires est reconnue bien avant la détermination de leurs structures chimique [4]. Cependant, la nature active de ces composés peut engendrer des effets bénéfiques, aussi bien que des effets néfastes, sur les organismes vivants.

Cymbopogon citratus est une plante médicinale largement utilisée par la population ivoirienne, notamment dans la médecine traditionnelle.

La valeur thérapeutique de cette plante est due à ses métabolites secondaires, notamment les huiles essentielles et les composés phénoliques. Les composés phénoliques (principalement flavonoïdes, acides phénoliques et tannins) constituent une richesse largement exploitée par les industries agro-alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [5]. L'extraction de principes actifs de ces métabolites est une étape très importante dans leur isolement, aussi bien que dans leur identification [6].

La qualité alimentaire ou thérapeutique d'un extrait naturel est liée à l'efficacité et à la sélectivité du procédé d'extraction utilisé [7]. Parmi les divers procédés utilisés, on compte la macération aqueuse, l'infusion et la décoction.

L'extraction par décoction est un procédé très utilisé traditionnellement par la population ivoirienne, soit dans la préparation des boissons les plus populaires comme le thé ou dans les préparations traditionnelles à base de plantes médicinales.

C'est dans ce cadre que se situe ce travail. L'objectif visé est de comparer trois méthodes d'extraction des extraits des feuilles de *Cymbopogon citratus* afin de déterminer la meilleure méthode qui permet d'extraire les flavonoïdes totaux et obtenir la plus forte capacité antioxydante des extraits étudiés.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de feuilles de plante de *Cymbopogon citratus*. Les feuilles ont été récoltées dans le mois de mars 2018 à Yamoussoukro (Côte d'Ivoire) et séchées à l'abri du soleil pendant dix (10) jours. Après 10 jours, elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique et réduites en poudre. Leur identification botanique a été réalisée par M. N'GUESSAN Amani, taxonomiste au laboratoire de botanique du département Agriculture et Ressources Animales (ARA) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro (INP-HB).

2.2. Extraction

Les extraits ont été préparés selon les procédés classiques de préparation d'extraits utilisés en milieu villageois que sont l'infusion, la décoction et la macération. Cela nous a permis d'obtenir des extraits aqueux. Les poudres obtenues ont été utilisées lors des différents modes d'extraction.

2.2.1. Décoction

Une prise d'essai de 10 g de broyat de *Cymbopogon citratus* a été introduite dans un ballon contenant 100 mL d'eau distillée. L'ensemble a été maintenu en ébullition pendant 30 minutes au soxhlet. Après refroidissement, filtration, le filtrat a été concentré au rotavapor sous vide à 63°C (**Figure 1**). L'extrait a été ensuite mis à l'étuve à 50°C pendant 24 heures. Les poudres obtenues ont été pesées puis conservées dans un flacon stérile hermétiquement fermé.

2.2.2. Infusion

Une prise d'essai de 10 g de broyat de *Cymbopogon citratus* a été introduite dans un ballon contenant 100 mL d'eau distillée bouillante. L'ensemble a été maintenu pendant 30 minutes jusqu'au refroidissement. Après filtration, le filtrat a été concentré au rotavapor sous vide à 63°C (Figure 1). L'extrait a été ensuite mis à l'étuve à 50°C pendant 24 heures. Les poudres obtenues ont été pesées puis conservées dans un flacon stérile hermétiquement fermé.

2.2.3. Macération aqueuse

Une prise d'essai de 10 g de broyat de *Cymbopogon citratus* été introduite dans un ballon contenant 100 mL d'eau distillée. L'ensemble a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24h à la

température ambiante. Après filtration, le filtrat a été concentré au rotavapor sous vide à 63°C (Figure 1). L'extrait a été ensuite mis à l'étuve à 50°C pendant 24 heure. Les poudres obtenues ont été pesées puis conservées dans un flacon stérile hermétiquement fermé.

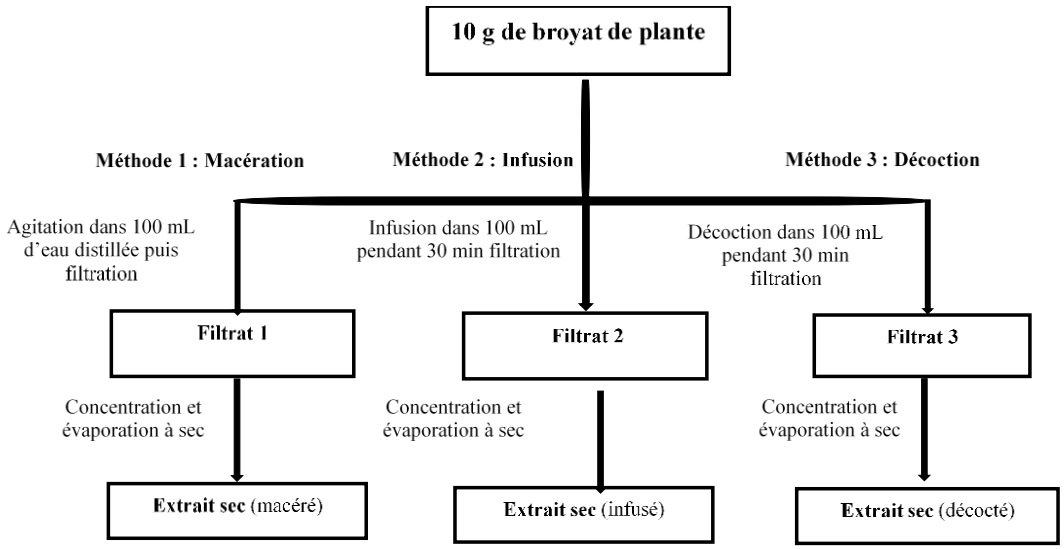


Figure 1 : Organigramme d'extraction et d'évaporation

Au total, trois extraits aqueux secs de *Cymbopogon citratus* ont été obtenus (Macéré - Infusé - Décocté)

2.3. Détermination du rendement

La masse de l'extrait sec est déterminée par la différence entre la masse du ballon plein (après évaporation) et le poids du ballon vide (avant le transfert du filtrat à évaporer) [8].

Rendement (%) = ((Masse d'extrait sec) *100) / (Masse de la matière végétale)

2.4. Détection des composés phénoliques et des flavonoïdes

Le but de ces tests est la mise en évidence des composés phénoliques et flavonoïdes présents dans les six solutions aqueuses obtenues. Le protocole de chaque test est comme suit :

2.4.1. Détection des composés phénoliques (Réaction au $FeCl_3$)

2 mL de chaque solution dans un tube à essai et ajouter quelques gouttes de $FeCl_3$ à 10 %. La présence des composés phénoliques dans les extraits est indiquée par l'apparition de la couleur verte noirâtre [9].

2.4.2. Mise en évidence des flavonoïdes

2 mL d'extrait végétal ont été évaporés. Après refroidissement, le résidu a été repris dans 5 mL d'alcool chlorhydrique (obtenue par mélange 10 mL d'éthanol à 96°, 10 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré) dilué 2 fois dans un tube à essai. Puis 2 ou 3 copeaux de magnésium ont été ajoutés pour le dégagement de chaleur. L'addition de 3 gouttes d'alcool isoamylique a intensifié une coloration rose-orange ou violacée, indiquant la présence de flavonoïdes.

2.5. Préparation des solutions

Les extraits secs ont été pesés et dissouts dans de l'eau distillée afin d'avoir des solutions aqueuses d'une concentration de mg/mL pour tous les échantillons.

2.6. Dosage spectrophotométrique des flavonoïdes totaux

La méthode de **Marinova *et al.* (2005)** [10] a été utilisée pour le dosage des flavonoïdes totaux. Dans une fiole de 25 mL, 0,75 mL de nitrite de sodium ($NaNO_2$) à 5% (m/v) a été ajouté à 2,5 mL d'extrait. Le mélange a été additionné de 0,75 mL de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) à 10% (m/v), puis incubé pendant 6 minutes à l'obscurité. Après l'incubation, 5 mL de soude (NaOH, 1N) ont été ajoutés puis le volume a été complété à 25 mL. Le mélange a été agité vigoureusement avant d'être dosé au spectrophotomètre Jasco V-530 (JASCO, Japon). La lecture a été faite à 510 nm. Les essais ont été réalisés en triple. La teneur en flavonoïdes a été exprimée en milligramme par litre d'extrait équivalent quercétine (mg EQ /mL).

2.7. Evaluation de l'activité antioxydante par DPPH

2.7.1. Principe du test de DPPH

La méthode de **Blois (1958)** [11] a été utilisée avec quelques modifications pour la détermination du potentiel antioxydant. Cette méthode consiste à mesurer l'activité antiradicalaire par la technique de piégeage du radical au DPPH (2.2'-Diphényl-1-picrylhydrazyl). Le DPPH, ($C_{18}H_{12}N_5O_6$; PM= 394,33), est un radical libre stable soluble dans le méthanol (ou éthanol). D'une couleur violette intense, il présente un maximum d'absorbance à 517 nm. Lorsqu'une molécule antioxydante réduit le radical DPPH, la couleur violette disparait rapidement pour donner une couleur jaune pâle, selon la réaction suivante :

$$DPPH° + (AH)_n \longrightarrow DPPH\text{-}H + (A°)_n$$

Ou (AH)n : représente une molécule capable de réduire (céder un atome d'hydrogène au radical DPPH°) le radical DPPH° violet au DPPH-H (DPPH réduit) d'une couleur jaune pale.

2.7.2. Réduction du radical libre DPPH par dosage spectrophotométrie

L'activité antioxydante des extraits *invitro* a été testée selon la méthode de **Blois (1958)** [11] a été utilisée avec quelques modifications. Le test est effectué selon les étapes suivantes :

2.7.3. Préparation de la solution de DPPH

Le DPPH a été solubilisé dans le méthanol absolu pour avoir une solution d'une concentration de 6.10^{-5} M. Pour préparer la solution du DPPH, nous avons utilisé la méthode décrite par **Scherer (2009)** [12] en dissolvant 25 mg de DPPH dans 100 mL de méthanol. La conservation de la solution s'est faite à l'abri de la lumière.

2.7.4. Préparation des extraits

Les extraits aqueux secs et l'acide ascorbique (antioxydant de référence) dissous dans le méthanol à une concentration de 1 mg/mL ont été dilués à différentes concentrations croissantes (0,025-0,05-0,1-0,2-0,3 mg/mL).

2.7.5. Détermination du potentiel antioxydant

La détermination de pouvoir antioxydant est basée sur la réaction entre l'oxydant et l'antioxydant. Le spectrophotomètre est calibré à l'aide d'un blanc constitué de méthanol pur à une longueur d'onde de 517 nm ; Le pourcentage d'inhibition (PI) de l'extrait est calculé selon la relation suivante :

PI= (A_0(Absorbance du blanc) – A (Absorbance de l'extrait) * 100) / (A_0(Absorbance du blanc)

Ou A_0 est l'absorbance du témoin négatif ; ce dernier contient du DPPH et du méthanol sans extrait. La concentration d'inhibition IC_{50} (µg/ml) qui correspond à la concentration de l'extrait des feuilles où l'antioxydant de référence responsable de 50% d'inhibition des radicaux DPPH, permet d'évaluer le pouvoir antioxydant de l'extrait analysé.

2.8. Analyse statistique

Le logiciel Microsoft Excel 2016 a été utilisé pour effectuer l'analyse statistique. Toutes les expériences ont été faites en triples pour le dosage des flavonoïdes totaux et pour l'activité antioxydante. Les résultats ont été représentés par la moyenne avec son standard de déviation calculée sur la moyenne de trois répétitions pour l'activité antioxydante et pour le dosage des flavonoïdes.

3. Résultats et discussion

3.1. Tests phytochimiques

Dans ce travail, l'existence des composés phénoliques et flavonoïdes dans la matière végétale broyée des feuilles de *Cymbopogon citratus,* ont été vérifiés par deux tests préliminaires : Réaction au $FeCl_3$ et réaction à la cyanidine. Les résultats de ces deux tests sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Mise en évidence des composés phénoliques et flavonoïdes

Extraits	Mode d'extraction	Flavonoïdes	Polyphénols
Cymbopogon citratus	Macération	+	+
	Infusion	+	+
	Décoction	+	+

(-) : Absence ; (+) : Présence

Les résultats obtenus nous indiquent clairement la présence des composés phénoliques en abondance, caractérisés par une réponse positive au test de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et la présence desflavonoïdes mis en évidence par le test à la cyanidine. Les composés phénoliques se sont confirmés par l'apparition d'une coloration vert noirâtre et les flavonoïdes par une coloration orange. Ce résultat est en accord avec celui de **Figueirinha *et al.*, (2008)** chez la plante de *Cymbopogon citratus* [13].

3.2. Etude comparative des techniques d'extraction des flavonoïdes et des polyphénols

Dans cette étude, nous avons utilisé trois méthodes d'extraction : la macération en milieu aqueux, l'infusion et la décoction. Au total, nous avons obtenus trois extraits secs pour effectuer les différents tests. L'étude comparative des ces trois méthodes d'extraction a porté sur : Le rendement d'extraction, le dosage quantitatif des flavonoïdes et des polyphénols totaux puis de l'activité antioxydante.

3.2.1. Extraction des plantes

A partir des méthodes d'extraction étudiée, trois extraits ont été obtenus. Le Tableau 2 indique les rendements obtenus pour chaque extrait.

Tableau 2 : Poids d'extrait sec et rendement correspondant aux trois méthodes d'extraction des composés phénoliques et des flavonoïdes à partir des feuilles de *Cymbopogon citratus*.

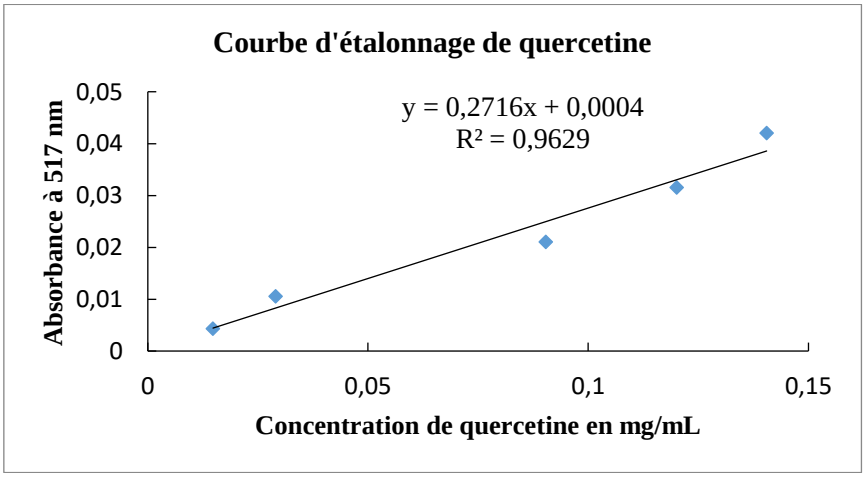
Extraits	**Rendement d'extraction (%)**		
	Décoction	Infusion	Macération
Cymbopogon citratus	8,9 ± 0,26 [a]	8,40 ± 0,20 [a]	7,8 ± 0,26[b]

Les valeurs moyennes suivies de leurs écart-types (moyenne ± SD, n=3), affectées de lettres différentes sur la même ligne sont statistiquement différentes (p<0,05).

Ces résultats montrent que les rendements les plus élevés ont été obtenus par la décoction suivie de l'infusion et la macération chez la plante. Cependant, il n'y a pas différence statistique entre la décoction et l'infusion. Dans l'ensemble, ces rendements sont assez élevés. Cela peut être s'expliqué par le fait que les substances solubles dans l'eau sont présentes en quantité importante tels que les polyphénols et des flavonoïdes.

3.2.2. Dosage des flavonoïdes totaux

La teneur en flavonoïde des extraits a été obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage (y = 0,2716x + 0,0004 ; R^2 = 0,9629) établie avec des concentrations en quercétine (Figure 3). Elle est exprimée en mg d'équivalent de quercétine par mL d'extrait.



Figue 2 : Courbe d'étalonnage des flavonoïdes réalisées à l'aide de la quercétine

3.2.3. Résultats des teneurs en flavonoïdes totaux

Les résultats des teneurs en flavonoïdes sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Teneurs en flavonoïdes en polyphénols totaux des extraits étudiés

Extraits	Mode d'extraction	Teneur en Flavonoïdes (mg.EQ / mL)
Cymbopogon citratus	Décoction	6,9 ± 0,12[a]
	Infusion	7,1± 0,38[a]
	Macération	5,8± 0,12[b]

Les résultats des teneurs en flavonoïdes en polyphénols sont exprimés en moyenne ± SD, n=3 pour chaque concentration.

Les résultats de la teneur en flavonoïdes totaux du décocté, de l'infusé et du macérât obtenu par les trois modes d'extraction montrent que l'infusion et la décoction sont préférable pour extraire les flavonoïdes avec une moyenne de 7,1± 0,38 mg EQ/mL et 6,9 ± 0,12 mg EQ/mL respectivement contre la macération avec une moyenne de 5,8± 0,12 mg EQ/mL.

3.3. Réduction du radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) par dosage spectrophotometrique

La détermination du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction de la concentration en acide ascorbique (substance de référence) est illustré par la figure 3. La valeur de l'IC_{50} trouvée est égale à 0,25 mg/mL et les résultats de la réduction du radical DPPH par tous les extraits sont illustrés par la figure 4. D'après les résultats, la décoction présente l'activité antioxydante la plus importante indépendamment des plantes étudiées ; Cela justifierait l'intérêt de cette technique d'extraction par les tradipraticiens lors de l'utilisation de ces plantes pour se soigner, car les extraits obtenus sont sources d'activités antioxydantes.

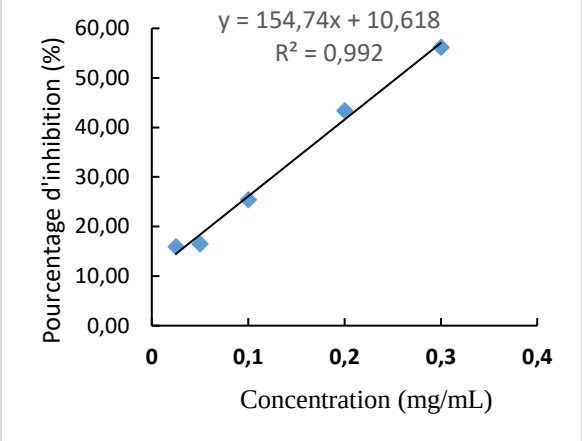


Figure 3 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration en acide ascorbique

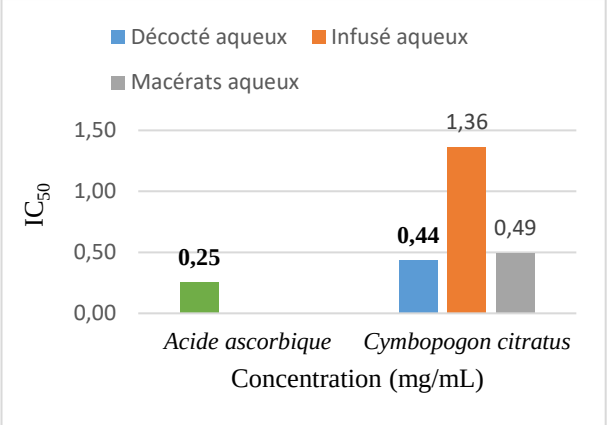


Figure 4 : Histogramme représentant les valeurs d'IC_{50} des extraits avec l'acide ascorbique

3.4. Variations de l'activité antioxydante et teneur en flavonoïdes et polyphenols totaux à différents modes d'extraction chez *Cymbopogon citratus*

Les variations de l'activité antioxydante, de la teneur en flavonoïdes totaux et de la teneur en polyphénols totaux dans les extraits aqueux des feuilles de *Cymbopogon citratus* sont illustrées par la figures 5. Il ressort à travers l'observation de la figures 5 que l'extraction par décoction est la meilleure méthode pour extraire les flavonoïdes et obtenir la plus forte capacité antioxydante des extraits étudiés

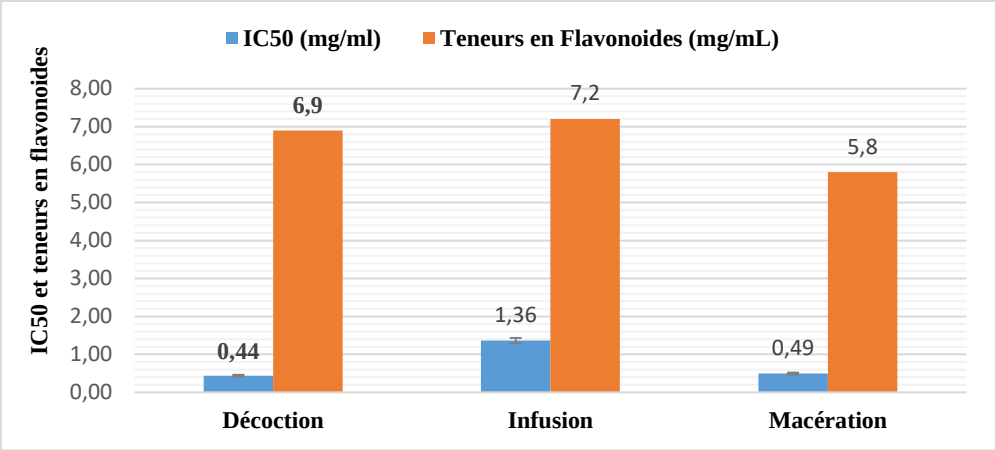


Figure 5 : Histogrammes montrant l'activité antioxydante et la teneur en flavonoïdes dans l'extrait aqueux des feuilles de *Cymbopogon citratus* à différents modes d'extraction

3.5. Corrélation entre la teneur en flavonoïdes et l'activité antioxydante de ces plantes

D'après la figure 6 montre qu'il existe une bonne corrélation linéaire (R^2=0,8628) entre les teneurs en flavonoïdes et les activités antioxydantes des extraits issus des différents modes d'extraction chez la plante étudiée. Cela laisse suggérer que les flavonoïdes sont des contributeurs majeurs dans l'activité antioxydante

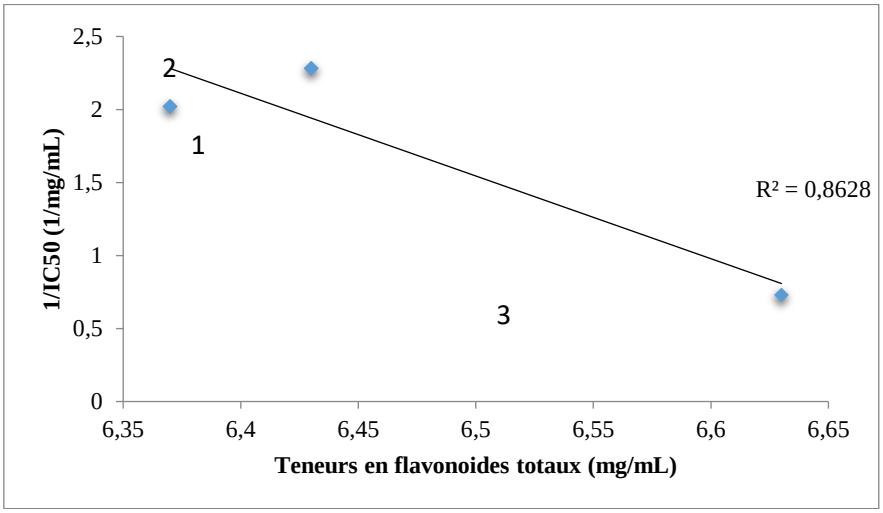


Figure 6 : Corrélation entre l'activité antioxydante chez *Cymbopogon citratus* et le teneur en flavonoïdes.

4. Conclusion

Le présent travail avait pour but de faire une étude comparative de trois techniques d'extraction des flavonoïdes contenus dans une plante médicinale à savoir *Cymbopogon citratus*. Il s'agit, en l'occurrence, de l'extraction par macération aqueux à température ambiante pendant 24 heures, l'extraction par infusion, pendant 30 min, et l'extraction par décoction, pendant 30 min. La comparaison porte sur le rendement d'extraction, des teneurs en flavonoïdes totaux et de l'évaluation de l'activité antioxydante. Du point de vue phytochimique, *Cymbopogon citratus* est riches en composés phénoliques et en flavonoïdes, comme en témoigne l'apparition de colorations vert noirâtre et orange, par addition de $FeCl_3$ et de cyanidine, respectivement.

Les résultats de l'étude comparative montrent que le rendement d'extraction de ces composés le plus élevé a été obtenu par la décoction, suivi par l'infusion et enfin par macération.

L'étude de l'activité antiradicalaire montre que l'extrait obtenu par la décoction a présenté la meilleure activité par rapport aux deux autres méthodes.

Cette étude montre que de la méthode d'extraction par décoction est la meilleure méthode d'extraction rapport aux deux autres méthodes pour extraire les flavonoïdes totaux et obtenir la plus forte capacité antioxydante des extraits aqueux obtenus chez *Cymbopogon citratus*.

5. Bibliographiques

[1]. Bohui, P. S. G., Adima, A. A., Niamké, F. B. & N'Guessan, J. D. (2018). Etude comparative de trois méthodes d'extraction des flavonoïdes totaux à partir des feuilles de plantes médicinales : *Azadirachta indica* et *Psidium guajava*. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie* 046 :, 50 -58.
[2]. OMS (2008). Fact sheet on traditional medicine.
[3]. Tyihák E., Móricz Á M and Ott P.G. (2007) Biodetection and Determination of Biological Activity of Natural Compounds in Thin Layer Chromatography in Phytochemistry. *CRC Press*.
[4]. Sofowera A. (2010) Plantes médicinales et médecine traditionnelle d'Afrique.Karthala, *Economie et Développement*. Paris : 384
[5]. Nkhili E. (2009) Polyphénols de l'alimentation : extraction, interactions avec les ions du fer et du cuivre, oxydation et pouvoir antioxydant. *Thèse de doctorat*. Université Cadi Ayyad – Marrakech
[6]. Mahmoudi S., Khali M. et Mahmoudi N. (2013) Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (cynara scolymus l.). Nature & technologie. b- sciences agronomiques et biologiques, N° 09 35-40.
[7]. Békro YA., Boua BB., Bi FHT., Ehile EE. (2007). Etude ethnobotanique et screening phytochimique de Caesalpinia benthamiana (Baill.) Herend. Et Zarucchi (Caesalpiniaceae). Sciences et Nature ;4:217.
[8]. Mahmoudi S., Khali M et Mahmoudi N. (2013) Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (cynara scolymus l.). *Nature & technologie*. b- sciences agronomiques et biologiques, N° 09 : 35-40.
[9]. Mohammedi. (2005) Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. *Thèse de Magistère*. Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen.
[10]. Marinova D., ribarova F.AND atanassova M. (2005). Total phenolics in bulgarian Fruits and vegetables. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, T.40, N°3, p.255-260.
[11]. Blois M. S., 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature 26: 1199-1200.
[12]. Scherer, K. R. (2009). The dynamic architecture of emotion: Evidence for the component process model. Cognition & Emotion, 23, 1307–1351
[13]. Figueirinha, A., Paranhos, A., Pérez-Alonso, J. J., Santos-Buelga, C., Batista, M. T. & Kolawole, A. R. (2008). Cymbopogon citratus leaves : characterisation of flavonoids by HPLC–PDA–ESI/MS/MS and an approach to their potential as a source of bioactive polyphenols. *Food Chemistry* 110, 718-728.

Étude botanique, évaluation de l'activité antifongique sur la croissance *in vitro* de *Candida albicans* et criblage phytochimique des extraits hydroéthanolique et résiduel de feuilles de *Mallotus oppositifolius* (Geiseler) Müller.Arg (Euphorbiaceae)

YAPO Yomeh Cynthia Viviane [1]*, BOLOU Gbouhoury Eric-Kévin[2], GOLY Kouassi Roselin Cyrille[1], ZIHIRI Guédé Noël[3]

[1]*Département de Sciences et Techniques, Université Alassane Ouattara, BP V 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire.*
[2] *Centre National de Floristique, Université Felix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
[3]*Laboratoire de Botanique, Université Felix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
***courriel de l'auteur correspondant** : yomehcynthia@gmail.com*

Résumé :
Mallotus oppositifolius est une plante couramment citée dans plusieurs prescriptions thérapeutiques en médecine traditionnelle contre les infections, les mycoses. Dans le but de mieux la connaitre et la valoriser, nous avons réalisé une étude botanique, évalué l'activité antifongique des extraits hydroéthanolique et résiduel aqueux sur la croissance *in vitro* de *Candida albicans* puis déterminer les composés chimiques présents. La méthode de la double dilution a servi à évaluer l'activité des extraits et celle du criblage phytochimique a été réalisé par la caractérisation en tube. Les résultats obtenus montrent que les deux extraits de la plante ont des activités antimicrobiennes sur *C. albicans*. Parmi les extraits testés, la fraction ERA avec une Concentration Minimale Fongicide (CMF)= 0,195mg/ml et une Concentration inhibitrice 50 % (CI_{50})= 0,097mg/ml est la plus active. Le criblage phytochimique a montré que ces extraits de feuilles de *M. oppositifolius* contiennent des polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, Tanins et des coumarines. Les extraits de feuilles de *M. oppositifolius* possèdent une activité antifongique sur *C. albicans* et présente des composés chimiques. Un fractionnement bioguidée des extraits, nous permettra d'isoler les différentes molécules. Ce qui suggérait une sécurité d'emploi de cette substance végétale dans le traitement traditionnel africain.
Mots clés : *Mallotus oppositifolius*; Extraits végétaux; *Candida albicans*

Botanical study, evaluation of antifungal activity on in vitro growth of *Candida albicans* and phytochemical screening of hydroethanolic and residual extracts of *Mallotus oppositifolius* (Geiseler) Müller.Arg leaves (Euphorbiaceae)

Abstract*: Mallotus oppositifolius* is a plant recurrently cited in several therapeutic prescriptions in traditional medicine against infections, mycoses. In order to better understand and valorise it, we carried out a botanical study, evaluated the antifungal activity of the 70% ethanolic and aqueous residual extracts on the in vitro growth of *Candida albicans* and determined the chemical compounds present. The double dilution method was used to evaluate the activity of the extracts and the phytochemical screening method was carried out by tube characterization. The results obtained show that both plant extracts have antimicrobial activities on *C. albicans*. Among the extracts tested, the ERA fraction with a Minimum Fungicidal Concentration (MFC) = 0.195mg/ml and an Inhibitory Concentration 50% (IC_{50}) = 0.097mg/ml was the most active. Phytochemical screening showed that these extracts of *M. oppositifolius* leaves contain polyphenols, flavonoids, alkaloids Tannins, and coumarins. *M. oppositifolius* leaf extracts possess antifungal activity on *C. albicans* and present chemical compounds. A bioguided fractionation of the extracts will allow us to isolate the different molecules. This suggested a safe use of this plant substance in traditional African treatment.
Key words: *Mallotus oppositifolius*; Plant extracts; *Candida albicans*

1. Introduction

Les plantes médicinales servent essentiellement au bien être humain [1]. Les médecines « douces », particulièrement la phytothérapie, connaissent un succès considérable dans nombreuses régions d'Afrique, d'Asie et d'Europe. L'utilisation des plantes par des soins de santé primaire [2] s'explique par leur accessibilité et la disponibilité de la médecine traditionnelle dans les pays en développement d'une part, ainsi que le coût élevé et la nocivité des effets secondaires causés par les médicaments de synthèse d'autre part. Il existe des maladies graves et mortelles provoquées par les microorganismes pouvant être des bactéries, des virus, des champignons et des parasites [3]. Des traitements sont disponibles mais on constate que les microorganismes pathogènes sont devenus résistants à la plupart des agents anti-infectieux conventionnels existants. Les phénomènes de résistance sont en croissance et constituent un véritable problème de santé publique dans les pays en développement [4]. Une étude réalisée dans la région des grands ponts en Côte d'Ivoire a montré que parmi les plantes médicinales

prescrites dans le traitement des maladies microbiennes dans cette région, *Mallotus oppositifolius* est toujours citée lors des enquêtes ethnobotaniques [5]. Ainsi, des études antimicrobiennes ont mis en évidence une activité fongicide des extraits aqueux et hydroalcoolique d'écorce de tige de *M. oppositifolius* sur des souches de *Aspergillus flavus, Candida albicans, Microsporium audouinii,* Penicellium sp*, Trichophyton mentagrophytes, Trichoderma sp* et *Trichosporon cutaneum* [6]. Le présent travail a pour objectif de faire une étude ethnopharmacologique de cette plante utilisée en Côte d'Ivoire. Plus spécifiquement, nous ferons une description botanique de cette plante, nous évaluerons l'activité antifongique sur *Candida albicans* et en déterminerons les grands groupes de composés chimiques.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

- Le Matériel végétal est constitué des feuilles de *Mallotus oppositifolius*
- Le Matériel fongique est une souche clinique de *Candida albicans* sous le numéro 13- 304 fournie par le laboratoire de Mycologie de l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire. Isolée d'un patient atteint de Leucorrhée du Service des Maladies Infectieuses du CHU de Treichville, *Candida albicans* est un champignon opportuniste qui est à l'origine de diverses mycoses cutanées ou viscérales.

2.2 Méthodes

Collecte de la plante : Les feuilles de *Mallotus oppositifolius* ont été récoltées en novembre 2014 au Sud de la Côte d'Ivoire dans la région des grands Ponts.

Préparation des extraits végétaux : Après les feuilles ont été débarrassées des impuretés, séchées à l'ombre et dans un laboratoire climatisé pendant une semaine puis pulvérisées à l'aide d'un broyeur électrique. Les poudres fines obtenues ont été conservées dans des bocaux en verre pour éviter les moisissures. Les Extraits Ethanolique 70 % (E.E70 %) et Résiduel Aqueux (ERA) proviennent de l'extrait total aqueux, selon la méthode suivante [7] (Zirihi *et al.,* 2003) : cinq grammes d'extrait total aqueux sont dissous dans cent millilitres d'une solution éthanol absolu-eau (70 : 30 ; V/V), puis homogénéisés dans un Blender. Dans une ampoule à décanter, le surnageant est recueilli. La phase supérieure contenant les éléments alcoolo hydrosolubles constitue l'extrait E.E70 % et la phase inférieure l'extrait E.R.A et sont ensuite séchées à l'étuve (50°C) pour obtenir des poudres.

Préparation des milieux de culture : Les cultures de *Candida albicans* ont été faites sur le milieu Agar Sabouraud Chloramphenicol (Ref : M1067-500G, lot : 0000215703) fourni par HIMEDIA. L'incorporation des différents extraits végétaux à la gélose Sabouraud a été faite selon la méthode de la double dilution, en tubes penchés. Tous les extraits ont été testés séparément. Chaque série comporte pour chaque extrait végétal 10 tubes tests contenant les extraits végétaux et 2 tubes témoins dont un est sans extrait végétal, servant de contrôle de croissance des germes, l'autre sans germes et sans extrait servant de contrôle de la stérilité du milieu de culture. Pour les 10 tubes tests, les concentrations varient de 50 à 0,098 mg/ml selon une liaison géométrique de raison ½. Après l'incorporation des extraits, tous les 12 tubes de chaque série sont stérilisés à l'autoclave PBI STEMATIC III à 121°C pendant 15 minutes et ensuite inclinés avec petit culot à la température de la salle pour les refroidir et solidifier la gélose.

Essai antimicrobien : L'inoculum est préparé à partir des cultures jeunes de *Candida albicans* (âgés de 48 heures d'incubation). La suspension mère (dite 100) concentrée à 106 cellules/mL est d'abord préparée, par homogénéisation d'une colonie de *Candida albicans* dans 10 mL d'eau distillée stérilisée. A partir de la suspension 100, une seconde suspension (10^{-1}) est préparée par dilution au $1/10^{ème}$ de la première. Cette dernière est concentrée à 10^5 cellules/mL. Pour chacun des tubes à essai de chaque série des trois extraits de plante, la culture des germes a été faite sur des milieux précédemment préparés par ensemencement en stries transversales (jusqu'à épuisement) de 10 YL de la suspension 10^{-1}. Cela correspond à 1000 cellules ensemencées. Les cultures ainsi réalisées ont été incubées à 30°C. Après 48 heures et 72 heures d'incubation à 30°C, les colonies de *Candida albicans* ont été dénombrées par comptage direct grâce à un stylo compteur de colonies. La croissance dans les 10 tubes expérimentaux de chaque série a été évaluée en pourcentage de survivance, par rapport à 100 % de survivance dans le tube témoin de contrôle de croissance[8]. Le traitement des données expérimentales a permis de déterminer les paramètres antifongiques suivants :

• Concentration Minimale Fongicide (CMF) : C'est la concentration d'extrait dans le tube qui donne 99,99 % d'inhibition comparativement au tube témoin de contrôle de croissance. Inversement, c'est la

concentration d'extrait du tube qui laisse une survivance de 0,01 % par rapport au témoin de contrôle de
croissance.

• Concentration pour cinquante pour cent d'inhibition (CI_{50}) : C'est la concentration qui donne 50 % d'inhibition, estimée par rapport au nombre de colonies dénombrées dans le tube témoin de contrôle de croissance. C'est un paramètre déterminé graphiquement.

• La Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) : c'est la concentration d'extrait dans le tube pour lequel il n'y a aucune croissance visible à l'œil nu. Pour vérifier la fongicide des extraits, tous les tubes à partir de la CMI ont été repiqués dans de nouveaux tubes à essai contenant du milieu Sabouraud Chloramphénicol Agar et porté à incubation dans les mêmes conditions que précédemment pendant 72 à 120 heures. A la fin du temps d'incubation, chaque extrait est évalué comme étant fongicide si aucune colonie ne germe, dans le cas contraire l'extrait végétal est fongistatique [9].

Détermination de quelques groupes chimiques

Recherche des Polyphénols : réaction au chlorure ferrique ($Fecl_3$) [10].

A 2ml de chaque solution, on a ajouté une goutte de solution alcoolique de chlorure ferrique à 2%. La présence d'une coloration bleu-noirâtre ou verte, plus ou moins foncée indique la présence les polyphénols

Recherche des flavonoïdes (réaction à la cyanidrine) : 2 ml de chaque extrait végétal ont été évaporés dans une capsule sur bain de sable à sec sans carboniser. Le résidu a été repris dans 5 ml d'alcool chlorhydrique dilué deux fois. Le mélange a été recueilli dans un tube à essai, dans lequel on a ajouté deux à trois copeaux de magnésium. Il y a eu un dégagement de chaleur suivi d'une coloration rose-orangée ou violacée. L'addition de 3 gouttes d'alcool isoamylique a intensifié cette coloration qui a confirmé la présence de flavonoïdes [11]**.**

Recherche des saponosides (test de mousse) : on introduit, un volume de 10 ml de l'extrait dans un tube à essai. Le tube a été agité avec énergie en position verticale pendant 1 minute. Après agitation vigoureuse à la main, la formation d'une mousse d'une hauteur supérieure à un centimètre, stable et persistante pendant 15 min a indiqué la présence de saponosides.

Recherche des tanins (réaction de Stiasny) galliques : La solution a été filtrée et le filtrat recueilli a été saturé d'acétate de sodium avant d'y ajouter 3 gouttes de chlorure ferrique 2 %. L'apparition d'une coloration bleue noire intense a dénoté la présence de tanins galliques.

3 Résultats et discussion

3.1. Étude botanique de *Mallotus oppositifolius* (Geisel.) Müll.-Arg

Description botanique : est un arbuste d'environ 6 m de haut (Figure 1). Les jeunes pousses sont couvertes de poils étoilés alors que les rameaux âgés sont presque glabres. Les feuilles sont simples et opposées. Chaque paire avec un pétiole long et un pétiole court légèrement épaissi aux deux extrémités. Les stipules sont très petites et tombent rapidement. Le limbe est largement ovale de taille inégale sur chaque paire avec une base faiblement arrondie ou tronquée. Le bord est presque entier, plus ou moins profondément dentés ou lobés avec 3 nervures partant de la base, garni de poils étoilés disséminés. L'inflorescence est une grappe terminale ou axillaire (Figure 1). Les fleurs sont unisexuées, parfumées sans pétales avec de nombreuses étamines. Les fruits sont constitués de trois lobes avec des grains lisses, brillantes de couleurs brun grisâtre.

Répartition géographique et Usage thérapeutique :

Espèce guinéo-congolaise, on la trouve, souvent, sur les lisières des forêts.

- *Mallotus oppositifolius* est traditionnellement utilisé pour traiter diverses pathologies. Ainsi, l'infusion de feuilles ou d'écorce de tige se prend pour expulser le ténia et traiter la diarrhée.
- Les feuilles fraîches, écrasées ou mastiquées, parfois mélangées à du beurre de karité, se mettent sur les coupures et les écorchures, où elles servent d'agent hémostatique et antibactérien, et sur les éruptions cutanées et les démangeaisons pour hâter la cicatrisation.
- Les feuilles broyées ou en infusion s'emploient pour traiter les infections urinaires, les maladies vénériennes, le paludisme, la lèpre, la varicelle et la stérilité féminine.



Figure 1: Rameaux feuillés et inflorescences de *Mallotus oppositifolius* (Geisel.) Müll.Arg (Euphorbiaceae) (Yapo, 2014)

Sur le plan botanique, *Mallotus oppositifolius* est une Euphorbiaceae qui présente toutes les caractéristiques de cette famille. Elle colonise le sous-bois des forêts secondaires. En écologie, elle se développe dans la lisière des forêts et dans les brousses associées ou les fourrées, ainsi que le long des rivières, depuis le niveau de la mer jusqu'à 1650 m d'altitude.

3.2 Tests antimicrobien et **Composés mis en évidence**

Après 72h d'incubation à 30°C, on observe comparativement aux témoins, une diminution progressive du nombre de colonies de *Candida albicans* au fur et à mesure que la concentration des extraits augmente dans les tubes expérimentaux. Cela a été observé dans toutes les séries des tubes. Des inhibitions nettes et effectives ont été obtenues à différentes concentrations selon les extraits. Les valeurs des paramètres antifongiques des deux extraits, CMF (Concentration minimale fongicide) et CI_{50} (Concentration pour 50% d'inhibition) sont consignées dans le Tableau 1. De façon générale, les deux extraits ont des courbes présentant une allure décroissante, avec des pentes plus ou moins fortes. L'extrait résiduel a une courbe ayant une pente relativement plus forte ; alors que l'extrait éthanolique a une courbe à pente moyenne. Les deux courbes coupent l'axe des abscisses, à différents niveaux selon les extraits. Les données expérimentales traduites sous forme de courbes de sensibilité sont résumées à la Figure 2.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres antifongiques comparées des extraits de feuilles de *Mallotus oppositifolius* après 72h d'incubation.

Extraits végétaux / Paramètres antifongiques	EE	ERA
CI_{50}	0,585	0,097
CMF	-	0,195
CMFs	0,78	-
Fongicidie	Fongistatique	Fongicide

Figure 2 : Courbe d'évolution de la survivance de *Candida albicans* en fonction de la concentration desextraits de *Mallotus oppositifolius* (Geiseler) Müll. Arg (Euphorbiaceae)

Nos résultats ont démontré qu'il y a une diminution progressive du nombre de colonies au fur et à mesure que la concentration des extraits augmente dans les tubes. Nous en déduisons que *Candida albicans* est sensible aux différents extraits selon une relation dose- réponse. Nos résultats ont révélé que la valeur de la CI*50* de l'EE70% est 0,585 mg/ml et celle de l'ERA est de 0,097 mg/ml, ce qui pourrait expliquer l'inhibition nette et effective de *Candida albicans*, justifiant ainsi l'utilisation de *Mallotus oppositifolius* en médecine traditionnelle. La comparaison des activités des trois extraits sur la base des CI_{50} a montré que l'ERA a été plus actif que l'EE70%. Le rapport des CI50 donne : CI_{50}

EE70%/CI_{50} ERA = 0,585/0,097 = 6. Cela signifie que l'ERA est 6 fois plus actif que l'EE70%. Cela s'expliquerait par le fait que les principes actifs contenu dans l'extrait résiduel ont un plus grand potentiel antifongique. En effet, les solvants de cet extrait ont la capacité à extraire les composés de nature lipidiques de grandes et moyennes tailles et concentrer le principe actif, justifiant ainsi la forte activité antifongique des extraits résiduels [16] (Ahon, 2014). Nous en déduisons que la méthode d'extraction éthanol/eau utilisée améliore l'efficacité de l'ETA qui a servi de base à sa préparation (Coulibaly, 2012). Une analyse comparée de nos résultats avec ceux des travaux antérieurs réalisés sur la même souche fongique par Coulibaly *et al*. (2010) a montré que les extraits de *Mallotus oppositifolius* ont une meilleure activité antifongique que les extraits de *Entandrophragma angolense* (CMF= 12,5 mg/ml), *Nesogordonia papaverifera* (CMF= 25 mg/ml), *Milicia excelsa* (CMF= 25 mg/ml), *Ceiba pentadra* (CMF= 50 mg/ml), *Khaya ivoirensis* (CMF= 100 mg/ml). De plus, la comparaison de nos résultats avec ceux de Zirihi *et al.* (2003) révèle que les extraits résiduels de *Mallotus oppositifolius* sont 256 fois plus actifs que l'extrait hydroalcoolique de *Microglossa pyrifolia* (CMF= 50 mg/ml).

L'analyse phytochimique réalisée à partir des extraits de feuilles de *Mallotus oppositifolius* (**Tableau 2**) a révélé la présence de plusieurs composés phytochimiques. Les polyphénols, les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins galliques et présents en très forte quantité. Quant aux saponosides, coumarines et tanins catéchiques, ils existent dans les feuilles en quantité moyenne. Par contre, les stérols ainsi que les terpénoïdes, y sont absents (**Tableau 2**).

Tableau 2: les composés caractérisé dans les feuilles *Mallotus oppositifolius*

Extrait de plantes	**ZG04 Ethanolique**	**ZG04 Résiduel aqueux**
Composés chimiques		
Polyphénols	+	+
Flavonoïdes	+	+
Alcaloïdes	+	+
Tanins galliques	+	+
Tanins catéchiques	+	-
Saponosides	-	+
Stérols et terpénoïdes	-	-
Coumarines	+	-

- : absence ; **+** : Présence ; **ZG04**: *Mallotus oppositifolius*

4. Conclusion

De **c**ette étude, les extraits de *Mallotus oppositifolius* possèdent une activité antifongique plus ou moins accentuée sur la croissance *in vitro* de *Candida albicans.* A 72h d'incubation à 30°C, ces extraits possèdent une activité inhibitrice effective avec des valeurs variables de CMF et de CI_{50} en fonction de l'extrait. L'extrait résiduel aqueux est le plus actif dans cette étude. Le criblage phytochimique a révélé la présence de polyphénols, des flavonoïdes, des tanins, des alcaloïdes réputés pour leur activité antifongique. Ce qui donne un fondement scientifique à l'utilisation traditionnelle des feuilles de cette plante dans le traitement des pathologies à *Candida albicans*. Une analyse plus poussée des extraits par fractionnement bio guidée, nous permettra d'isoler les différentes molécules de l'extrait résiduel aqueux afin de préciser la nature des molécules actives.

Références bibliographiques

[1]. Adjanohoun *et al.*, 2000.- La biodiversité face au développement des industries pharmaceutiques africaines. In Réseau des «espèces ligneuses médicinales », Eyog Matig O, Adjanohoun E, de Souza S. et Sinsin B. (éd). Compte rendu de la première réunion du réseau tenue 15-17 décembre 1999 à la station IITA Cotonou (Bénin) ; 88-103p.

[2] OMS, 2003.- Médicaments essentiels et politiques pharmaceutiques : donner un soutien au pays pour produire le manque d'accès aux médicaments. Genève : OMS (rapport annuel 2002) 20 p.

[3]. Y.C.V. Yapo; N.G Konkon; K. Coulibaly; D. Camara; G.N. Zirihi, 2016.- Étude botanique, évaluation de l'activité antifongique sur la croissance in vitro de *Candida albicans* et de la toxicité sur

des cellules HFF de feuilles de *Mallotus oppositifolius* (Geiseler) Müller.Arg (Euphorbiaceae) ; JAPS. Vol.28, 1: 4330-4339

[4]. Goossens H., Guillemot D., Ferech M., Schlemmer B., Costers M., van Breda M., Baker L. J., Cars O., and Davey P. G., 2006.- National campaigns to improve antibiotic use. European Journal of Clinical Pharmacology, 62 pp. 373-379.

[5].Aké-Assi L. 1984.- Flore de la Côte d'Ivoire : étude descriptive et biogéographique, avec quelques notes ethnobotaniques. Thèse Doctorat, Université Nationale d'Abidjan, FAST, (Côte d'Ivoire), 1206p

[6]. Chhabra S. C., Mahunnah R.L.A., & Mshiu E.N., 1990.- Plants used in traditional medicine in eastern Tanzania. 3 Angiosperms (Euphorbiaceae to Menispermaceae). *J. Ethnopharmacol*. 28: 255-283.

[7]. Zirihi G., Kra A.K.M. & Guede-Guina F., 2003.- Évaluation de l'activité antifongique de *Microglossa pyrifolia* (Lamarck) O.Kantze (Astéracée) « PYMI » sur la croissance *in vitro* de *Candida albicans*. *Rev. Méd. et pharm. Afr*., 17 : 11-18.

[8]. Bagré I, Bahi C, Méité S, Djaman A J, Guédé GF, 2006.- Évaluation et Amélioration in vitro de l'activité antifongique de Morinda morindoides (Baker) Milne-Redh (Rubiaceae) sur Cryptococcus neoformans, un champignon responsable de mycose humaine. J Sci Pharm Biol ; 7 : 37-46.

[9]. Coulibaly K., Zirihi G. N., Amari A. S. G., 2010.- Evaluation de l'activité anticandidosique des extraits hydro-alcooliques d'écorces de huit espèces ligneuses commerciales, de la forêt de Mopri, Tiassalé (Côte d'Ivoire). Ethnopharmacologia, n°46 : 81-86.

[10]. Bonga G.M., Vangah-Manda M., De Souza C. & Guedé-Guina F., 1995.- Mise en évidence des phytostéroïdes antifongiques contre *cryptococcus neoformans*. *Revue Médecine et Pharmacopée Africaine*, 9: 21-30.

[11]. Muanda N.F., 2010.- Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Verlaine, Metz, France, 294 p.

Identification de facteurs influençant l'extraction de l'huile végétale de l'amande de *Carapa procera*

Kouakou Affoué Marie Josée[1], Kabran Aka Faustin[1*], Koua Oi Koua[1], Kablan Ahmont Landry Claude[2], Nikiema Diakaridja[1], Tanoh Amenan Evelyne[1], Konan Dibi Jacques[3], Attioua Koffi Barthélemy[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[2]*Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UPR de Chimie organique, UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire de Chimie Bio-Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN), UFR-SFA, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*
***Auteur correspondant** : kabranakafaustin@yahoo.fr*

Résumé
Carapa procera (Meliaceae) est une plante très utilisée en médecine traditionnelle à travers les feuilles, l'écorce et l'huile issue de l'amande [1]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'huile végétale de l'amande qui entre dans la fabrication de produits cosmétiques pour la peau [2]. L'huile est obtenue par différentes méthodes (presse, soxhlet, macération, artisanale, etc.). Celle dite « méthode artisanale » [3], la plus utilisée par les populations locales, est la trame de notre travail. Pour déterminer le potentiel de cettetechnique d'extraction en termes de rendement en huile, nous avons utilisé la technologie des plans d'expériences pour évaluer l'influence des paramètres sur le processus d'extraction de l'huile. Le logiciel Minitab 18 a servi pour le calcul des effets principaux et des interactions. Les résultats obtenus ont montré que sur quatre facteurs, seuls trois (la granulométrie, le volume d'eau de dilution et la durée de torréfaction) influent sur la masse totale d'huile extractible. La masse d'huile obtenue varie de 0 à 36,80 g pour 200g d'échantillon et le rendement est compris entre 0 et 18,4%.
Mots clés : *Carapa procera* ; huile végétale ; plans d'expériences

Identification of factors influencing the extraction of vegetable oil from the almond of *Carapa procera*

Abstract
Carapaprocera (Meliaceae) is a plant widely used in traditional medicine through the leaves, bark and oil from the almond [1]. In this study, we were interested in the vegetable oil of the almond which is used in the manufacture of cosmetic products for the skin [2]. The oil is obtained by different methods (press, soxhlet, maceration, artisanal, etc.). The so-called "artisanal method" [3], the most used by local populations, is the framework of our work. To determine the potential of this extraction technique in terms of oil yield, we used design of experiments technology to evaluate the influence of parameters on the oil extraction process. Minitab 18 software was used to calculate the main effects and the interactions. The results showed that out of four factors, only three (particle size, volume of dilution water and roasting time) influence the total mass of extractable oil. The mass of oil obtained varies from 0 to 36.80 g per 200 g of sample and the yield is between 0 and 18.4%. For the following, we will focus on the optimization of the extraction and the characterization of the oils resulting from the extractions.
Key words: *Carapa procera*; vegetable oil; experiments plans

1. Introduction

Carapa procera (Meliaceae) est une espèce très répandue dans les savanes boisées d'Afrique et en Amérique latine. C'est une plante médicinale dont toutes les parties sont utilisées en médecine traditionnelle. Les feuilles, l'écorce et les racines sont utilisées dans le traitement de certaines maladies de la peau et des maladies gastro-intestinales [1]. Mais, l'utilisation médicinale des graines est beaucoup plus rapportée et celles-ci sont reconnues amères. L'huile extraite des noix de *Carapa procera* est également utilisée comme insecticide, répulsif et pour des soins vétérinaires [3]. Enfin il est important de signaler l'usage de l'huile dans le traitement phytosanitaire des cultures telles que le coton [1]. En Afrique de l'Ouest, l'huile de cette plante revêt d'une grande importance. Elle est très appréciée par les populations mais son extraction reste artisanale et elle est obtenue avec de faibles rendements. Ce projet vise à identifier les facteurs qui influencent le rendement de l'extraction de l'huile. Pour ce faire, nous avons utilisé la technologie des plans d'expériences. Cette technique permet de construire un model expérimental et d'évaluer simultanément l'effet des facteurs et leur interaction sur la réponse projetée.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

2.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de noix de *Carapa procera* (Kodun en Baoulé). Ces noix ont été récoltées dans le village d'Akretia (région de Sakassou, Côte d'Ivoire), en Avril 2018.

2.1.2. Matériel informatique

Nous avons utilisé un ordinateur de marque HP et le logiciel Minitab 18 pour le traitement mathématique des données.

2.2. Méthodes

2.2.1. Extraction traditionnelle de l'huile

Les noix de *C. procera* concassées à l'aide d'un marteau, ont été triées et nettoyées manuellement afin d'éliminer toutes les impuretés. Les échantillons ont été séchés à l'étuve à 45,5°C et stockés dans un endroit sec. Ils ont été broyés à l'aide d'un broyeur (Blender, WARING COMMERCIAL). Ils ont subi par la suite une extraction traditionnelle suivant un plan expérimental pour produire des huiles dont le rendement est étudié. La méthode d'extraction consiste à extraire l'huile à l'aide d'eau bouillante. Elle est basée sur le principe de la non miscibilité de l'eau et de l'huile. Les différentes étapes de la méthode sont présentées sur la figure 1.

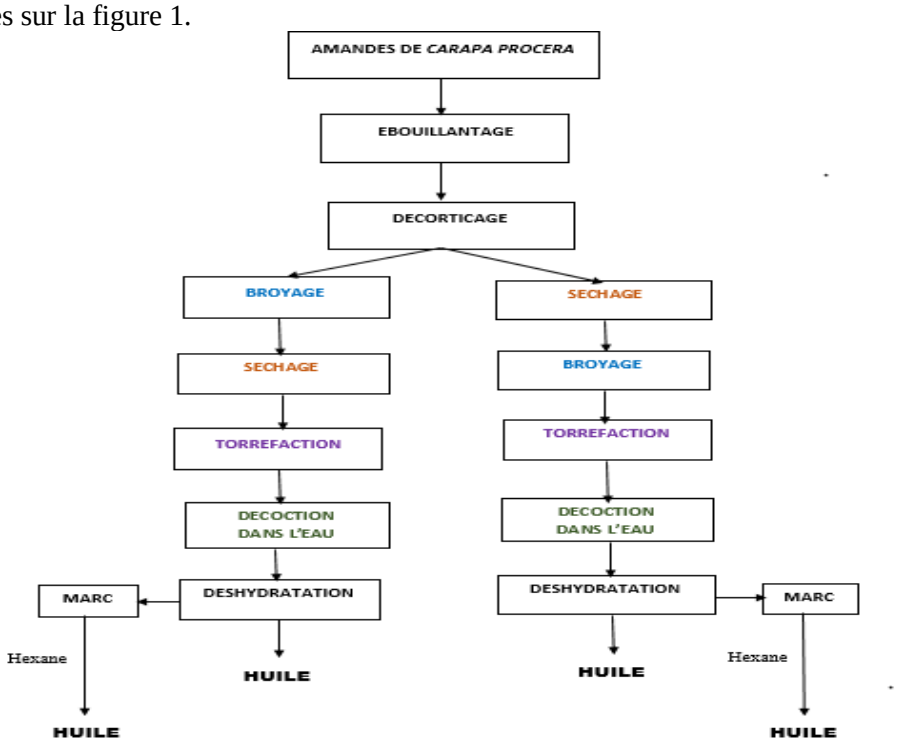


Figure 1 : Schéma de l'extraction artisanale de l'huile de *Carapa procera*

2.2.2. Optimisation du rendement de l'huile

La méthode d'optimisation exploitée ici est celle qui consiste à utiliser un plan d'expériences. Le plan d'expériences est un outil de pré-optimisation très puissant basé sur un choix approprié de facteurs dont des informations antérieures ont permis de juger de leur pertinence et de leur influence sur la grandeur à optimiser. Les plans d'expériences correspondent à toutes les mesures d'organisation prises pour effectuer une étude (une expérience). Il existe différents types de plans d'expériences. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers [**4**]. Celui utilisé dans notre étude permet d'estimer et de comparer les effets principaux, et d'identifier les principales interactions : il s'agit des plans factoriels complets à deux niveaux. Les plans factoriels complets à deux niveaux permettent essentiellement de repérer les facteurs et les interactions influents. Ils ouvrent la voie à des plans complémentaires permettant une modélisation mathématique de la réponse dans le domaine d'étude [**5**]. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence de 4 facteurs (A, B, C, D) sur la réponse (Y). Le plan factoriel complet qui en résulte est de la forme 2^4 ; le 2 représente les deux valeurs

extrêmes des facteurs et le 4, le nombre de facteurs. Nous avons réalisé 16 essais pour ce plan. La matrice des expériences qui en découle est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Matrice d'expériences

Ordre des essais	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Choix des facteurs

L'objectif de cette étude est de trouver les conditions opératoires permettant d'augmenter la masse d'huile qu'il est possible d'extraire à partir de l'amande de *Carapa procera*. Il est donc nécessaire de choisir les facteurs que nous jugeons capables d'influer positivement ou négativement sur cette grandeur afin de pouvoir les modifier au besoin.

Les facteurs à étudier et leurs valeurs extrêmes sont rappelés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Facteurs et domaine d'étude

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
A	60	90
B	grossier	fin
C	5	10
D	1,5	3

A : Durée d'ébouillantage ; B : Granulométrie ; C : Durée de torréfaction ; D : Volume d'eau

Estimation de la valeur des coefficients du modèle

Le plan factoriel permet d'identifier un modèle mathématique. Il se présente sous la forme d'une équation polynomiale du premier degré.

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \cdots + e$$

Avec, a_i l'effet du facteur X_i et a_{ij} l'effet des interactions entre facteurs et a_0 la moyenne. Elle montre que la réponse est une fonction linéaire de tous les facteurs et e est l'erreur de mesure. Ainsi déterminer cette fonction, revient à trouver les coefficients de l'équation polynomiale. Le traitement des résultats se fait à l'aide de l'analyse de la variance, du diagramme de Pareto, des effets moyens des facteurs et des effets des interactions entre facteurs sur la masse d'huile.

3. Résultats et discussion

Les résultats des 16 expériences sont représentés dans le tableau 3.

L'ordre de réalisation de ces différentes manipulations est basé sur un tirage au sort. Le résultat attendu est la masse d'huile obtenue (exprimée en gramme) après l'extraction par la méthode traditionnelle. Les résultats contenus dans le tableau 3 montrent que la masse d'huile varie de 0,0000g à 36,8004g pour une masse d'échantillon de départ fixée à 200g, soit un rendement se situant entre 0% et 18,40%. Ce résultat fait apparaître clairement l'influence des paramètres sélectionnés sur le rendement de l'extraction. Ainsi, L'analyse de la variance va nous permettre de juger de l'importance des effets principaux des facteurs et leurs interactions sur le rendement de l'extraction.

Tableau 3 : Plan d'expériences

Ordre des essais	A	B	C	D	Masse d'huile (g)	Rendement (%)
1	-	-	-	-	0,0000	0
2	+	-	-	-	0,7928	0,40
3	-	+	-	-	12,4694	6,23
4	+	+	-	-	22,9682	11,48
5	-	-	+	-	0,1640	0
6	+	-	+	-	3,4356	1,72
7	-	+	+	-	2,7673	1,32
8	+	+	+	-	6,2920	3,15
9	-	-	-	+	1,7146	0,86
10	+	-	-	+	0,0000	0
11	-	+	-	+	36,8004	18,40
12	+	+	-	+	36,4449	18,22
13	-	-	+	+	1,9872	0,99
14	+	-	+	+	1,2016	0,60
15	-	+	+	+	29,4450	14,72
16	+	+	+	+	17,2103	8,60

NB : (+) : Niveau haut ; (-) : Niveau bas

Analyse de la variance

L'analyse de la variance nous donne deux informations capitales : la pertinence du modèle et l'importance des différents effets des facteurs et leurs interactions. Les données de la variance sont contenues dans le tableau 4. Un effet ou une interaction est significative lorsque la probabilité (P) est inférieure à 0,05 (P < 0,05). Les valeurs de P sont indiquées dans la dernière colonne du tableau 4.

Tableau 4 : Analyse de variance de la masse d'huile

Source	Degré de liberté	Sommes des carrés	Carrés moyens	F*	P
Modèle	10	2651,7	265,17	22,29	0,002
Principal					
A	1	0,56	0,56	0,05	0,837
B	1	1503,53	1503,53	126,39	0
C	1	148,15	148,15	12,45	0,017
D	1	360,19	360,19	30,28	0,003
Interaction					
AB	1	0	0	0	0,993
AC	1	14,91	14,91	1,25	0,314
AD	1	68,8	68,8	5,78	0,061
BC	1	204,84	204,84	17,22	0,009
BD	1	350,56	350,56	29,47	0,003
CD	1	0,15	0,15	0,01	0,915
Erreur	5	59,48	11,9	-	-
Total	15	2711,18	-	-	-

F* : Constante de Fischer

Il apparait que le modèle utilisé est significatif donc en adéquation avec notre étude **[6].** De plus la valeur du coefficient de corrélation R^2 et R^2_{ajus} qui valent respectivement 0,9782 et 0,9342 tendent vers la valeur 1 ; ce qui signifie que les valeurs mesurées sont très proches de la valeur prédite par le modèle. Cela est une preuve supplémentaire qui confirme la pertinence du modèle polynomial. Les facteurs B, C, D et les interactions BC et BD ont leurs valeurs de P inférieures à 0,05 (P < 0,05). Ils ont donc un effet significatif sur l'extraction de l'huile. Ceci est bien illustré dans le diagramme de Pareto.

Diagramme de Pareto des différents effets des facteurs

Le diagramme de Pareto est une représentation graphique des effets principaux et interactions des différents facteurs. Il contient une ligne de référence qui permet de définir la pertinence ou non des paramètres. Notons que les interactions d'ordre 3 ne sont pas prises en compte dans le diagramme (Figure 2).

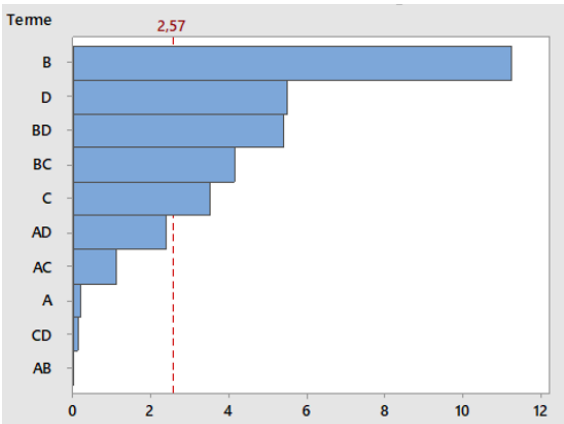


Figure 2 : Diagramme des différents effets des facteurs

(**A** : Durée d'ébouillantage ; **B** : Granulométrie ; **C** : Durée de torréfaction ; **D** : Volume d'eau)

Tous Les effets allant au-delà de la ligne de référence (ligne rouge) sont significatifs. Nous remarquons sur ce diagramme que les effets de B, D, BD, BC et de C sont tous significatifs par ordre d'importance. Par contre les paramètres AD, AC, A, CD et AB n'ont révélé aucun effet significatif. Le diagramme de Pareto et le calcul des coefficients nous ont permis d'établir l'équation polynomiale du modèle.

$$Y = 10{,}85 + 9{,}694B - 3{,}043C + 4{,}755D - 3{,}578BC + 4{,}681BD$$

Effets principaux des facteurs

Un effet principal désigne la variation de la réponse moyenne entre deux niveaux de facteurs. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Effets moyens des facteurs sur la masse d'huile

	A	B	C	D
Niveau (-1)	10,6685	1,1620	10,1488	6,1117
Niveau (+1)	11,0437	20,5497	7,8129	15,6005

Les effets moyens des facteurs sur la masse d'huile nous ont permis de faire le diagramme des effets principaux. Lorsque nous passons du niveau (-1) au niveau (+1), nous observons une augmentation de la masse d'huile pour les facteurs A, B et D. Cette augmentation est drastique pour les facteurs B et D. Par contre nous observons une baisse de la masse d'huile pour le facteur C. Les résultats obtenus montrent que seulement trois des facteurs étudiés ont une influence significative sur l'extraction de l'huile. Les facteurs B et D ont un effet positif sur la masse d'huile. Plus l'on réduit la taille des grains de notre échantillon, plus la masse d'huile augmente. Et l'augmentation de la quantité d'eau d'extraction entraine une augmentation de la masse d'huile également. Par contre une augmentation de la durée de torréfaction provoque une diminution de la masse d'huile. Il serait cependant incomplet de conclure sur l'influence de ces différents facteurs sans tenir compte des effets d'interactions éventuelles entre eux.

Effets des interactions entre les facteurs

Le diagramme des interactions (Figure 3) montre les effets de deux facteurs. Il y a interaction lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur. Les effets des interactions sont illustrés à l'aide des diagrammes d'interaction. Ceux-ci sont construits en portant la moyenne des réponses obtenues pour les deux facteurs considérés à chaque combinaison des niveaux inférieurs et supérieurs.

Effet d'interaction Granulométrie-Durée de torréfaction

L'effet principal du facteur C est négatif (-6,086) et celui de B est positif (19,388). L'interaction BC a un effet négatif (-7,156) sur la masse d'huile. Elle croit considérablement lorsque nous sommes aussi bien au niveau (-1) ou (+1) de C, lorsque B passe de son niveau (-1) à son niveau (+1). Nous observons un résultat meilleur lorsque C est à son niveau (-1) et B à son niveau (+1).

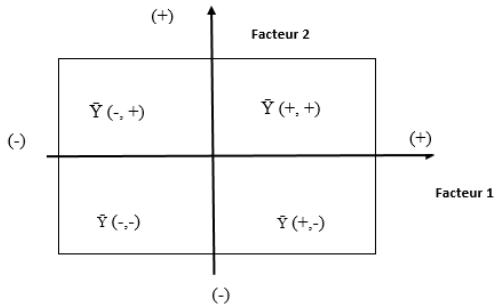


Figure 3 : Diagramme d'interactions

Effet d'interaction Granulométrie-Volume d'eau

L'effet principal du facteur D est 9,489 et celui du facteur B est 19,388. L'interaction BD a un effet positif (9,362) sur la masse d'huile. La masse d'huile croit lorsque nous sommes aussi bien au niveau (-1) qu'au niveau (+1) de D lorsque le facteur B passe de son niveau (-1) à son niveau (+1). Cependant nous avons un meilleur résultat lorsque nous sommes au niveau (+1) de D et B.

Globalement, les résultats de l'analyse du plan factoriel obtenus montrent que:

- Lorsque D et B sont à leurs niveaux (+1), il y a augmentation de la masse d'huile (29,9751g).
- De même lorsque C est à son niveau (-1) et B à son niveau (+1) nous observons une augmentation de la masse d'huile (27,1707g).

Paramètres optimaux

Les paramètres optimaux sont donnés dans le tableau 6. La réponse sera optimisée si les paramètres sont à leur meilleur niveau.

Tableau 6 : Condition optimale de l'extraction de l'huile

Paramètres	Niveau
Granulométrie (B)	(+1)
Durée de torréfaction (C)	(-1)
Volume d'eau (D)	(+1)

4. Conclusion et perspectives

Ce travail avait pour but d'identifier les facteurs qui influencent le rendement de l'extraction de l'huile de l'amande de *Carapa procera*. A cet effet, nous avons déterminé les facteurs et les interactions principaux qui influencent le rendement de l'extraction. Il s'agit de la granulométrie (B), de la durée de torréfaction (C) et du volume d'eau (D), ainsi que des interactions granulométrie-volume d'eau (BC) et granulométrie-durée de torréfaction (BD). Le rendement d'huile obtenu pour les seize essais conduits à partir de la matrice d'expériences est compris entre 0 et 18,4% pour une masse brute d'amande de 200g. Par ailleurs, les niveaux des paramètres propices à l'extraction de l'huile sont B(+), C(-) et D(+). Pour la suite, nous envisageons faire la caractérisation physico-chimique de l'huile.

5. Bibliographie

[1]. Sanogo S., Sakandé M., Van Damme P., Ndiaye I. Caractérisation, germination et conservation des graines de *Carapa procera* DC. (Meliaceae), une espèce utile en santé humaine et animale. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*., 2013, 17 (2), 321-331.

[2]. Fall M. Fiche technique de l'huile végétale de Baobab. *Baobab des Saveurs*, 2011, 1-2.

[3]. Weber N., Birnbaum P., Forget P-M., Gueye M., Kenfack D. L'huile de carapa (Carapa spp., Meliaceae) en Afrique de l'Ouest : utilisations et implications dans la conservation des peuplements naturels. *Fruits*, 65 (6), 2010, 343-354.

[4]. Goupy J. Les plans d'expériences. *Revue MODULAD*, 2006, 34, 74-116.

[5]. Vaillé J., Goupy J. Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet. *Revue MODULAD*, 2006, 35, 1-5.

[6]. Manobar M., Jomy J., Selvaraj T., Sivakumar D. Application of Box Behnken design to optimize the parameters for turning Inconel 718 using coated carbide tools. *Int. J. Sci. Eng. Res*., 2013, 4 (4), 620-642.

Recherche Bio-guidée des composés à activité antiplasmodiale à partir d'une plante médicinale du Niger : *Phyllanthus pentandrus* Schum & Tonn.

Mahamane Idi Issa Abdoulahi[1,2,3], Tchokouaha Yamthe Lauve[2,3] Hama Hamadou Habibou[1], Tchatat Tali Mariscal Brice[2], Bakasso Sahabi[1], Fabrice Fekam BOYOM[2] and Ilagouma Amadou Tidjani[1]

[1] *Laboratory of Natural Substances and Organic Synthesis, FAST. BP 10 662, Abdou Moumouni University, BP 10662 Niamey, Niger*
[2] *Laboratory for Phytobiochemistry and Medicinal Plants Studies, University of Yaoundé 1, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon*
[3] *Pharmacology Laboratory, Institute of Medical Research and Medicinal Plant Studies (IMPM), B.P. 6163, Yaounde, Cameroon*

RESUME : (Communication orale)
L'évolution de la résistance des antipaludéens et leur indisponibilité sont les principales causes de la persistance du paludisme. Les plantes utilisées dans la médecine traditionnelle ont été considérées comme une source importante de médicaments pour lutter contre le paludisme. L'objectif de ce travail est d'isoler des molécules à activité antiplasmodiale par la méthode bio-guidée. Des extraits aqueux et organiques des plantes sélectionnées ont été préparés et testés in vitro contre les souches *Pf*3D7 chloroquino-sensible et *Pf*Dd2 multirésistantes de *Plasmodium falciparum* en utilisant la méthode basée sur la fluorescence du SYBR Green. La méthode basée sur la rézasurine a été utilisée pour l'évaluation de la cytotoxicité. Les extraits de *Phyllanthus pentandrus* sont les plus actifs avec des IC_{50} allant de 1,85 à 2,19 µg/mL sur *Pf*Dd2. L'étude phytochimique de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus* a permis d'isoler six composés identifiés comme stigmastérol, acide gallique, *β*-Sitosterol-3-*O*-*β*-D-glucopyranoside, Kaempferol, Epigallocatéchine, quercétine, rutine. Leurs structures ont été élucidées sur la base de leurs données spectroscopiques et par comparaison avec celles de la littérature. L'acide gallique a présenté une activité antiplasmodiale significative avec une IC_{50} de 8.49±2.24 µg/mL sur la souche *Pf*Dd2. L'étude justifierait l'utilisation de cette plante dans le traitement du paludisme.
Mots-clés : Malaria, *Phyllanthus pentandrus* et Niger.

ABSTRACT:
The evolution of antimalarial drug resistance and their unavailability are the main causes of the persistence of malaria. Plants used in traditional medicine have been considered as an important source of drugs to fight malaria. The aim of this work is to isolate molecules with anti-plasmodial activity using the bio-guided method. Aqueous and organic extracts of the selected plants were prepared and tested in vitro against chloroquino-sensitive *Pf*3D7 and multidrug-resistant *Pf*Dd2 strains of *Plasmodium falciparum* using the SYBR Green fluorescence-based method. The rezasurin-based method was used for cytotoxicity evaluation. *Phyllanthus pentandrus* extracts were the most active, with IC_{50} values ranging from 1.85 to 2.19 µg/mL on *Pf*Dd2. The phytochemical study of the methanolic extract of *P. pentandrus* led to the isolation of six compounds identified as stigmasterol, gallic acid, *β*-Sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside, Kaempferol, Epigallocatechin, quercetin, rutin. Their structures were elucidated on the basis of their spectroscopic data and by comparison with those in the literature. Gallic acid showed significant antiplasmodial activity with an IC_{50} of 8.49±2.24 µg/mL on the *Pf*Dd2 strain. The study would justify the use of this plant in the treatment of malaria.
Key words: Malaria, *Phyllanthus pentandrus* and Niger.

Introduction :

Le paludisme est une maladie infectieuse causée par un parasite du genre *Plasmodium*. Le parasite est transmis à l'homme par la piqûre d'un moustique infecté du genre *Anopheles*. Selon les dernières estimations de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), 91 pays étaient encore exposés au risque de paludisme en 2016. Le paludisme tue chaque année plus de 400 000 personnes dans les zones endémiques, les enfants de moins de cinq ans étant les plus touchés [1]. Presque tous les décès sont liés à une infection par *P. falciparum* (99 %). Dans les zones d'endémie, les moins de cinq ans, les femmes enceintes et les personnes âgées sont les plus durement touchés et présentent la mortalité la plus élevée. Près de la moitié de la population mondiale est exposée au paludisme, mais la plupart des cas et des décès surviennent en Afrique subsaharienne. *Plasmodium falciparum*, l'espèce responsable de la mortalité et de la morbidité dues au paludisme en Afrique subsaharienne, développe une résistance aux traitements actuels tels que les ACT [2]. Face à ce phénomène, la recherche de nouveaux médicaments antipaludiques est urgente. L'isolement de la quinine et de l'artémisinine à partir des espèces *Cinchona*

ledgeriana et *Artemisia annua* respectivement et de plusieurs autres métabolites secondaires ayant des propriétés antipaludiques a donné un intérêt particulier à la considération des plantes médicinales comme une source potentielle de médicaments [3]. Au Niger, les études sur les plantes ayant des activités antiplasmodiales sont significativement faibles. Ces études n'ont porté que sur les activités antiplasmodiales in vitro. A notre connaissance, aucune étude sur les activités antiplasmodiales in vivo ou l'isolement de composés antiplasmodiaux n'a été rapportée jusqu'à présent au Niger. Dans le cadre de la recherche de nouvelles substances antiplasmodiales à partir de plantes médicinales, la présente étude vise à évaluer l'activité antiplasmodiale in vitro de neuf plantes issues de la pharmacopée traditionnelle du Niger.

Matériel et méthodes

Souche *Plasmodiale* utilisée,

- Les souches de *Plasmodium falciparum* chloroquino-sensible 3D7 et multi-resistante Dd2
- Hematies humain de groupe rhesus positif, Rh+

Protocole de culture de la souche de *Plasmodium falciparum*.

La technique de culture utilisée etait celle de Trager et Jensen (1976) [4]. Les souches de *Plasmodium falciparum* chloroquino-sensible 3D7 et multi-resistante Dd2 ont été cultivé dans des globules rouges humain, frais de groupe O Rhésus positif à 4% hématocrite dans milieu RPMI complet [500 mL RPMI 1640 (Gibco, UK) supplémenter de 25 mM HEPES (Gibco, UK), 0.50% Albumax I (Gibco, USA), 1X hypoxanthine (Gibco, USA) et 20µg/mL gentamicin (Gibco, Chine)] et incubé à 37ºC dans un incubateur humidifiée constitué de 92% de N_2, de 5% de CO_2 et de 3% d'O_2. Le milieu était remplacé quotidiennement par du milieu RPMI complet pour faciliter la croissance des parasites en culture. Par la suite, des fins frottis sanguins ont été réalisé et colorés au Giemsa puis observer au microscope a l'objectif 100X avec de l'huile à immersion afin de suivre toutes les étapes du cycle cellulaire et évaluer la parasitémie.

Synchronisation des cultures.

Avant chaque test d'activité antiplasmodiale, les cultures parasitaires contenant majoritaire les stades en anneaux (> 80%) ont été synchroniser au même stade évolutif (stade en anneaux) par un traitement au sorbitol 5% (w/v) pendant 10min selon le protocole de Lambros et Vanderberg (1979) [5]. L'utilisation des cultures synchronisées au même stade évolutif par rapport aux cultures de stade mixte permet d'évaluer l'effet des extraits des plantes sur toutes les trois phases d'évolution (anneaux, trophozoite, schizonte) des 48 heures du cycle de vie de *P. falciparum*.

Préparation des solutions stock d'artémisinine, chloroquine (medicament de référence) et les extraits des 9 plante

Les solutions stock ont été préparées dans du DMSO à 10% à des concentrations de 100 mg/mL and 1 mM, respectivement pour l'extrait de chaque plante et des références d'artémisinine et chloroquine. Pour cela, 100 mg d'extrait de chaque plante ont été dissout dans 100 µL de diméthylsulfoxide (DMSO) suivit d'une agitation au vortex pendant au moins 15 minutes afin de dissoudre et rendre la solution homogène. Après dissolution le volume est complété à 1 mL de façon à obtenir une solution à 100 mg/mL. La solution obtenue a été filtrée et le filtrat a été utilisé pour la réalisation des tests d'activité anti-plasmodiale.

Preparation des concentrations intermédiaires des extraits des 9 plante et control positif (Artémisinine et chloroquine).

Les concentrations intermédiaires de chaque échantillon ont été atteinte par ajout de 10µL de solution stock de l'extrait de chaque plante (100 mg/mL) et 20 µL de solution stock de chaque contrôle positif (100µM) dans 190 µl et 180 µL du milieu RPMI1640 incomplet respectivement dans une microplaque de 96 puits suivi d'une dilution géométrique d'ordre 5. Les concentrations intermédiaires variaient de 8 à 5000 µg/mL pour les extraits de chaque plante et de 0.016 à 10 µM pour les contrôles positifs.

Test *in vitro* d'inhibition de la croissance de *P. falciparum* basée sur la fluorescence du SYBR green

Le test d'activité anti-plasmodiale des extraits de chaque plante et des contrôles positifs a été réalisé dans des microplaque de 96 puits à fond plat basée sur la fluorescence du SYBR green I [6]. La capacité du SYBR green I à produire une forte fluorescence uniquement en présence d'ADN est la base de son utilisation dans l'évaluation de la prolifération cellulaire. L'absence de noyau cellulaire à

l'intérieur des globules rouges humains dans lesquels le parasite prolifère permet de faire un monitoring spécifique de la croissance plasmodiale à l'aide du SYBR green I. Expérimentalement, 90µl de La suspension parasitaire synchroniser au stage en anneaux a 2% parasitémie et 1% hématocrite a été incubé avec 10 µl des différentes concentrations des extraits des plantes, d'artémisinine et chloroquine pré-dilués. Par la suite les plaques ont été incubé à 37°C dans un incubateur humidifié constitué de 92% de N_2, de 5% de CO_2 et de 3% d'O_2 pendant 72h. Les concentrations finales dans les plaques tests variaient de 0.8 à 500 µg/mL (DMSO < 1%) pour les extraits de chaque plante et de 0.0016 à 1µM (DMSO 0.1%) pour les contrôles positifs dans le volume final de 100µL. Les expériences ont été réalisé en duplicate.

Après 72 heures d'incubation, 100 µL du tampon SYBR Green I [6 µL de 10,000 × SYBR Green I (Invitrogen) + 600 µL du tampon de lyse des globules rouges {Tris (25 mM ; pH 7.5)} + 360 µL d'EDTA (7.5 mM) + 19,2 µL de solution de lyse parasitaire {saponin (0.012% ; wt/vol)} et 28,8 µL of Triton X-100 (0.08% ; vol/vol)}] ont été ajouté délicatement dans chaque puits, suivit d'une incubation à 37°C durant 1heure à l'obscurité. Après 1 heure d'incubation, la fluorescence a été mesurée à l'aide du lecteur **Infinite M200 (Tecan) Microplate reader** a une longueur d'ondes d'excitations et d'émissions de 485 et 538 nm, respectivement. Les valeurs de fluorescence obtenue ont servi au calcul des pourcentage d'inhibition à l'aide du logiciel Microsoft Excel. Par la suite, les concentrations inhibitrices de 50% (IC_{50}) ont été déterminé grâce aux courbes de concentration-réponse obtenu par le tracé du logarithme de la concentration en fonction du pourcentage d'inhibition en utilisant le logiciel Graphpad Prism 9.

Évaluation du potentiel cytotoxique *in vitro* des extraits bruts

Test d'hémolyse

Le test d'hémolyse vis-à-vis des érythrocytes sains a été réalisé selon la méthode décrite par Sinha et al. (2019) avec quelques modifications [7]. Ce test avait pour but d'évaluer la sélectivité des extraits actifs vis-à-vis des érythrocytes sains. Les globules rouges sont des cellules anucléées dont le constituant essentiel (95%) est une hémoprotéine de liaison de l'oxygène appelé hémoglobine. En temps normal, la membrane des globules rouges est imperméable à l'hémoglobine Ainsi, le principe de ce test repose sur la capacité d'une substance à lyser les globules rouges et à libérer l'hémoglobine qui peut être quantifié spectroscopiquement. L'intensité d'absorption étant proportionnel à la quantité d'hémoglobine libéré et donc à l'effet hémolytique.

Expérimentalement, il s'agit d'incuber 500 µL de la suspension des érythrocytes sains d'un sang frais de groupe O^+ préparée à 4% d'hématocrite dans du RPMI 1640 complet en présence de 500µl d'extraits à différentes concentrations dans un tube eppendorf. Dans les mêmes conditions, 500 µL de Triton X-100 à 1% (pour 100% d'hémolyse) et 500 µL de RPMI 1640 complets ont été utilisés respectivement comme contrôle positif et contrôle négatif. La concentration finale dans les tubes variant de 500 µg/mL à 31,25 µg/mL (DMSO ≤ 1%) pour les extraits et était de 0,5% pour le Triton X-100 dans un volume final de 1 mL. Les tubes ont été incubes à 37°C pendant 3 heures sous une atmosphère constituée de 5% de CO_2. Après incubation suivi d'une centrifugation à 2500 rpm pendant 5min, l'absorbance du surnageant correspondant à l'hémoglobine libéré a été mesurée à 540 nm à l'aide du lecteur de microplaque Infinite M200 (Tecan). Le taux d'hémolyse des différents extraits a été calculé en pourcentage par rapport à l'hémolyse totale (contrôle positif) après 3 heures d'incubation selon l'équation suivante :

$$\%\mathbf{Hémolyse} = [\frac{(\mathbf{DO\ contrôle\ négatif} - \mathbf{DO\ test})}{(\mathbf{DO\ contrôle\ négatif})}] \times \mathbf{100}$$

Test de cytotoxicité *in vitro*

L'effet cytotoxique des extraits des plantes actives a été évalué à l'aide du test basé sur résazurine selon Mosmann, (1983**)** sur des cellules RAW 264.7 dûment cultivées dans du milieu complet Dulbecco's Modified Eagle (DMEM) contenant 13,5 g/L de DMEM (Sigma Aldrich), 10% de sérum fœtal bovin (Sigma Aldrich), 0,2% de bicarbonate de sodium (p/v) (Sigma Aldrich) et 50 µg / mL de gentamicine (Sigma Aldrich) [8]. Précisément, les macrophages ont été ensemencés dans des plaques à fond plat de culture cellulaire à 96 puits à une densité de 10^4 cellules dans 100 µL de milieu complet / puits et incubés pendant 24 heures à 37 ° C, 5% de CO_2 pour permettre l'adhésion cellulaire. Après l'adhésion, le milieu de cultures a été renouvelé avec du milieu complet suivi de l'addition de 10 µL de chaque solution

d'échantillons d'essai diluée en série dans des plaques test et les plaques ont ensuite été incubés pendant 48 h dans les mêmes conditions expérimentales de cultures. Un contrôle de croissance (0,1% de DMSO-croissance de 100%) et des puits de contrôle positif (podophyllotoxine à 20 µM) ont été inclus dans les plaques d'expérimentation. A la fin de la période d'incubation, la prolifération cellulaire a été vérifiée en ajoutant 10 µL d'une solution mère de résazurine (0,15 mg / mL dans du PBS stérile) à chaque puits suivi d'une incubation de 4 h dans les mêmes conditions de culture. La fluorescence a ensuite été lue avec un lecteur de plaque multi-puits à fluorescence de marque Tecan (Infinite) M200 à une longueur d'onde excitation / émission de 530/590 nm. Les résultats ont été exprimés en concentrations cytotoxiques à 50% (CC_{50}).

Extraction et isolement

La poudre végétale de la plante a été extraite à température ambiante avec le MeOH pendant 2 jours, pour obtenir l'extrait brut après évaporation du solvant d'extraction sous pression réduite. Une portion de cet extrait a été suspendue dans l'eau distillée et extraite de nouveau à l'Hexane, au CH_2Cl_2, à l'AcOEt et au *n*-BuOH pour donner respectivement la fraction hexanique, la fraction au DCM, la fraction à l'acétate, la fraction au n-butanol et la fraction résiduelle. La fraction au DCM a été chromatographiée sur colonne de gel de silice, éluée au système *n*-hexane/DCM (100:0 ; 95:5 ; 90:10 ; 80:20 ; 1:1 ; 0:10 0) puis AcOEt-MeOH (90:10 ; 80:20 ; 0:10). La fraction à l'acétate a été chromatographiée sur colonne de gel de silice, éluée au système CH_2Cl_2/MeOH (100:0 ; 95:5 ; 90:10 ; 80:20 ; 1:1 ; 0:10 0) par polarités croissantes. La fraction au *n*-BuOH a été également chromatographiée sur colonne de gel de silice, éluée au système CH_2Cl_2/MeOH (100:0 ; 95:5 ; 90:10 ; 80:20 ; 1:1 ; 0:10 0).

Résultat et Discussion

Résultat de l'activité anti-plasmodiale *in vitro*.

Les résultats de l'activité anti-plasmodiale in vitro sur les souches de *Plasmodium falciparum Pf*3D7 sensibles à la chloroquine et *Pf*Dd2 multirésistantes sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ce tableau montre que les IC_{50} varient de 1,85 à 100 µg/mL pour la souche Dd2 de *P. falciparum* multirésistante et de 2,14 à 15,25 µg/mL pour la souche *Pf*3D7 sensible à la chloroquine. L'extrait méthanolique de montre une activité contre *Pf*Dd2 et *Pf*3D7 avec des IC_{50} de 1,85 et 2,14 µg/mL respectivement. L'indice de résistance varie de 0,46 à 1,38.

Tableau 1 : Concentration Inhibitrices 50 (CI_{50}) et indice de résistance des extraits de chaque plante sur la souche *Pf*Dd2 et *Pf*3D7 de *P. falciparum*.

Plantes/Contrôle	Extraits/Références	IC_{50} sur *Pf*Dd2	IC_{50} sur *Pf*3D7	IR
Cassia italica	Méthanolique	99,88±0,31	NT	ND
	Ethanolique	> 100	NT	ND
	Aqueux	> 100	NT	ND
Limeum pterocarpum	Méthanolique	29,61±1,20	NT	ND
	Ethanolique	15,32±1,27	NT	ND
	Aqueux	> 100	NT	ND
Phyllanthus pentandrus	Méthanolique	1,85±0,03	2,14±0,21	0,86
	Ethanolique	1,99±0,37	4,25±0,52	0,46
	Aqueux	2,19±0,43	3,95±0,24	0,55
Strychnos innocua	Méthanolique	94,52±3,11	NT	ND
	Ethanolique	90,10±8,53	NT	ND
	Aqueux	> 100	NT	ND
Boscia senegalensis	Méthanolique	75,54±9,18	NT	ND
	Ethanolique	48,20±4,73	NT	ND
	Aqueux	> 100	NT	ND
Blepharis linariifolia	Méthanolique	46,19±1,46	NT	ND
	Ethanolique	35,21±2,26	NT	ND
	Aqueux	47,71±29,18	NT	ND
Ximenia americana	Méthanolique	6,32±0,13	10,93±1,57	0,57
	Ethanolique	11,83±0,50	NT	ND
	Aqueux	29,07±3,45	NT	ND
Ipomea asarifolia	Méthanolique	41,80±0,52	NT	ND

	Ethanolique	41,40±4,13	NT	ND
	Aqueux	64,52±15,54	NT	ND
Parinari macrophylla	Méthanolique	8,59±0,51	15,25±0,30	0,56
	Ethanolique	14,98±0,28	NT	ND
	Aqueux	32,95±18,37	NT	ND
Fractions obtenues de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus*				
Fraction	**Butanol**	4,65±0,22	4,91±0,66	0,94
Fraction	**Hexane**	11,82±0,52	11,3±0,46	1,04
Fraction	**Dichloromethane**	17,81±2,75	13,26±0,50	1,34
Fraction	**Résidu**	11,34±0,38	8,16±0,20	1,38
Fraction	**Acétate d'éthyle**	3,10±0,40	2,54±0,27	1,22
Contrôle positif	Artémisinine (µM)	0,031±0,003	0,06±0,005	0,55
	Chloroquine (µM)	0,46±0,014	0.042±0,042	10,95

CI_{50} : Concentration Inhibitrice 50 ; ***Pf*** : *Plasmodium falciaprum* ;

Le tableau montre que les CI50 varient entre 1,85 et 100 µg/mL sur la souche multirésistante de *P. falciparum* Dd2.

Cytotoxicité

Tests d'activité hémolytique *in vitro*

L'évaluation de l'effet hémolytique des extraits de cette plante permet non seulement de démontrer l'innocuité de ces extraits vis-à-vis des globules rouges mais aussi de vérifier l'absence de fausses activités dans l'évaluation des activités antiplasmodiales *in vitro*. Pour la réalisation du test antiplasmodial, on utilise des érythrocytes. Les résultats de l'effet hémolytique varient entre 0,24% et 0,26%, ce qui montre que les extraits ne sont pas toxiques pour les globules rouges sains. Le Triton-X 0,5 % utilisé comme contrôle positif pour l'hémolyse a montré une hémolyse de 100 %.

Tableau 2 : Effet Hémolytiques des extraits de *P. pentandrus*

Echantillon /Contrôle	Extracts /Fraction /Reference	Effet Hémolytiques exprimé en Pourcentage (500µg/ml)
P. pentandrus	Méthanol	0,24±0,002
P. pentandrus	Aqueux	0,24±0,003
P. pentandrus	Ethanol	0,26±0,002
Triton x (0,5%)	Témoin	100

Cytotoxicité sur les cellules RAW 264.7

Les résultats de la cytotoxicité des extraits sur les cellules RAW 264.7 sont présentés dans le tableau ci-dessous. Les CC_{50} sont comprises entre 3,10±0,12 et 47,57±0,28 µg/mL. L'extrait éthanolique de *P. pentandrus* a un SI de 10,82 et 9,35 pour les souches *Pf*Dd2 et *Pf*3D7, alors que les extraits éthanolique et aqueux ont un IS inférieur à 3 sur les souches *Pf*3D7 et *Pf*Dd2. Pour les fractions obtenues à partir de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus*, les CC_{50} sont supérieures aux CC_{50} de l'extrait brut.

Tableau 3 : Résultats de l'activité cytotoxique et indice de sélectivité des extraits des plantes actives

Echantillons/Contrôle	Extraits /Fraction /Référence	CC_{50} sur RAW 267.7 (µg/mL)	IS *Pf*Dd2	IS *Pf*3D7
P. pentandrus	**Aqueux**	3,10±0,12	**1,41**	0,78
P. pentandrus	**Ethanol**	4,85±0,06	2,43	1,14
P. macrophylla	**Méthanol**	47,16±0,67	5,49	3,09
P. pentandrus	**Méthanol**	20,03±0,57	10,82	9,35
X. americana	**Méthanol**	6,50±0,44	1,02	0,59
	Artémisinine (µM)	**NT**	**ND**	**ND**
Contrôle positif	**Podophyllotoxine (µM)**	0,006±0,005	**ND**	**ND**
	Chloroquine (µM)	**NT**	**ND**	**ND**

CC_{50} : Concentration cytotoxique 50

Les fractions et composés obtenus à partir de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus* ont été tester sur les deux souches de *P. falciparum*. Le tableau suivant présente les résultats des tests d'activité antiplasmodiale.

Tableau 4 : Concentration Cytotoxique 50 (CC_{50}) des fractions obtenues à partir de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus* et CI_{50} sur les souches *Pf*Dd2 et *Pf*3D7 de *P. falciparum*

Echantillon/Contrôle	**Extraits /Fraction/Composé /Reference**	**CC_{50} sur RAW 267.7 (µg/mL)**	**CI_{50} on *Pf*Dd2 (µg/mL)**	**CI_{50} on *Pf*3D7 (µg/mL)**
P. pentandrus	Méthanol	20,03±0,57	1,85±0,03	2,14±0,21
Fraction	Butanol	>50	4,65±0,22	4,91±0,66
Fraction	Hexane	44,57±0,01	11,82±0,52	11,3±0,46
Fraction	Dichloromethane	47,13±0,92	17,81±2,75	13,26±0,50
Fraction	Residu	>50	11,34±0,38	8,16±0,20
Fraction	Acétate d'éthyle	47,57±0,28	3,10±0,40	2,54±0,27
Composé	Rutine	8,20±0,41	38,61±5,30	48,17±5,83
Composé	Acide gallique	NT	8,49±2,24	NT
Composé	*β*-Sitosterol-3-*O*-*β*-D-glucopyranoside	NT	NT	NT
Composé	Epigallocatéchine	NT	NT	NT
Composé	Quercétine	NT	NT	NT
Composé	Stigmastérol	NT	NT	NT
Positive Control	Artemisinin (µM)	NT	0,04±0,009	0,04±0,002
	Chloroquine (µM)	NT	0,82±0,13	0,03±0,001

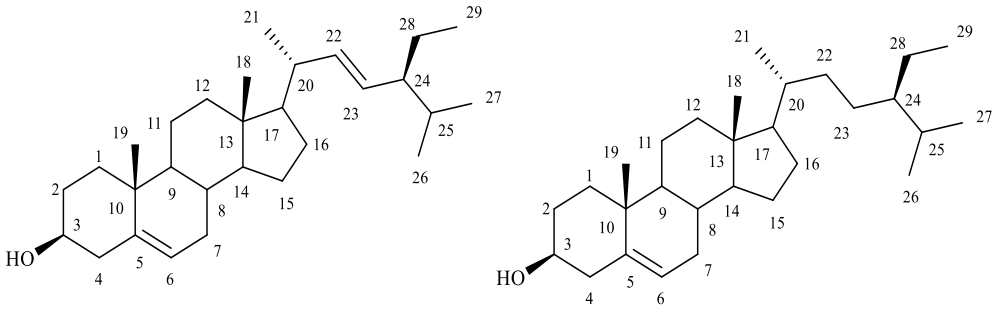


Figure 22 : Stigmastérol et β-sitostérol

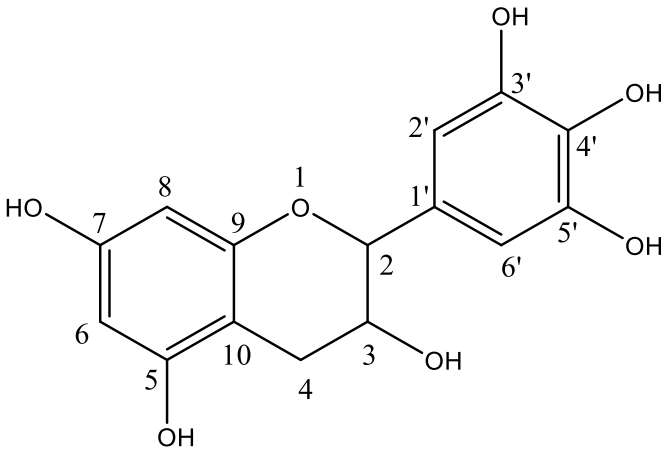


Figure 23 : Epigallocatéchine

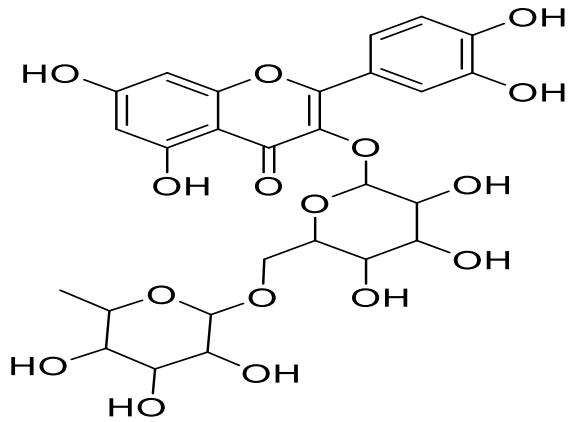


Figure 24: Rutine

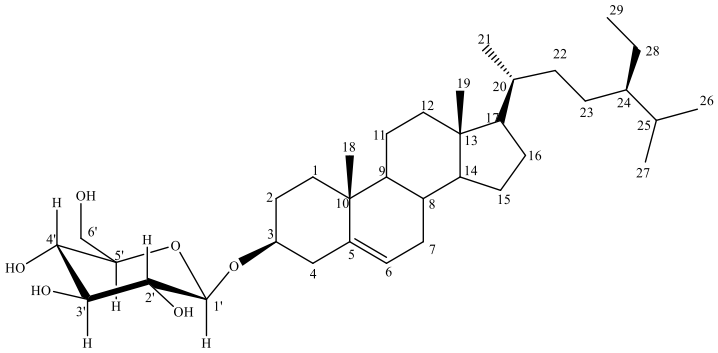


Figure 25: *β*-Sitosterol-3-O-*β*-D-glucopyranoside

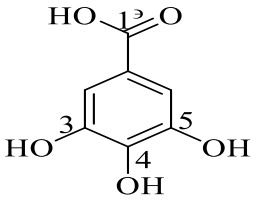


Figure 26: Acide gallique

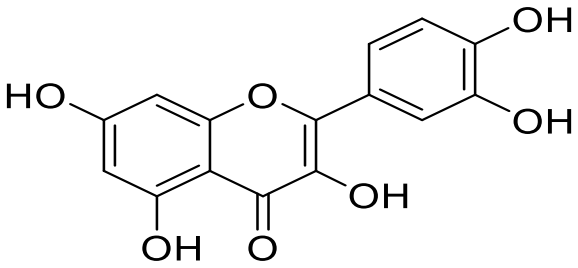


Figure 27: Quercétine

Discussion

L'évolution du paludisme et sa gravité sont actuellement les raisons pour lesquelles la recherche pour la découverte des nouveaux médicaments est une nécessité. Le test antiplasmodial effectué sur les 27 extraits obtenus à partir de 9 plantes, pour certains pour la première fois, a permis d'évaluer le potentiel antiplasmodial sur la souche multirésistante du *P. falciparum Pf*Dd2 et la souche chloroquino-sensible du *P. falciparum Pf*3D7. Ces plantes bien connues être utilisées pour le traitement de plusieurs maladies infectieuses dont le paludisme. Les extraits de *Phyllanthus pentandrus* sont les plus actif. En utilisant l'echelle de Wilcox seuls les extraits de *P. pentandrus* sont très actifs, les extraits méthanoliques de *Parinari macrophylla* et *Ximenia americana* qui ont une bonne activité ; les extraits éthanoliques de ces mêmes plantes possèdent une activité modérée de même que l'extrait ethanolique de *Limeum pterocarpum* mais son extrait méthanolique presente une activité faible [9]. L'extrait éthanolique de *Boscia senegalensis,* les extraits de *Blepharis linariifolia* et *Ipomea asarifolia* possèdent des activités antiplasmodiales très faible. Les extraits de *Cassia italica* ne sont pas actifs ainsi que les autres extraits ayant une CI_{50} > 50 µg/mL. En comparant les types d'extrait on remarque que les extraits méthanoliques sont plus actifs que les extraits ethanoliques ; les extraits aqueux sont les moins actifs.

L'extrait aqueux des écorces de *Ximenia americana* présente une faible activité sur la souche *Pf*Dd2 alors que Benoît et al., en 1996 ont trouvé pour le même type d'extrait une IC_{50} de 0.8±0 µg/mL sur la souche FcB1 à 24h et 1.83±1.2 µg/mL (FcB1) à 72 heures [10]. Ces auteurs ont trouvé une très bonne

activité cela pourrait se justifier la différence des souches utilisées. L'extrait éthanolique dégraissé obtenu à partir des écorces des tiges de *Ximenia americana* a montré une IC_{50} = 0.05 µg/mL [11].
Parmi les fractions obtenues à partir de l'extrait méthanolique de *P. pentandrus*, la plus active est la fraction d'acétate d'éthyle avec des IC_{50} de 3,10±0,40 et 2,54±0,27 µg/mL sur *Pf*Dd2 et *Pf*3D7 respectivement. La fraction butanolique montre également une bonne activité avec une IC_{50} de 4,65 µg/mL sur *Pf*Dd2 et 4,91±0,66 sur *Pf*3D7. Selon l'échelle de Willcox et al. 2011, les autres fractions (hexane, DCM et résiduel) ont montré une faible activité avec des IC_{50} allant de 11.34 à 17.81 µg/mL sur *Pf*Dd2 [9].
Les résultats de l'étude de cytotoxicité sur les cellules macrophages RAW 264.7 ont montré que les extraits méthanoliques de *P. macrophylla* et *P. pentandrus* n'étaient pas toxiques, les CC_{50} de ces extraits étant respectivement de 47,16 et 20,03 µg/mL. Le critère de sélection des plantes thérapeutiques pouvant être utilisées dans le traitement du paludisme avec une grande efficacité est l'indice de sélectivité (IS). Les fractions hexane, DCM et acétate d'éthyle ont montré des CC_{50} de 44,57±0,01, 47,13±0,92 et 47,57±0,28 µg/mL respectivement. Pour les fractions résiduelles et butanoliques, la CC_{50} est supérieure à 50 µg/mL. Pour les indices de sélectivité, la fraction d'acétate d'éthyle a montré le meilleur SI avec 15,34 et 18,72 pour les souches *Pf*Dd2 et *Pf*3D7 respectivement. En ce qui concerne l'activité cytotoxique sur les globules rouges humains, les extraits de *P. pentandrus* se sont révélés non toxiques pour les globules rouges humains par rapport à l'étalon, le Triton-X 100, qui s'est révélé très toxique pour les érythrocytes humains (100 %). Le test d'hémolyse a été réalisé à des concentrations élevées de 500 µg/mL. Les résultats obtenus (tableau) montrent une action hémolytique. En effet, un pouvoir hémolytique est défini si le pourcentage d'hémolyse est supérieur à 5%. Les propriétés hémolytiques d'un extrait ou d'un composé sont attribuables à leur interaction avec les stérols de la membrane érythrocytaire, ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité membranaire et un mouvement d'ions : entrée de Na+ et H2O, sortie de K+, la membrane éclate, ce qui permet ainsi la libération de l'hémoglobine.

Conclusion:
Les résultats de l'activité anti-plasmodiale *in vitro* des extraits bruts obtenus à partir de neuf (9) plantes ont montré que les extraits de *P. pentandrus* sont les plus actifs avec de très bonnes activités sur la souche multi-résistante de *Plasmodium falciparum*, l'extrait méthanolique de *P. pentandrus* ayant un effet synergique sur le parasite. Les extraits méthanoliques de *P. macrophylla* et de *X. americana* ont montré de bonnes activités antiplasmodiales. Les extraits de *P. pentandrus* ne sont pas hémolytiques sur les globules rouges. Les trois (3) plantes qui ont montré les meilleures activités anti-plasmodiales. L'isolement bio-guidé nous a permis d'isoler six composés identifiés comme stigmastérol, acide gallique, *β*-Sitosterol-3-*O*-*β*-D-glucopyranoside, Kaempferol, Epigallocatéchine, quercétine, rutine. Cette étude pourrait donc justifier l'utilisation de ces plantes dans la médecine traditionnelle pour le traitement du paludisme.

Référénce :
[1] World Health Organization (WHO)., 2016. World malaria report 2016. Genève: WHO; 2016. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/252038/1/9789241511711-eng.pdf?ua=1
[2] Ibezim, Emmanuel C., and Uche Odo., 2008. Current trends in malarial chemotherapy. *African Journal of Biotechnology* 7.4
[3] Kaur, K., Jain, M., Kaur, T., & Jain, R., 2009. Antimalarials from nature. *Bioorganic & medicinal chemistry*, *17*(9), 3229-3256.
[4] Trager W and Jensen JB., 1976. Human malaria parasites in continuous culture. Science 193(4254) :673-675.
[5] **Lambros, C., Vanderberg, J.P**., 1979. Synchronization of *Plasmodium falciparum* Erythrocytic Stages in Culture. The Journal of Parasitology 65, 418. https://doi.org/10.2307/3280287.
[6] **Smilkstein, M., Sriwilaijaroen, N., Kelly, J.X., Wilairat, P., Riscoe, M.**, 2004. Simple and Inexpensive Fluorescence-Based Technique for High-Throughput Antimalarial Drug Screening. Antimicrobial Agents and Chemotherapy 48, 1803–1806.https://doi.org/10.1128/AAC.48.5.1803-1806.2004.
[7] Sinha A, Gulati A, Saini S, Blanc C, Gupta A, Gurjar BS, Saini H, Kotresh ST, Ali U, Bhatia D, Ohri A, Kumar M, Agarwal I, Gulati S, Anand K, Vijayakumar M, Sinha R, Sethi S, Salmona M, George A, Bal V, Singh G, Dinda AK, Hari P, Rath S, Dragon-Durey MA, Bagga A; Indian HUS Registry. Prompt plasma exchanges and immunosuppressive treatment improves the outcomes of anti-factor H autoantibody-associated hemolytic uremic

syndrome in children. Kidney Int. 2014 May;85(5):1151-60. doi: 10.1038/ki.2013.373. Epub 2013 Oct 2. PMID: 24088957.
[8] **Mosmann, T.** 1983. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods* 1983, 65, 55–63. [CrossRef] [PubMed]
[9] Willcox Merlin, Françoise Benoit-Vical, Dennis Fowler, Geneviève Bourdy, Gemma Burford, Sergio Giani, Rocky Graziose, Peter Houghton, Milijaona Randrianarivelojosia, Philippe Rasoanaivo., 2011. Do ethnobotanical and laboratory data predict clinic al safety and efficacy of anti-malarial plants? *Malaria Journal* 2011 10(Suppl 1):S7.
[10] Benoît F., Valentin A., Pelissier Y., Diafouka F., Marion C., Kone-Bamba D., Kone M., Mallie M., Yapo A., Bastide J.M., 1996. In vitro antimalarial activity of vegetal extracts used in West African traditional medicine. American Journal of Tropical Medicine and Hygiene 54: 67–71.
[11] Nassirou R. S., Ibrahim M. L., Ilagouma A. T., Mahamadou A., Mamoudou M., Abdoulaye A., Oukem-Boyer O. O. M. et Khalid I., 2015. Évaluation in vitro de l'activité antiplasmodiale d'extraits de plantes issues de la pharmacopée traditionnelle du Niger, Journal of Applied Biosciences 89:8291– 8300,ISSN 1997–5902

Evaluation des caractéristiques nutritives et organoleptiques des feuilles d'A*lchornea cordifolia* dans deux localités

Zioh Nonhondé Horline Degrâce[1*], Kouamé kan Benjamin[1, 2], Ekissi Alice Christine[1, 2]

1 : Université Jean Lorougnon Guédé, UFR Agroforesterie, Laboratoire d'Agro-valorisation, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire
2 : Sciences et Technologies des aliments université Jean Lorougnon Guédé, UFR Agroforesterie, Laboratoire d'Agro-valorisation, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire
[*]Auteur correspondant : ziho.orline@gmail.com

Résumé : La plante *Alchornea cordifolia* est fréquemment utilisée en médecine traditionnelle. Malheureusement son utilisation alimentaire est peu connue. Cette étude voudrait contribuer à la valorisation nutritionnelle de cette plante. Des analyses physico-chimiques, organoleptiques et phytochimique ont été effectuées sur les feuilles. Les résultats ont montré que la composition biochimique des feuilles de *A. cordifolia*, ont des teneurs faibles en lipides (5,63 à 6,53%), sucres totaux (1,64 à 1,86%), sucres réducteurs (0,53 à 0,56%) et un taux élevé en protéines qui varie de 14,80 % à 15,13 %. Les éléments minéraux majoritaires sont le calcium (1476 mg/kg) et le potassium (1140 mg/kg). Le magnésium (395mg/kg), le fer (3.62 mg/kg), et le sodium (9,74 mg/kg) sont en proportion moyenne. Au niveau sensoriel, la tisane d'*A. cordifolia* est acceptée (appréciée) par les dégustateurs. Les métabolites secondaires déterminés dans les feuilles d'*A. cordifolia* sont les tanins, les saponines, les alcaloïdes, et les flavonoïdes. En somme, les feuilles de *A. cordifolia* sont riches en protéines, en minéraux et renferment des métabolites secondaires d'où l'intérêt de la consommer pour profiter au mieux, des effets bénéfiques de ses principes actifs.
Mots clés : *Alchornea cordifolia*; métabolites secondaires; tisane; organoleptiques

Evaluation of nutritional and organoleptic characteristics of *Alchornea cordifolia* leaves in two localities

Abstract: The plant *Alchornea cordifolia* is frequently used in traditional medicine. Unfortunately its food use is little known. This study would like to contribute to the nutritional valorization of this plant. Physicochemical, organoleptic and phytochemical analyses were carried out on the leaves. The results showed that the biochemical composition of the leaves of *A. cordifolia*, have low contents of lipids (5.63 to 6.53%), total sugars (1.64 to 1.86%), reducing sugars (0.53 to 0.56%) and a high rate of proteins which varies from 14.80% to 15.13%. The major mineral elements are calcium (1476 mg/kg) and potassium (1140 mg/kg). Magnesium (395mg/kg), iron (3.62 mg/kg), and sodium (9.74 mg/kg) are in average proportion. At the sensory level, *A. cordifolia* tea is accepted (appreciated) by the tasters. The secondary metabolites determined in the leaves of *A. cordifolia* are tannins, saponins, alkaloids, and flavonoids. In short, the leaves of *A. cordifolia* are rich in proteins, minerals and secondary metabolites, hence the interest in consuming it in order to take full advantage of the beneficial effects of its active principles.
Key words: *Alchornea cordifolia*; secondary metabolites; herbal tea; organoleptics

1. Introduction

Alchornea cordifolia (arbre de Djeman) est une plante de la famille des *Euphorbiaceae* qui est utilisée traditionnellement par décoction ou macération par les populations africaines pour leurs propriétés anti-inflammatoires, antalgiques, antimicrobiennes, antiparasitaires, antioxydantes et astringentes [1]. En effet, plusieurs études ont montré les substances nutritives et phytochimiques de cette plante [2]. En Côte d'Ivoire, *Alchornea cordifolia* est fréquemment utilisée en médecine traditionnelle pour le traitement d'affections variées liées à une inflammation chronique, affections respiratoires et rhumatismales [3]. Les parties de cette plante les plus utilisées en médecine sont l'écorce de la tige et les feuilles. Les feuilles d'*Alchornea cordifolia* sont les plus utilisées car elles renferment des tanins, des alcaloïdes et des saponines capables d'inhiber la croissance de *Salmonella typhi*, de *Echerichia coli* et de *Shigella* et son potentiel à traiter l'ulcère et la diarrhée [4]. Cela tient principalement au fait que les feuilles représentent une source importante d'une immense variété de molécules bioactives [5]. Le recours des populations ivoiriennes à *Alchornea cordifolia* dans l'alimentation nécessite d'entreprendre des études en vue de l'établissement d'une base de données sur cette plante utilisée en Côte d'Ivoire. Cependant, très peu de travaux ont été consacrés à l'aspect nutritionnel des feuilles d'*Alchornea cordifolia.* Des données demeurent peu connues voir même

inexistantes. Dès lors, il apparait important de mieux connaitre les vertus thérapeutiques et nutritionnelles d'*Alchornea cordifolia* afin de contribuer à son amélioration alimentaire pour le bien-être des populations ivoiriennes. C'est dans cette optique que cette présente étude a été initiée. Elle a pour objectif de caractériser les natures biochimiques et organoleptiques de celles-ci en vue de leur valorisation dans l'alimentation et la pharmacopée ivoirienne.

2. Matériel et méthodes

Matériel : Le matériel végétal qui a servi à réaliser cette étude est constituée des feuilles d'*Alchornea cordifolia* (Figure 1). Ces feuilles ont été récoltées sur des plantes d'*Alchornea cordifolia* dans deux localités (Daloa et Yamoussoukro).



Figure 1: Feuilles fraîches de *Alchornea cordifolia*

Echantillonnage : Les feuilles fraîches de *Alchornea cordifolia* ont été récoltées dans deux localités (Yamoussoukro et Daloa) feuille par feuilles, acheminé au laboratoire puis lavées et séchées à température ambiante (25 -30°C) pendant deux semaines. Les feuilles séchées sont broyées à l'aide d'un broyeur (RETSCH de type : SK100/C Gusseinsen) et tamisées pour donner une poudre fine. Cette poudre fine a été conditionnée dans des sachets en polyéthylène, étiqueté et entreposée à température ambiante pour les différentes analyses biochimiques et organoleptiques.

Caractérisation physicochimiques de la poudre d'*Alchornea cordifolia*

Le taux d'humidité et la teneur en matière sèche de la poudre végétale ont été déterminés selon les méthodes conventionnelles [6]**.** Les protéines ont été déterminées à partir du dosage de l'azote par la méthode de Kjedhal [6]. Les teneurs en cendres s'est faite par incinération à 550 ºC dans un four à moufle pendant 12 heures selon la méthode [7]**.** Les lipides totaux sont déterminés par extraction au Soxhlet [6]. Les sucres totaux ont été dosés selon la méthode décrite par Dubois *et al.* (1956) [8] utilisant l'acide sulfurique et du phénol. Les sucres réducteurs ont été déterminé selon la méthode de Bernfeld [9] utilisant l'acide 3,5 dinitrosalycilique (DNS). Les teneurs en minéraux ont été mesurés par spectrométrie d'absorption atomique, selon la méthode IITA [10], et le phosphore dosé par la méthode d'un spectromètre (SPECTR AA20 Varian) [11].

Caractérisation phytochichimique de la poudre d'*Alchornea cordifolia*

Le dosage des polyphénols totaux ont été effectué par spectrophotométrie à 760 nm selon la méthode utilisant le réactif de Follin-Ciocalteu modifiée et décrite par [12]. La teneur flavonoïdes a été évalué par selon la méthode décrite par [13]. La lecture de leur absorbance est effectuée au spectrophotomètre à 510 nm contre du blanc. Le screening phytochimique a été réalisé selon la méthode développée par Evans [14]. La recherche des tanins s'est faite par la réaction au chlorure ferrique 1%, l'apparition d'une coloration bleue ou bleue noir indique la présence de tanins. La formation d'un précipité rouge-orangé traduit la présence d'alcaloïdes par le test de Dragendorff. La détermination de saponines est visible par la formation de mousse après agitation. Le test au perchlorure de fer avec l'apparition d'une coloration verdâtre confirme la présence de flavonoïdes.

Analyse organoleptique : le test descriptif a été fait par dix dégustateurs. Les tests descriptifs quantitatifs et qualitatifs ont été effectués à l'aide d'une fiche de dégustation [15]. Les dégustateurs notent l'intensité perçue des caractéristiques données de chaque mets codé en se servant d'une échelle de catégories. Les produits seront présentés un à un à chaque dégustateur, retirant chaque échantillon après la dégustation et avant de mettre le produit suivant afin de minimiser les comparaisons entre les différents produits.

Analyses statistiques des données

Les données ont été soumises à des analyses de variances (ANOVA) réalisées avec le logiciel Stastisca 7.0 pour comparer les moyennes. Le test de Tukey a permis d'identifier les moyennes responsables de la différence observée au seuil de 5%. L'analyse statistique des tests descriptifs a consisté à comparer la moyenne des intensités des échantillons pour chaque descripteur, de façon globale, à travers l'analyse de variance (ANOVA)

3. Résultats et discussions

3.1.Composition physico-chimique moyenne des échantillons de poudre d'*Alchornea cordifolia*

Le tableau I présente les paramètres physico-chimiques de la poudre d'*Alchornea cordifolia* issues des deux localités. L'analyse statistique a montré que les paramètres tels que les teneurs en cendres, et en protéines de la poudre d'*Alchornea cordifolia* qui sont issues des deux localités sont statistiquement différentes (au risque de 5 %). Par contre, les teneurs en matière sèche, en sucres réducteurs en lipides et en sucres totaux sont statistiquement identiques au seuil de 5 %. Ces valeurs moyennes au niveau de la matière sèche sont de 43,33 ± 1,41 % à et de 42,50 ± 1,76 %, pour la cendre elles sont de 2,63 ± 1,14 % à 5,63 ± 0,58 %, au niveau protéique ces valeurs sont de 14,80 ± 0,01 % à 15,13 ± 0,01 %, quant aux sucres réducteurs ces valeurs sont respectivement de 0,53 ± 0,05 % à 0,56 ± 0,05, les teneurs en sucres totaux varient de 1,86 ± 0,26 % à 1,64 ± 0,25 %, et celles des lipides ont oscillées de 5,63 ± 0,55 % à 6,53 ± 0,35 %. La ville de Daloa à la teneur en sucres totaux la plus élevées alors que celle de Yamoussoukro enregistre les teneurs les plus élevées en cendre et en protéines.

Tableau XXII: Composition physico-chiques des poudres de *Alchornea cordifolia* issues de deux localités (Daloa et Yamoussoukro)

Paramètres	Localités	
	Daloa	Yamoussoukro
Matières Sèches (% MF)	43,33 ± 1,41^{a}	42,50 ± 1,76^{a}
Cendres (% MS)	2,63 ± 1,14^{b}	5,63 ± 0,58 ^{a}
Protéines (% MS)	14,80 ± 0,01^{a}	15,13 ± 0,01^{b}
Sucres réducteurs (% MS)	0,53 ± 0,05^{a}	0,56 ± 0,05^{a}
Sucres totaux (% MS)	1,86 ± 0,26^{a}	1,64 ± 0,25^{b}
Lipides (% MS)	5,63 ± 0,55^{a}	6,53 ± 0,35^{a}

Les valeurs sont la moyenne ±l'écart type (n=3). Les teneurs avec les lettres alphabétiques différentes sur la même ligne sont significativement différentes (P < 0,05), selon le test de Tukey.

3.2. Composition minérale moyenne des échantillons de feuilles d'*Alchornea cordifolia*

Les teneurs moyennes en minéraux des échantillons de poudre d'*Alchornea cordifolia* sont représentées dans le tableau II. Il ressort de ce tableau que les compositions minérales (Calcium, Magnésium, Phosphore, Potassium et Sodium) des différents échantillons de *Alchornea cordifolia* des deux localités sont statistiquement différentes au risque de 5 %, à l'exception de la composition de fer. Ces feuilles ont des teneurs en calcium comprises 1157,00 ± 5,00 et 1476,00 ± 5,00 (mg/kg). Avec une teneur en magnésium moyenne se situant entre 266,00 ± 5,00 et 395,00 ± 5,00 (mg/kg), et une teneur en phosphore moyenne comprise entre 250,00 ± 5,00 et 230,00 ± 5,00 (mg/kg), les échantillons contiennent des teneurs en potassium moyennes oscillaient entre 1140,00 ± 5,00 et 1025,00 ± 5,00 (mg/kg). Elles contiennent en outre, des éléments minéraux tels que le sodium (3,61 ± 0,50- 9,74 ± 0,50 mg/kg) et le fer (3,20 ± 0,50- 3,62 ± 0,50 mg/kg). Enfin, le rapport moyen Ca/P est de 4,62 ± 1,00 à 6,41 ± 1,00.

Tableau XXIII: Composition minérale des poudres d'*Alchornea cordifolia* de deux localités (mg/kg)

Minéraux	Localités	
	Daloa	Yamoussoukro
Calcium (Ca)	1157,00 ± 5,00^{b}	1476,00 ± 5,00^{a}
Magnesium (Mg)	266,00 ± 5,00^{b}	395,00 ± 5,00^{a}
Phosphore (P)	250,00 ± 5,00^{a}	230,00 ± 5,00^{b}
Potassium (K)	1140,00 ± 5,00^{a}	1025,00 ± 5,00^{b}
Sodium (Na)	3,61 ± 0,50^{b}	9,74 ± 0,50^{a}
Fer (Fe)	3,20 ± 0,50^{a}	3,62 ± 0,50^{a}
Rapport Ca/P	4,62	6,41
Rapport Ca/Mg	4,34	3,73
Rapport Na / K	$3{,}16.10^{-3}$	$3{,}53.10^{-3}$

Les valeurs sont la moyenne ± l'écart type (n=3). Les teneurs avec les lettres alphabétiques différentes sur la même ligne sont significativement différentes (P < 0,05), selon le test de Tukey

3.3. Composition phytochimiques des poudres d'*Alchornea cordifolia*

Tri phytochimique des feuilles d'*Alchornea cordifolia*

L'étude phytochimique des feuilles d'*Alchornea cordifolia*, ont révèle la présence de plusieurs familles de molécules que sont : les tanins, les saponines, les alcaloïdes et les flavonoïdes (Tableau III). Les composés phénoliques sont plus abondants dans les feuilles de *Alchornea cordifolia* quel que soit la localité.

Tableau III: Constituants phytochimiques des poudres d'*Alchornea cordifolia* dans deux localités

Localités	**Polyphénols**	**Flavonoïdes**	**Tanins**	**Alcaloïdes**	**Saponines**
Daloa	++	++	++	+	++
Yamoussoukro	++	++	++	+	++

+ : présence, ++ : abondant

Teneurs en composés phénolique des feuilles d'*Alchornea cordifolia*

Le tableau IV présente les différentes variations entre les teneurs en polyphénols totaux observées d'une part, et d'autre part les flavonoïdes observées dans les deux localités. A travers ce tableau, il a été remarqué que les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes des différents échantillons de feuilles d'*Alchornea cordifolia* des deux localités sont statistiquement différentes au risque de 5 %. Les fortes teneurs en polyphénols totaux (77,10 %) et en flavonoïdes (23,50 %) dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia* sont enregistrées dans la localité de Yamoussoukro.

Tableau IXXIV: Composition phytochimique des poudres d'*Alchornea cordifolia* dans deux localités

Composition	Localités	
	Daloa	Yamoussoukro
Polyphénols totaux (mg Eq A. gallique/g)	$45,16 \pm 0,70^{b}$	$77,10 \pm 0,17^{a}$
Flavonoïdes (µg Eq Q /g)	$17,96 \pm 0,37^{b}$	$23,50 \pm 0,36^{a}$

Les valeurs sont la moyenne ± l'écart type (n=3). Les teneurs avec les lettres alphabétiques différentes sur la même ligne sont significativement différentes (P < 0,05), selon le test de Tukey

3.4. Caractéristiques organoleptiques des poudres de tisanes d'*Alchornea cordifolia*

Acceptabilité de la tisane issue des feuilles deux localités

Le Tableau V résume l'acceptabilité des tisanes produites issues des feuilles d'*Alchornea cordifolia* des deux localités par les 69 dégustateurs. Le jugement porté par les dégustateurs sur les tisanes produites par les feuilles en provenance des deux localités (Daloa et Yamoussoukro), a montré des notes moyennes d'appréciation des tisanes respectivement de 7,07 ± 0,75 et 7,10 ± 0,75. Ces notes moyennes d'appréciation correspondent au niveau « agréable » (note de 7) sur l'échelle de satisfaction. Toutefois, aucune différence significative n'a été observée au seuil de 5 % (p supérieur 0,05) entre les notes moyennes d'appréciation des tisanes produites issues des feuilles d'*Alchornea cordifolia* des deux localités (Daloa et Yamoussoukro).

Tableau V: Acceptabilité de la tisane d'*Alchornea cordifolia* par localité

Localités	Acceptabilité
Daloa	$7,07 \pm 0,75^{a}$
Yamoussoukro	$7,10 \pm 0,75^{a}$

Les valeurs sont la moyenne ± l'écart type (n=3). Les teneurs avec les lettres alphabétiques différentes sur la même ligne sont significativement différentes (P < 0,05), selon le test de Tukey

Profil sensoriel des tisanes issues d'*Alchornea cordifolia* des deux localités

Les Figures 2 et 3 représentent le profil sensoriel des tisanes produites issues des feuilles d'*Alchornea cordifolia* des deux localités (Daloa et Yamoussoukro). Les caractéristiques étudiées sont : la couleur, la limpidité, la clarté, l'arôme, la saveur et l'astringence. L'analyse de la figure 2 montre que la tisane produite issue des feuilles d'*Alchornea cordifolia* de la localité de Daloa laisse apparaitre un goût amer très prononcé et une apparence limpide à intensités élevées. Cette tisane est de couleur brune et présente

un goût amer et un arrière-goût et un astringent moins prononcé. La figure 3 indique que la tisane produite issue des feuilles d'*Alchornea cordifolia* de la localité de Yamoussoukro présente un goût amer très prononcé, une apparence limpide à intensités élevées, une couleur brune, un goût amer, un arrière-goût, un astringent et un arôme moins prononcé.

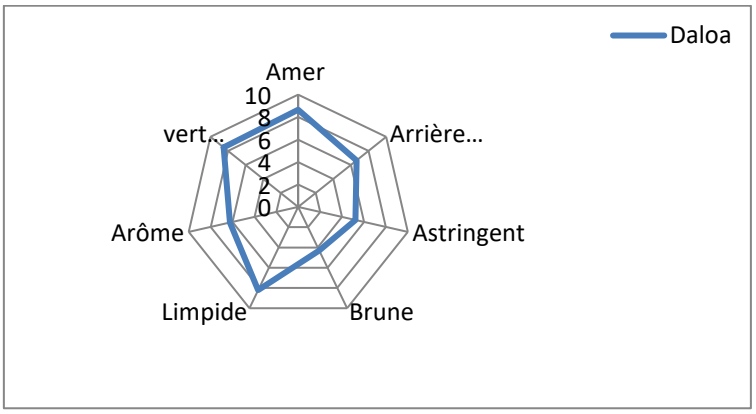


Figure 2: Profil sensoriel de la tisane produite issue des feuilles d'*Alchornea cordifolia* de la localité de Daloa

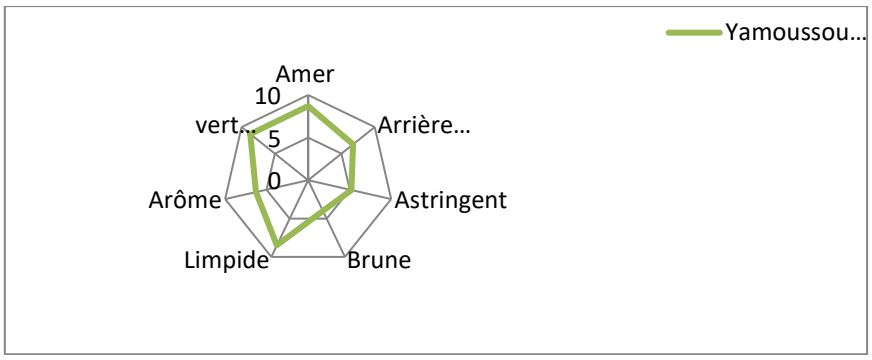


Figure 3 : Profil sensoriel de la tisane produite issue des feuilles d'*Alchornea cordifolia* de la localité de Yamoussoukro

3.5. Discussion

Les compositions biochimiques des feuilles d'*Alchornea cordifolia* ont été déterminées en vue de comprendre leur importance alimentaire et thérapeutique. Cette étude a indiqué que la teneur en matières sèches a varié de 42,50 % à 43, 33 %. Ces résultats sont proches de ceux des travaux de Solomo *et al.* [2] qui ont trouvés une teneur de 44,34 % dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia*. Toutefois, les resultats de nos travaux sont inférieurs à ceux trouvés par les travaux de Ayodélé *et al.* [16] avec une teneur de 89,90 % dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia*. Quant aux taux de protéines, les teneurs ont varieés de 14,80 à 15, 13 %. Les feuilles d'*Alchornea cordifolia* sont une source importante de protéines. Par ailleurs, les teneurs en protéines obtenues sont inférieures à celles observées par les travaux de Solomo *et al*. [2] avec une teneur de 18,80 % dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia*.

En plus, la teneur en lipides ont variés respectivement de 5,53 à 6,53 % ces valeurs sont en accord a ceux de Solomo *et al.* [2] qui ont trouvés une valeur de 6.80% dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia*. En comparant nos données à celles de Solomo *et al.* [2], le taux de sucres totaux dans les feuilles est de 30,83%. Les résultats ont montré que les feuilles d'*Alchornea cordifolia* contiennent une teneur de 1,64 à 1,86 % de sucres totaux qui est inférieure à celles de Solomo *et al.* [2] avec une teneur de 30,83%. De plus, les teneurs en cendres ont oscillées entre 2,63 à 5,63 %. Ces résultats sont similaires à ceux de Solomo *et al*. [2] qui ont obtenu une teneur de 5 % dans les feuilles d'*A. cordifolia.* Les teneurs en cendres indiquent la présence de minéraux dans les produits alimentaires [17]. Ainsi, Parmi les minéraux déterminés, le calcium présente la teneur la plus élevée et entre dans la recommandation de dose journalière. La composition en calcium des feuilles d'*Alchornea cordifolia* ont varié de 1157 à 1476 mg/kg. Cela traduit la richesse des feuilles d'*A. cordifolia* en calcium. En effet les fortes teneurs en calcium dans les feuilles d'*A. cordifolia* pourraient constituer une bonne source de nutriments pour les personnes âgées prédisposées à l'ostéoporose [18]. Les teneurs en magnésium (266 à 395 mg/kg), en

phosphore (230 à 250 mg/kg), en potassium (1025 à 1140 mg/kg) et en sodium (3,61 à 9,74 mg/kg) sont supérieures à celles de [19] qui ont trouvés des valeurs en magnésium de 22 mg/kg, en potassium de 7,25m/kg. Par ailleurs, les teneurs en fer (3,2 à 3,6 mg/kg) sont plus faibles dans les feuilles d'*A. cordifolia* que celles obtenues par Philip & Owen [20] avec une teneur de 192,5 mg/kg. Le rapport Na/K étant inférieur à 1, cela montre que le taux de potassium des feuilles d'*A. cordifolia* est plus élevé que celui de sodium. Cela signifierait qu'*Alchornea cordifolia* pourrait intervenir dans la prévention de l'hypertension artérielle [21]. Car l'effet bénéfique d'une restriction sodée sur le contrôle de l'hypertension artérielle est accru par une augmentation concomitante de l'apport en potassium [22].
L'étude phytochimique a révélé plusieurs familles moléculaires que sont les tanins, les saponines, les polyphénols, les flavonoïdes et les alcaloïdes. La présence de ces métabolites secondaires dans les feuilles d'*A. cordifolia* justifierait l'utilisation locale de cette plante pour le traitement de divers maux. En effet, les principes actifs sont responsables des potentiels pharmacologiques des plantes médicinales [23]. Il faut noter une présence plus marquée de flavonoïdes dans les feuilles d'*A. cordifolia* issues des deux localités. Les flavonoïdes préviennent les cancers et les maladies cardio-vasculaires [24]. Dès lors, les feuilles d'*A. cordifolia* riches en flavonoïdes pourraient être conseillées à la consommation pour la population ivoirienne. Les tanins présents dans les feuilles d'*A. cordifolia* issues des deux localités (Yamoussoukro et Daloa), justifierait les propriétés antidiurétique et anti-diarrhéique signalée par [25]. Ce sont des composés polyphénoliques amers, qui accélèrent la guérison des blessures [26]. Cela justifierait l'utilisation des feuilles pour le traitement post-partum des femmes. Il faudrait souligner que les saponines ont des propriétés anti-inflammatoires [27]. La présence de ces composés dans les feuilles d'*A. cordifolia* expliquerait les propriétés anti-inflammatoires de cet arbuste [28]. [28] ont rapporté qu'*Alchornea cordifolia* est traditionnellement utilisée pour le traitement d'inflammation des bronchites. Les alcaloïdes, sont des substances à propriétés pharmacologiques. Certains jouent le rôle d'anesthésiques (cocaïne), d'antipaludiques (quinine) [29].
Au niveau sensoriel, les tisanes sont généralement acceptées par les dégustateurs quel que soit la provenance des feuilles d'*A. cordifolia*. Cette acceptabilité des tisanes pourrait être due à leur arôme. Car selon les travaux de [30], l'arôme est un aspect de qualité, très important qui détermine l'acceptabilité ou le rejet d'un thé. Les profils sensoriels des tisanes d'*A. cordifolia* des deux localités n'ont montrés aucune différence, les attributs sensoriels comme le goût amer, l'arrière-goût sucré et l'astringence des tisanes, ces résultats sont en accord avec ceux de [31]. Selon ces auteurs, les feuilles d'*A. cordifolia* ont une saveur astringente, légèrement amère de couleur vert jaunâtre et a une odeur caractéristique plus ou moins aromatisée. Les attributs amer et astringent peuvent être attribués à la présence de polyphénols, de flavonoïdes et de tanins desdites feuilles [32].

4. Conclusion

La présente étude a été réalisée dans le but d'évaluer la connaissance, l'usage thérapeutique, la nature biochimique et organoleptique des feuilles de Alchornea cordifolia en vue de sa valorisation nutritionnelle dans l'alimentation et la pharmacopée ivoirienne. La composition biochimique des feuilles d'*Alchornea cordifolia* a révélé que les feuilles d'*Alchornea cordifolia* sont pauvres en lipides, en sucres totaux, en sucres réducteurs et riches en protéines. Par ailleurs, les feuilles d'*Alchornea cordifolia* constituent de bonnes sources de minéraux. Les éléments minéraux majoritaires sont le calcium et le magnésium. Le fer, le potassium et le sodium sont présents en proportion moyenne. Au niveau sensoriel, la tisane d'*Alchornea cordifolia* est acceptée (appréciée) par les dégustateurs et il n'existe pas de différence entre la tisane issue des desdites feuilles des différentes localités (Daloa et Yamoussoukro). La présence des métabolites secondaires dans les feuilles d'*Alchornea cordifolia* justifie l'importance thérapeutique de cette plante, d'où l'intérêt de la consommer pour profiter au mieux, des effets bénéfiques de ses principes actifs.

5. Bibliographie

[1]. Kerharo J. & Adam J. G. La pharmacopée sénégalaise traditionnelle : plantes médicinales et toxiques. Edition Vigot et Frères, (1974) Paris. 778 p.
[2]. Solomo E., Termote C., Tchatchambe W.B., Malombo T.B., Katusi L. & Dhed'a D. Substances nutritives et toxiques des feuilles de quatre plantes alimentaires sauvages consommées par la population riveraine de la réserve forestière de la Yoko, territoire Ubundu en province de la Tshopo (RD Congo). International Journal of Innovation and Applied Studies. Vol. 21 No. 2. pp. 298-305. 2017
[3]. Adjanohoun E. J. Fiche espèce: *Alchornea cordifolia*. Bull Med Trad Pharm 8: 203- 13. 1994.

[4]. Adeleye A., Ezekiel O., Smith S., Odusola O. & Sobande J.. Antibacterial activity of extracts of *Alchornea cordifolia* (Schum and Thonn) Mull.Arg., *Boerhavia diffusa* (L) and *Bridellia micrantha* (Hoscht) Baill. used in traditional medicine in Nigeria on Helicobacter pylori and four diarrhoeagenic bacterial pathogen. 2008 *African Journal of Biotechnology* 7 (20): 3761-3764.
[5]. Ferrari J. Contribution à la connaissance du métabolisme secondaire des Thymelaeaceae et investigation phytochimique de l'une d'elles : *Gnidia involucrata* Steud. ex A. Rich. Université de Laussane. Faculté des sciences. 2002, 249p
[6]. A.O.A.C Official Methods of Analysis.15th Edn., Association of Official Analytical Chemists, Washington DC., USA. (1990), pp: 200-210.
[7]. A.O.A.C. Association of Official Analytical Chimists Official Methods of Analysis. 17th Ed. Virginia, USA 1995, pp: 1141.
[8]. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. & Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 1956. 28: 350-356 pp
[9]. Bernfeld P. Enzymes of starch degradation and synthesis. Adsan. Enrs-rnoL 12 :379-
428. 1955.
[10]. IITA (International Institute of Tropical Agriculture) Recherch highlights for 1980.
IITA, Ibadan, Nigeria. (1981), 64pp.
[11]. Gueu S. Traitement de la pollution métallique et organique par les charbons actifs des
coques de noix de coco et des graines de palmistes. Thèse de Doctorat 3e cycle.
Université de Cocody, Abidjan, 2007. Côte d'Ivoire. 109 pp.
[12]. Wood B. E., Müller H.-R., Zank, G. P. & Linsky J. L. Measured MassLoss Rates of Solar-like Stars as a Function of Age and Activity. 2002. The Astrophysical Journal, 574 :412-425
[13]. Marinova, D., Ribarova, F. & Atanassova, M. Total Phenolics and Total Flavonoids in Bulgarian Fruits and Vegetables. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2005, 40, 255-260.
[14]. Evans W. Trease and Evans pharmacognosy.15th Edn., Elsevier, 2002 India, pp: 27, 46,183- 184
[15]. Stone H. and Sidel J.L. Sensory evaluation practices. 2nd edition, Academic Press, In., San Diego, California, 1993, USA 338 p.
[16]. Ayodelé S. O., Olorunto O.B. & Agbede J. O. Effet de l'inclusion de farine des feuilles d'Alchornea cordifolia et la supplémentation enzymatique sur les performances et la digestibilité des lapins. World Rabbit science, vol 24 N°3, 2016, pp 201-206.
[17]. Badje S. D., Soro D, Niamketchi G. L. & Koffi E. K. Étude des comportements chimiques, fonctionnels et rhéologiques de mélanges de farines de blé (*Triticum aestivum*), amande de cajou (Anacardium occidentale L) et de banane plantain (*Musa paradisiaca*). 2019, Afrique Science 15(6) 143 -155
[18]. Anonyme Conseil supérieur de la santé Recommandation nutritionnels pour la Belgique .2009, 92p.
[19]. Garriguet D. Santé des os : ostéoporose, calcium et vitamine D. *Rapports sur la santé*, 22 (3), 2011, pp. 1-9.
[20]. Philip C. N. A. & Owen O. J. Evaluation of the Chemical and Phytochemical Constituents of Alchornea Cordifolia Leaf Meal as Potential Feed for Monogastric Livestock. Vol : 2 :360-368p. 2014.
[21]. Adepoju O. T. & Oyewole E. O. Nutritional importance and micronutrient potentials of two non-convectional indigenous green leafy vegetables from Nigeria. *Agric. J*. 3 (5), 2008, pp. 362-365.
[22]. Geleijnse J. M., Kok F. J. & Grobbee D. E. Blood pressure response to changes in sodium and potassium intake: a metaregression analysis of randomised trials. J Hum Hypertens. 17 (7), 2003, pp 471-480.
[23]. Edeoga H. O., Okwe D. E. & Mbabie B. O. Phytochemical constituents of some Nigerian Medicinal plant. *Agri. J. Biotechnol.* 4 (7), 2005, pp. 685-688.
[24]. Hodgson J. M. Tea flavonoids and cardiovascular disease. *Asia. Pac. J. Clin. Nutr*. 17 (1), 2008, pp. 288-290.
[25]. Okwu D.E. Phytochemicals and vitamin content of indigeniouse spices of South eastern Nigeria. *J. Sustain. Agric. Environ*. 6 (1), 2004, pp. 30-37.
[26]. Aluko B. T. Oloyede O. I. & Afolayan A. J. Phytochemical and nutrient compositions of the leaves of Ocimum canum Sims. *Afr. J. Biotechnol*. 11 (63), 2012, pp. 12697-12701.
[27]. Ndouyang C. J., Aba Richard Ejoh A. R., Aboubakar., Balaam Facho B., Njintang Y. N., Bouba Adji Mohammadou B. A. & Mbofung C. M. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de *Tacca leontopetaloides* (L.) Kuntze, tubercule non conventionnel. *Revue de génie industriel* 3. 34-35. 2009
[28]. Owolabi M. S., Akintayo O., Labunmi L., Oladimeji M. O., Setzer W. N. & Palazzo M. C. chemical composition and antibacterial activity of the essential oil of *Lippia multiflora* moldenke from Nigeria. Res. Nat. Prod. 3 (4), 2009, pp. 170-177.
[29]. Azzi R. Contribution de l'étude des plantes médicinales utilisées dans le traitement traditionnel du diabète sucré dans l'Ouest Algérien : enquête ethnopharmacologie ; Analyse pharmaco-toxicologique de figuier (*ficus carica*) chez le rat wistar. Thèse exercice : biologie-biochimie 124p. 2013.
[30]. Chaturvedula V. S. P. & Prakash I. The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea. *J. Med. Plant Res*. 5 (11), 2011, pp. 2110-2124.
[31]. Vangah M. O. M. Contribution à la connaissance des plantes médicinales utilisées par les ethnies Akan de la région du littoral de la Côte d'Ivoire. Thèse de doctorat de troisième cycle (biologie végétale), Université de Cocody, 1986. Abidjan (Côte d'Ivoire), tome1, 454p.
[32]. Lesschaeve I. & Noble A. C. Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. *Am. J. Clin. Nutr*. 81 (1), 2005, pp. 330- 335.

Evaluation des activités insecticides des huiles essentielles des écorces de *Zanthoxylum psammophilum*

Evelyne A. Tanoh [1,2]*, Affouet. M. L. Koffi [1], Marie-Laure Fauconnier[2] and Felix Z. Tonzibo[1]

1. *Laboratory of Biological Organic Chemistry, UFR-SSMT, University Felix Houphouet-Boigny, 01 BP 582 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*
2. *Laboratory of Chemistry of Natural Molecules, University of Liège, Gembloux Agro-Bio Tech, 2, Passage of Deportés, 5030 Gembloux, Belgium*

Résume : Ce travail vise à proposer un nouveau biopesticide à base d'huile essentielle de *Zanthoxylum psammophilum.* Cette plante endémique de la Côte d'Ivoire est odoriférante, les huiles essentielles extraites ont fait l'objet de tests biologiques (Tanoh et *al*., 2020-2019). L'activité insecticide a été réalisée sur la base de la composition chimique de l'huile essentielle selon quatre méthodes : d'une part, le test de répulsion, le taux de mortalité sur l'insecte *Sitophilus granarius*, et d'autre part, l'évaluation de l'effet adulticide par exposition sans contact et son effet répulsif sur *Culex. pipiens quinquefasciatus.* Les résultats des analyses par CG/SM ont montré une huile essentielle riche en méthyl cétones à savoir le undecan-2-one (61,0 ± 0,38 %), le tridecan-2-one (37,1 ± 0,3 %) comme composés majoritaires suivie du undecan-2-ol (1,5 ± 0,22 %) et du tridecan-2-ol (0,4 ± 0,44 %) connus pour leur activité insecticide. L'huile essentielle de l'espèce a un effet répulsif marqué 86,68% sur l'insecte *Sitophilus granarius* (Fleurat-Lessard, F., 2018 ; Darwish et *al*., 2013). comparativement à l'insecticide chimique Talisma UL (24,78 %). En outre, l'huile essentielle de *Zanthoxylum psammophilum* s'est montré adulticide pour *Culex pipiens quinquefasciatus.* Les résultats obtenus nous permettent de proposer un nouveau biopesticide à partir de l'huile essentielle de *Zanthoxylym psammophilum*.
Mots Clés : Huile essentielle, *Zanthoxylum psammophilum, Sitophilus granarius, Culex. pipiens quinquefasciatus,* biopesticide.

Evaluation of the insecticidal activities of *Zanthoxylum psammophilum* bark essential oils

Abstract: The objective of this work is to propose a new biopesticide based on the essential oil of *Zanthoxylum psammophilum.* This endemic plant of the Côte d'Ivoire is odoriferous; the obtained essential oils were biologically tested (Tanoh et *al*., 2020-2019). The insecticidal activity was carried out according to the chemical composition of the essential oil following four methods: firstly, the repulsion test, the mortality rate on the insect *Sitophilus granarius*, and secondly, the adulticidal effect evaluation by non-contact exposure and its repulsive effect on *Culex pipiens quinquefasciatus*. Analytical results by GC/MS showed an essential oil rich in methyl ketones namely undecan-2-one (61.0 ± 0.38), tridecan-2-one (37.1 ± 0.3) as major compounds followed by undecan-2-ol (1.5 ± 0.22) and tridecan-2-ol (0.4 ± 0.44) known for their insecticidal activity. The species essential oil (86.68%) has a significant repellent effect on the insect *Sitophilus granarius* (Fleurat-Lessard, F., 2018 ; Darwish et *al*., 2013) compared to the chemical insecticide Talisma UL (24.78%). In addition, the essential oil of *Zanthoxylum psammophilum* showed to be adulticidal for *Culex pipiens quinquefasciatus*. The results obtained permit us to propose a new biopesticide from the essential oil of *Zanthoxylym psammophilum.*
Keywords: Essential oil, *Zanthoxylum psammophilum, Sitophilus granarius, Culex. pipiens quinquefasciatus,* biopesticide

Introduction

La prévention des pertes dues aux infestations d'insectes pendant le stockage des céréales est d'une importance économique primordiale surtout pour les pays en développement (Talukder et *al*., 2004 ; Dubey et *al*., 2008). Les pertes causées par les insectes comprennent non seulement les pertes directes liées à la consommation d'amandes, mais aussi l'accumulation d'exuvies, les sangles, et les cadavres. Cependant, la consommation de céréales n'est pas la seule perte causée par les insectes, car des niveaux élevés de détritus d'insectes peuvent aboutir à des céréales impropres à la consommation humaine et la perte de produits alimentaires, tant en termes de qualité que de quantité. Environ un tiers de la production alimentaire mondiale est détruite par les insectes chaque année, cela représente plus de 100 milliards de dollars. Les pertes les plus importantes (43%) se produisent dans les pays en voie développement (Jacobson, M., 1982 ; Ahmed et *al*., 1986), par exemple la Côte d'Ivoire (Johnson et *al*., 2017). Dans la zone tropicale, les pertes qualitatives et quantitatives causées par les insectes varient de 20 à 30%, tandis que les pertes sont de 5 à10% dans les zones tempérées (Rajashekar et *al*., 2010).

Mais, l'utilisation d'insecticides chimiques pour lutter contre les parasites est peu courante, car la tendance actuelle est l'utilisation des insecticides naturels pour éviter que les résidus chimiques s'accumulent et se renforcent dans les aliments.
Dans le présentce travail, nous nous sommes intéressés à l'activité insecticide de l'huile essentielle (HE) des écorces du tronc de *Zanthoxylum (Z) psammophilum* sur *Sitophilus granarius* (un charançon) et *Culex pipiens quinquefasciatus* (un moustique) en vue de proposer un biopesticide.

Materiels et methodes

- **Matériels**

L'extraction de l'huile essentielle des écorces du tronc de Z. *psammophilum* récoltées à Agboville a été faite par entrainement à la vapeur à l'aide d'un dispositif de type Clevenger. L'analyse de la composition chimique de l'HE a été réalisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée et à la spectrométrie de masse (CPG/SM).
L'effet insecticide de l'HE a été évalué sur *Sitophilus granarius* et sur *Culex pipiens quinquefasciatus*. Il faut noter que *Sitophilus granarius* est un coléoptère, de la famille des Dryophthoridae et l'un des principaux ravageurs du blé. Ce parasite primaire est capable de percer des trous dans les grains, d'y pondre ses œufs et de favoriser l'installation et le développement des parasites secondaires (Fleurat-Lessard, 2018). Quant à *Culex p. quinquefasciatus*, c'est une espèce d'insectes diptères, de la famille des Culicidae. Ce moustique est vecteur de diverses maladies dont la fièvre du Nil occidental (ou fièvre du Nil), de l'encéphalite de Saint Louis, du paludisme aviaire dû à *Plasmodium relictum*.

- **Méthodes d'évaluation de l'HE sur *Sitophilus granarius***

Détermination des taux de mortalité
Des dilutions d'huiles essentielles à différentes concentrations (10, 14, 18, 22, 26 et 30 µL/mL), ont été préparées dans de l'acétone, parce que ce dernier est miscible avec les HE. Il n'a pas eu d'effet sur les insectes, s'évapore vite et ne laisse pas de traces. Le Talisma UL (Biosix, Hermalle-sous-Huy, Belgique), un insecticide chimique classique utilisé pour la protection des céréales stockées contre les insectes, a également été utilisé comme référence aux mêmes concentrations. Pour chaque test, 500 µL d'huile essentielle ou de solution étalon ont été dispersés de manière homogène dans des tubes contenant 20 g de grains de blé biologique. On a laissé le solvant s'évaporer des grains pendant 20 minutes avant de les infester par 12 insectes adultes.
L'acétone a été utilisée comme contrôle négatif. Six répétitions ont été créées pour tous les traitements et les contrôles, et elles ont été incubées à 30 °C. La mortalité a été enregistrée après 24 heures d'incubation. Les résultats de tous les réplicats ont été soumis à l'analyse Probit en utilisant le programme Python 3.7 pour déterminer les valeurs de la dose létale (DL), DL_{50}, de la DL_{90} et de la DL_{95}.

Effet répulsif de l'huile essentielle sur papier filtre
L'effet répulsif de l'huile essentielle de chaque plante à l'égard des adultes *Sitophilus granarius* a été évalué en utilisant la méthode de la zone préférentielle sur papier filtre décrite par Mc Donald et *al.* (1970). Des disques de papier filtre de 8 cm de diamètre sont découpés en deux parties égales. Six concentrations (10, 14, 18, 22, 26 et 30 µL/mL) d'huile essentielle ont été préparées par dilution dans l'acétone. Ensuite, chaque demi-disque a été traité avec 100 µL de la solution, et l'autre moitié avec de l'acétone. Les deux demi disques de papier filtre sont séchés à l'air libre et le disque est reconstitué au moyen d'une bande adhésive puis mis dans une boite de Pétri. Dix insectes ont été placés au centre de chaque boîte de pétri et ont été incubés à 30 °C. Ces essais sont répétés trois fois pour chaque dose. Au bout de deux heures, le nombre d'insectes présents sur la partie de papier filtre traitée à l'huile essentielle (Nt) et le nombre de ceux présents sur la partie traitée uniquement à l'acétone (Nc) ont été relevés.
Le pourcentage de répulsion (PR) est ainsi calculé par la formule :

$$PR = \frac{NC - NT}{NC + NT} \times 100, \text{où}$$

NC : nombre de l'individu présent sur la partie du disque traitée uniquement avec d'acétone
Le pourcentage de répulsion moyen pour chaque huile est calculé (PR) et attribué à l'une des différentes classes répulsives variant de 0 à V (MC Donald et *al.*, 1970), qui sont présentés dans le tableau suivant : (**tableau 1**)

Tableau 1: Pourcentages de répulsion selon le classement de Mc Donald et al. (1970).

Classes	**Intervalle de répulsion**	**Propriétés**
Classe 0	PR ≤ 0,1%	Très faiblement répulsif
Classe I	0,1% < PR ≤ 20%	Faiblement répulsif
Classe II	20% < PR ≤ 40%	Modérément répulsif
Classe III	40% < PR ≤ 60%	Moyennement répulsif
Classe IV	60% < PR ≤ 80%	Répulsif
Classe V	80% < PR ≤ 100%	Très répulsif

- **Evaluation de l'HE sur *Culex p. quinquefasciatus***

Effet adulticide par exposition sans contact de l'huile essentielle

Nous avons exposé sans contact des lots de 10 adultes de *Cx. p. quinquefasciatus* à l'huile essentielle de *Zanthoxylum*. Cinq doses ont été testées : 0,005µl (HE005), 0,01µl (HE01), 0,05µl (HE05) et 0,1µl (HE1) et 1µl (HE10). Un comptage des individus morts a été réalisé après 24h et 48h d'exposition sans contact. Chaque traitement a été répété cinq fois.

Effet répulsif de l'huile essentielle Cx. p. quinquefasciatus :

Nous avons exposé sans contact des lots de 20 adultes de *Cx. p. quinquefasciatus* à l'huile essentielle de *Zanthoxylum* dans un dispositif en verre à trois compartiments. Les moustiques et un papier filtre imbibé de 1µl d'huile essentielle étaient déposé dans la partie centrale comportant 2 ouvertures sur les compartiments latéraux. Le dispositif était recouvert d'un plastique occultant et les moustiques ont été comptabilisés dans chaque compartiment toutes les 10min pendant 70min. Dix réplicas ont été effectués. Les témoins négatifs et positifs étaient respectivement de l'acétone et du DEET. Cinq réplicas par témoin ont été effectués.

Resultats et discussion

- Composition chimique de l'HE

L'hydrodistillation, suivie de l'analyse par CPG/SM ont permis de déterminer la composition chimique de l'HE des écorces du tronc de *Z. psammophilum* récoltées à Agboville. Celle-ci est uniquement constituée de quatre composés non-terpéniques, dont deux majoritaires (méthylcétones), le undécan-2-one (61,0%), le tridécan-2-one (37,1%) et deux minoritaires, le tridécan-2-ol (0,4%) et le undécan-2-ol (1,5%). Ces composés acycliques non terpéniques forment la principale composante de l'HE avec une teneur de 99,99%.

Il noter que dans la littérature, c'est la toute première fois à notre connaissance que, l'HE de cette espèce est étudiée. Par contre, des études menées sur la composition chimique des feuilles de Z. *armatum* en Inde et *Z. pinnatum* en Australie, ont montré également des méthylcétones comme composants majeurs des HE (undécan-2-one (54,30 %) et tridécan-2-one (31,70 %) en Inde et undécan-2-one (46,0 %) et tridecan-2-one (27,1 %) en Australie (Brophy et *al*., 2000 ; Negi et *al*., 2012). Les composés identifiés sont connus comme agents antimicrobiens et insecticides importants (Pareja et *al*., 2012 ; Saini et *al*., 2014) d'où l'intérêt de l'HE des écorces de cette espèce.

- Effet répulsif sur papier filtre de *Sitophilus granarius* par les HE et Talisma UL

Le **tableau 2** montre les pourcentages de répulsion à différentes doses des HE de *Z. psammophilum*. Après le temps d'exposition. L'effet répulsif de l'HE et de l'insecticide chimique ont été évalué par la méthode McDonald.

Les résultats montrent que l'effet répulsif dépend de la dose. Il se trouve que l'effet repulsif de l'HE sur l'insecte *Sitophilus granarius* est beaucoup plus important que celui de l'insecticide chimique. Par ailleurs, l'ordre de répulsion de l'HE et de la molécule de référence est le suivant *Z. psammophilum* (86,68%) > Talisma UL (24,78%). Ce fort effet répulsif peut être attribué aux deux composés majoritaires de cette HE. En effet, l'HE est prédominée par les méthylcétones connus dans la littérature comme d'importants agents antimicrobiens et insecticides (Pareja et *al*., 2012 ; Saini et *al*., 2014). Cependant, il serait difficile de penser que l'activité insecticide de cette huile se limite uniquement à ses constituants majoritaires. Elle pourrait aussi être due à un effet synergique entre les quatre constituants. Des études ont montré que l'activité d'une HE est souvent l'effet conjugué de tous ses constituants chimiques ((Kouminki et *al*., 2007 ; Noudjou et *al*., 2007 ; Koffi et al. 2013).

- Détermination des taux de mortalité de *Sitophilus granarius* par les HE et Talisma UL

Tableau 2 : Pourcentage de répulsion de l'HE de Z. psammophilum, et de l'insecticide chimique (Talisma UL)

	Pourcentage de répulsion (%)	
Doses (µL)	**Talisma UL**	**Écorces *Z. psammophilum***
10	15,00 ± 2,64	66,70 ± 2,08
14	20,00 ± 1,07	86,70 ± 0,58
18	20,00 ± 1,07	86,70 ± 1,15
22	20,00 ± 1,07	86,70 ± 0,58
26	33,33 ± 0,57	93,33 ± 0,58
30	40,00 ± 1,73	100 ± 0,0

Substances testées	**Moyenne de répulsion (%)**	**Classe de répulsion**	**Effet**
HE Écorce de *Z. psammophilum*	86,68	V	Très répulsif
Talisma UL	24,78	II	Faiblement répulsif

Tableau 3 : taux de mortalité de *Sitophilus granarius* par l'HE et Talisma UL

Substances testées	**DL50 (µL/mL)**	**DL90 (µL/mL)**	**DL95 (µL/mL)**
Talisma UL	3,44	27,87	56,66
HE de *Z. psammophilum*	10,02	34,43	52,38

Les résultats du tableau 3 montrent que l'activité de l'HE des écorces du tronc de *Z. monophillum* est légèrement inférieure à celle de l'insecticide chimique Talisma sur *Sitophilum granarius*. Ces résultats confirment ceux obtenus par Juliet et *al*. (2011) qui ont montré que les HE de *Z. monophillum* tuent 90 % des insectes. Cependant, la composition chimique de l'HE de *Z. monophillum* était essentiellement constituée de monoterpènes et de sesquiterpènes. De plus, en comparaison avec les HE de cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*) et de clou de girofle (*Syzygium aromaticum*), généralement décrites comme ayant une forte activité insecticide (Plata-Rueda et *al*., 2018), notre DL_{50} de l'HE est plus faible, ce qui montre une meilleure activité insecticide de cette dernière et ouvre donc des perspectives d'application dans la protection des denrées alimentaires stockées.

- **Evaluation de l'effet adulticide par exposition sans contact de l'huile essentielle de *Z. psammophilum* sur *Culex pipien quinquefasciatus***

La survie des adultes de moustique est significativement différente entre les traitements (Figure1, Régression de Cox, Chi^2=40,89, d.l.=5, P<0,001). Enfin, la comparaison des courbes de survie des larves exposées à l'huile de *Zanthoxylum* (Figure1) permet de conclure que les doses HE05, HE1 et HE10 ont un impact négatif significatif sur le temps de survie des adultes. Pour ces trois traitements, l'expérimentation n'a pas mis en évidence une corrélation entre dose et mortalité après 24h d'exposition. La dose HE10 est particulièrement efficace avec une probabilité de survie presque nulle après 48h d'exposition. Après 6h d'exposition sans contact, aucun effet adulticide n'a été observé.

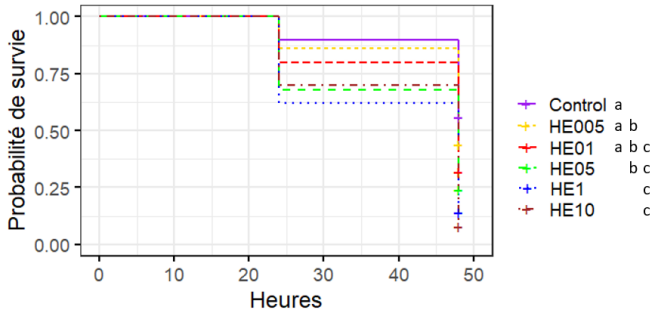


Figure 1 :" Courbes de survie des adultes de Cx. p. quinquefasciatus exposés à différentes doses d'une huile essentielle de Z. *psammophilum* et celles non exposées (Control). " Carpentier J., 2021

- **Evaluation de l'effet répulsif de l'huile essentielle de *Z. psammophilum* sur *Culex pipiens quinquefasciatus***

L'huile essentielle de *Zanthoxylum* induit une réponse comportementale des adultes de *Cx. p. quinquefasciatus* (Figure 3, n=10, ANOVA à un facteur, F=19,26, d.f.=2, Pr<0.001)). Il n'y a pas de différence significative entre cette réponse et celle induite par le témoin positif DEET. L'huile essentielle de *Zanthoxylum* semble avoir un effet répulsif sur les adultes de *Cx. p. quinquefasciatus.*

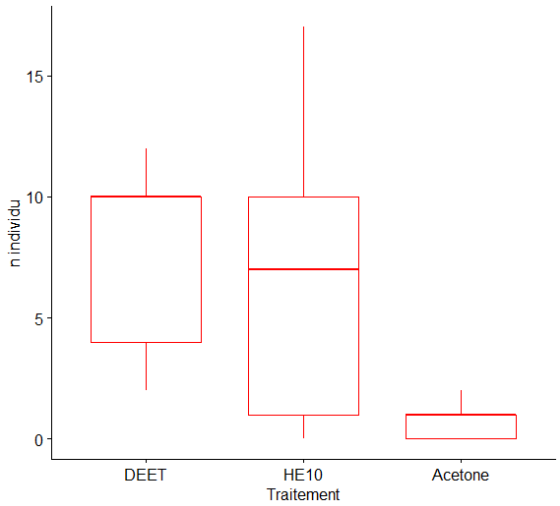


Figure 3:"Réponse comportementale des adultes Cx. p. quinqufasciatus exposés à l'huile essentielle de Zanthoxylum. DEET=témoin positif ; HE10= Huile essentielle de Zanthoxylum ; Acetone=Témoin négatif » Carpentier J., 2021.

Conclusion

L'huile essentielle de *Z. psammophilum* peut également être utilisée comme biopesticide pour la lutte contre les moustiques d'une part et d'autre part dans la lutte contre les insectes ravageurs des cultures et garantir ainsi de bon rendement. Elle peut constituer donc une des alternatives à l'utilisation excessive des pesticides de synthèse dont l'impact sur l'environnement, la santé humaine et animale sont actuellement déplorés.

Références bibliographiques :

Tanoh, E.A.; Nea, F.; Kenne Kemene, T.; Genva, M.; Saive, M.; Tonzibo, F.Z.; Fauconnier, M.L. Antioxidant and lipoxygenase inhibitory activities of essential oils from endemic plants of Côte d'Ivoire: *Zanthoxylum mezoneurispinosum* Ake Assi and *Zanthoxylum psammophilum* Ake Assi. Molecules 2019, 24, 2445.

Evelyne Amenan Tanoh, Guy Blanchard Boué, Fatimata Nea, Manon Genva , Esse Leon Wognin , Allison Ledoux, Henri Martin, Zanahi Felix Tonzibo, Michel Frederich and Marie-Laure Fauconnier. Seasonal Effect on the Chemical Composition, Insecticidal Properties and Other Biological Activities of *Zanthoxylum leprieurii Guill*. & Perr. Essential Oils, 2020, *9*(5), 550.

Darwish, Y.A.; Omar, Y.M.; Hassan, R.E.; Mahmoud, M.A. Repellent effects of certain plant essential oil, plant extracts and inorganic salts to granary weevil, *Sitophilus granarius* (L.). Arch. Arch. Phytopathol. Pflanzenschutz 2013, 46, 1949–1957.

Talukder, F. A., Islam, M. S., Hossain, M. S., Rahman, M. A., & Alam, M. N. (2004). Toxicity effects of botanicals and synthetic insecticides on *Tribolium castaneum* (Herbst) and *Rhyzopertha dominica* (F.). Bangladesh J. Environ. Sci, 10(2), 365-371.

Dubey, N. K., Srivastava, B., & Kumar, A. (2008). Current status of plant products as botanical pesticides in storage pest management. Journal of Biopesticides, 1(2), 182-186.

Jacobson, M. (1982). Plants, insects, and man—their interrelationships. Economic Botany, 36(3), 346-354.

Ahmed, S., & Grainge, M. (1986). Potential of the neem tree (*Azadirachta indica*) for pest control and rural development. Economic Botany, 40(2), 201-209.

Johnson, F., Oussou, K. R., Kanko, C., Tonzibo, Z. F., Foua-Bi, K., & Tano, Y. (2017). Bioefficacité des Huiles Essentielles de Trois Espèces végétales (Ocimum gratissimum, Ocimum canum et Hyptis suaveolens), de la Famille des Labiées dans la lutte contre *Sitophilus zeamais*.

Rajashekar, Y., & Shivanandappa, T. (2010). A novel natural insecticide molecule for grain protection. Julius-Kühn-Archiv, (425), 910

Fleurat-Lessard, F. (2018). Gestion intégrée de la protection des stocks de céréales contre les insectes sans traitement insecticide rémanent, Phytoma, 716, 32–40.

McDonald, L. L., Guy, R. H., & Speirs, R. D. (1970). Preliminary evaluation of new candidate materials as toxicants, repellents, and attractants against stored-product insects (No, 882), US Agricultural Research Service.

Brophy, J. J., Goldsack, R. J., Forster, P. I., & Hutton, I, (2000). Composition of the leaf oils of the Australian and Lord Howe Island species of *Zanthoxylum* (Rutaceae), Journal of Essential Oil Research, 12(3), 285-291.

Negi, J. S., Bisht, V. K., Bhandari, A. K., Bisht, R., & Kandari Negi, S. (2012). Major constituents, antioxidant and antibacterial activities of *Zanthoxylum armatum DC*. essential oil. Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics, 11(2), 68-0.

Pareja, M., Qvarfordt, E., Webster, B., Mayon, P., Pickett, J., Birkett, M., & Glinwood, R. (2012). Herbivory by a phloem-feeding insect inhibits floral volatile production. PLoS One, 7(2).

Saini, M., Wang, Z. W., Chiang, C. J., & Chao, Y. P. (2014). Metabolic engineering of Escherichia coli for production of butyric acid. Journal of agricultural and food chemistry, 62(19), 4342-4348.

Kouninki, H., Hance, T., Noudjou, F. A., Lognay, G., Malaisse, F., Ngassoum, M. B., ... & Haubruge, E. (2007). Toxicity of some terpenoids of essential oils of *Xylopia aethiopica* from Cameroon against *Sitophilus zeamais* Motschulsky. Journal of Applied Entomology, 131(4), 269-274.

Noudjou, F., Kouninki, H., Hance, T., Haubruge, E., Ngamo, L. S., Maponmestsem, P. M., ... & Lognay, G. (2007). Composition of *Xylopia aethiopica* (Dunal) A. Rich essential oils from Cameroon and identification of a minor diterpene: ent-13-epi manoyl oxide. Biotechnologie, Agronomie, société et environnement, 11(3), 193-199.

Plata-Rueda, A., Campos, J. M., da Silva Rolim, G., Martínez, L. C., Dos Santos, M. H., Fernandes, F. L., ... & Zanuncio, J. C. (2018). Terpenoid constituents of cinnamon and clove essential oils cause toxic effects and behavior repellency response on granary weevil, *Sitophilus granarius.* Ecotoxicology and environmental safety, 156, 263-270.

Koffi, a. M ; Tonzibo, Z. F ; L ; N ; L ; Chalchat, J. C, Correlation between chemical composition and antifungal activity of essential oils predominated by thymol on *Candida albicans* and *Aspergillus fumigatus. Phytothérapie.* (2013), Vol 11, Num 2, pp 134-139.

Evaluation de l'activité antimicrobienne d'extraits de farine d'amande de noyau de deux variétés de Mangues (*Mangifera indica* L., *Anacardiaceae*) Cultivées dans le Nord de la Côte d'Ivoire (Korhogo)

Boni Ahoussi Pascal[1], Touré Abdoulaye[1*], Bolou Gbouhoury Eric-Kévin[2], Konan Gbe Kouakou N'dri Ange[2], N'Guessan Kouamé Rodrique[1], Guehi Monnou Sophie[1], Kablan Ahmont Landry Claude[1], Coulibaly Adama[3]

[1]*UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
[2]*Centre National Floristique, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire de* Biologie et Santé, *UFR Biosciences, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[4]*Laboratoire de* Pharmacodynamie Biochimique, *UFR Biosciences, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
***(*) : Auteur de correspondance** : tourabdoulaye@yahoo.fr, Tel: 002250758376535*

Résumé

La mangue est un fruit commercialisé mondialement. En effet, il existe peu de travaux sur la valorisation de l'amande. Ces travaux visent à évaluer l'activité antimicrobienne d'extraits de farine issues des amandes de deux variétés de mangue (Kent et Kéitt).L'activité antimicrobienne *in vitro* de ces quatres (04) extraits a été évaluée sur trois bactéries (*Escheichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomans aeruginosa*) et trois champignons (*Candida albicans*, *Trichophyton rubrum* et *Trichophyton mentagrophytes*) impliqués dans les infections cutanées.Les résultats obtenus montrent que les extraits hydro-éthanoliques (Extrait hydro- éthanolique de l'amande de Kent **(EethKE)** et extrait hydro- éthanolique de l'amande de Keitt **(EethKI)**) sont les moins actifs avec des CMI et CMB varient de 0,39 à 12,5 mg/mL et de 12,5 à 50 mg/mL pour les bactéries. L'extrait aqueux d'amandes de Kéitt est plus actif sur les bactéries et présent une action bactéricide sur les souches *P. aeruginosa et E. coli* au regard de son rapport d'activité (CMB/CMI) qui est égale à 4. Nos extraits n'ont pas d'activités sur les germes fongiques testés. Par contre la CMF (Concentration Minimale Fongique) n'a pas été déterminé. Les amandes de noyau de mangues pourraient être utilisées en savonnerie et en cosmétique.
Mots clés: mangues, amandes, bactéries, champignons, antimicrobienne.

Abstract

The mango is a fruit marketed worldwide. However, there is little work on the valorisation of the kernel. This work aims to evaluate the antimicrobial activity of flour extracts from the kernels of two mango varieties (Kent and Keitt). The in vitro antimicrobial activity of four extracts was evaluated according to the methods used by Ahon et al. and Thès on three bacteria (*Escheichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomans aeruginosa*) and three fungi (*Candida albicans*, *Trichophyton rubrum* and *Trichophyton mentagrophytes*) involved in skin infections. The results obtained show that the hydro-ethanolic extracts of Kent's almond and Keitt's almond are the least active with MICs and BMCs that vary between 0.39 and 12.5 mg/mL and 12.5 and 50 mg/mL respectively for the bacteria. The aqueous extract of Keitt's almond is the most active on bacteria and has a bactericidal action on P. aeruginosa and E. coli strains. On the other hand, our extracts have no activity on the fungal germs tested. Mango kernels could be used in soap making and cosmetics.
Keywords: mango, kernels, bacteria, fungi, antimicrobial

1. Introduction

La flore ivoirienne contient une multitude de plantes qui contribuent aux besoins nutritionnels, médicinaux, cosmétiques et à l'activité économique des populations [**1**]**.** L'étude des plantes possédant des propriétés potentiellement valorisables dans les domaines médicinal et alimentaire est un sujet d'actualité. Parmi les potentialités biologiques reconnues des plantes, l'activité antioxydante présente un intérêt de plus en plus grandissant à cause des rôles importants que jouent les composés antioxydants, retrouvés au niveau des plantes, dans le traitement et la prévention des maladies du stress oxydant [**2,3**] telles que les hypertensions artérielles, les cancers, le diabète, les maladies cardiovasculaires, respiratoires et inflammatoires [**4**]. La mangue est un fruit très consommé en Côte d'Ivoire. La principale région de production de manguiers se situe dans le Nord dont l'une des principales villes est Korhogo. De nombreuses variétés de mangues sont produites, parmi elles, les plus commercialisées sont l'Amelie et la Kent. Les récoltes commencent en mars et vont jusqu'en juillet [**5**]**.**

La mangue est principalement consommée ou commercialisée à l'état frais et ne se conserve pas très longtemps après la maturité. Malgré l'importance nutritionnelle de la mangue et l'intérêt alimentaire que lui accordent les populations, son utilisation est limitée par d'énormes pertes post-récoltes. On peut

à titre illustratif mentionner les travaux de [**6**], qui ont globalement chiffrés les pertes post-récoltes de mangues dans le monde à environ 80 %. L'amande de mangue représentent la plus grande partie de ces pertes postes récolte car elle n'est pas consommé. En effet, seule la pulpe est consommée. Il en ressort que l'amande présente dans le noyau de mangue est un sous-produit riche en composés nutritionnels, tels que les lipides, les protéines, les glucides et les acides aminés [**7**]**.** De ce fait, il serait intéressant de valoriser les amandes des noyaux de mangue au plan cosmétique. La présente étude a pour objectif d'évaluer l'activité antimicrobienne d'extraits de farine d'amande de noyau de deux variétés mangues cultivées dans le nord la Côte d'Ivoire (Korhogo) dans le but de les valoriser en produits cosmétiques.

2. Materiel et methodes

2.1. Matériel

2.1.1. Matériel biologique

Les mangues ont été récoltées à Korhogo sur deux manguiers différents (Kent et Keitt) durant la campagne 2021. La récolte s'est effectuée à la main. Après récolte, les mangues ont été conditionnées dans des sacs et des cartons puis transportées au laboratoire à une température ambiante 50ºC. Ces variétés font partir des variétés les plus disponibles dans la région du Poro (Côte d'Ivoire).

2.1.2. Microorganismes

Les microorganismes utilisés dans le cadre de cette étude se composent trois souches fongiques dont une levure (*Candida Albicans), Trichophyton rubrum* et *Trichophyton mentagrophyte* fournie par le laboratoire de microbiologie du Centre National Floristique de l'Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (UFHB) d'Abidjan (Côte d'Ivoire). Trois (3) souches bactériennes à savoir *Escherichia coli, Staphylococcus aureus* et *Pseudomanas aérugionsa* fournie par le laboratoire de microbiologie du Centre National Floristique de l'UFHB ont également été utilisées. Ces souches ont été isolées chez des patients chez qui des analyses microbiologiques ont été recommandées par leur médecin traitant.

2.2. Méthodes

2.2.1. Préparation des extraits

La préparation des extraits aqueux a été réalisée selon la méthode décrite ci-dessous : 100 g de chaque farine (Kent et kéitt) a été mélangée à 1000 mL d'eau distillée et soumise à une décoction à reflux pendant 30 min. Ensuite, nous avons laissé refroidir la solution. Nous avons par la suite réalisé une double filtration sur un tissu blanc et sur coton hydrophile. Les filtrats sont réunis dans un bocal puis étuvés à 50°C pendant une semaine pour obtenir les extraits secs de nos farines.

Les extraits hydro-éthanoliques ont été préparés à partir de 100 g de poudre de chaque farine dans 1000 mL du mélange éthanol/eau (70mL d'éthanol + 30mL d'eau) pendant 30min. Après filtration, les filtrats sont réunis dans un bocal puis étuvés à 50°C pendant une semaine afin d'obtenir un extrait hydroalcoolique sec de chaque farine ($EtOH/H_2O$).

2.2.2. Etude de l'activité antimicrobienne des extraits aqueux et éthanoliques de *M. indica* (Kent et Kéitt)

Dans cette Etude, il s'agit d'évaluer les activités antifongiques et antibactériennes d'extraits de farine d'amandes de *Mangifera indica* (Kent et Keitt) par la méthode de dilution en milieu solide

2.2.2.1. Evaluation de l'activité antifongique des extraits de *M. indica* par la méthode de dilution en milieu solide

L'activité antifongique a été réalisée par la méthode de dilution en milieu solide afin d'étudié l'efficacité des extraits sur les champignons et déterminer les paramètres (CMI Concentration Minimale Inhibitrice) et (CMF : Concentration Minimale Fongique).

Incorporation des extraits de *Mangifera indica* à la gélose Sabouraud

La gélose Sabouraud a été préparée suivant les instructions du fabricant. Une série de dix (10) tubes à essai a été utilisée pour tester chaque extrait. Chaque série comporte huit (8) tubes expérimentaux et deux (2) tubes témoins dont l'un sans extrait, utilisé comme témoin de contrôle de croissance de la flore fongique (T) et l'autre, sans germes ni extrait servant de témoin de contrôle de la stérilité du milieu de culture (TS) **[8,9]**. Les tubes tests contiennent une gamme de concentration décroissante d'extraits qui varie de 50 mg/mL à 0,39 mg/mL décrivant une suite géométrique de raison 1/2. Pour réaliser la double dilution, l'incorporation des extraits à la gélose a été faite, en homogénéisant dans le bêcher 2g de

chaque extrait dans 40 mL de Sabouraud. La moitié du volume du mélange dans le bêcher a été transférée dans le premier tube contenant 20 mL de gélose. Pour ce dernier tube la moitié du volume du mélange est rejetée. Les tubes ainsi préparés ont été stérilisés à 121 °C à l'autoclave pendant 15 min avant d'être coulés de façon aseptique dans des boîtes de Pétri stériles ou le marquage des champignons est fait par des traits sur les couvercles des boites et à la température du laboratoire pour permettre le refroidissement et la solidification de la gélose [**10**,**11**].

2.2.2.2. Evaluation de l'activité antibactérienne des extraits de *Mangifera indica* par la méthode de dilution en milieu solide

Cette activité a été déterminée en évaluant la CMI et la CMB par la méthode de dilution en milieu solide.

❖ **Incorporation des extraits à la gélose Mueller Hinton**

Pour évaluer l'activité antibactérienne une série de 10 tubes à essai a été utilisé dont huit (8) tubes numérotés de C_1 à C_8 et deux (2) tubes témoins, l'un sans extrait pour contrôle de croissance (TC) et l'autre sans bactéries ni extrait pour un contrôle de la stérilité du milieu de culture (TS). L'incorporation des extraits à la gélose a été faite, en homogénéisant dans le bêcher 2g de chaque extrait dans 40 mL de GMH. La moitié du volume du mélange de ce bêché a été transférée dans le tube C_1 contenant 20 ml de GMH puis le mélange a été homogénéisé. Cette opération a été reprise pour le tube C_2 et ainsi de suite par double dilution jusqu'au tube C_8. On obtient donc pour un extrait donné, la gamme de concentration allant de 50 mg/ml à 0,39 mg/ml (50 mg/ml ; 25 mg/ml ; 12,5 mg/ml ; 6,25 mg/ml ; 3,125 mg/ml ; 1,562 mg/ml ; 0,78 mg/ml ; 0,39 mg/ml). Dans le tube TC en lieu et place de l'extrait, il a reçu 20 ml de GMH et le tube TS sans bactéries ni extrait contenant que 20 ml de GMH. Les milieux ainsi préparés ont été stérilisés à 121 °C pendant 15 minutes puis maintenus en surfusion à 47 °C avant d'être étalés de façon aseptique dans les boîtes de pétri stériles où le marquage des bactéries est fait par des traits sur les couvercles des boîtes. Après solidification à la température ambiante, les milieux ont été séchés à l'étuve pendant 15 minutes à 37 °C avant leur utilisation.

❖ **Préparation des inocula bactériens**

L'inoculum a été préparé au moment de l'ensemencement des milieux de culture des boites de pétri, à partir de colonies âgés de 18h à 24h obtenues sur GMH de chaque germe (*Eschericia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomanas aeruginosa*). En effet une colonie parfaitement isolée est agitée rigoureusement dans 10 mL d'eau distillé stérile pour donner un inoculum estimé à 10^6 ufc/mL [**12**,**13**]. Après la solidification de la gélose et la préparation de l'inoculum, tous les boites de pétri (C_1 à C_8 et le témoin de contrôle de la croissance) sont ensemencés de l'inoculum estimé à 10^5 ufc/mL soit environ 1000 cellules microbiennes, sauf le témoin de contrôle de la stérilité. Les boites ainsi ensemencés sont incubés à 37 °C pendant 24 heures pour chaque germe. L'expérience a été réalisée trois (3) fois pour réduire les risques d'erreurs.

❖ **Lecture et observation de la croissance visible des germes étudiés**

Après 24 heures d'incubation, la croissance et la résistance microbienne ont été observés par coloration ou non des traits identifiants les germes.

❖ Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)

La CMI, de façon générale, est la plus faible concentration d'antimicrobien capable d'inhiber toute croissance visible après un temps d'incubation de 18 à 24 heures. Elle correspond à la plus petite concentration pour laquelle aucune colonie n'est observée à l'œil nu sur le milieu de culture [14,15].

❖ **Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB)**

La concentration minimale bactéricide est la plus petite concentration d'extrait dans les boites de pétri qui donne au moins 99,99% d'inhibition comparativement à la boite témoin de contrôle de croissance ou inversement, c'est la boite qui laisse une survivance de 0,01% par rapport à la boite témoin de contrôle de croissance. En pratique, elle est déterminée par un test de stérilité des boites sans croissance visible du germe. En effet, l'on procède à un repiquage de prélèvements faits à la surface des concentrations inhibitrices à partir de la CMI. Ces repiquages sont faits sur une gélose neuve sans extraits et incubés à 37°C pendant 24 heures. La CMB sera la concentration dont le repiquage ne montre aucune croissance visible du germe [**16**,**17**]**.**

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Concernant l'activité antifongique, l'étude révèle que nos extraits n'ont pas d'activités sur les germes fongiques testés.

Activités antimicrobiennes des extraits de *Mangifera indica* sur la croissance des germes

Les résultats de l'action des extraits de farine d'amandes de noyau de la mangue (Kent et Kéitt) sur la croissance in vitro des bactéries en milieu solide sont consignés dans le **tableau I**. Ce **tableau** indique que les extraits végétaux n'ont pas la même action inhibitrice sur les bactéries étudiées. Par ailleurs, il ressort du tableau que les extraits hydro-éthanoliques 70% des amandes inhibent la croissance des souches *E. coli et P. aeruginosa* avec la même concentration minimale inhibitrice (CMI) de 0,39 mg/mL. Concernant les extraits aqueux des végétaux, les CMI obtenues sont de 0,78 à 6,25 mg/mL. Les extraits testés inhibent de manière significative la croissance *in vitro* de *E.coli* et *P. aeruginosa*, selon une relation dose-effet permettant de déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (CMB). L'EethkE et l'EethKI présentent des CMB identiques et CMI identiques tandis que les autres extraits (l'EtaqkE et l'EtaqKI) ont des CMB supérieur à des CMI. Avec des CMI respectives de 0,78 mg/mL à 6,25 mg/mL et des CMB de 12,5 à 25 mg/mL. L'EtaqKE présent une CMB identique au niveau *E.coli* et *P.aeruginosa* contrairement à l'EtaqKI qui a une CMB différente dans les deux souches. Les extraits (l'EtaqkE et l'EtaqKI) ont des meilleures activités sur *E.coli* et *P.aeruginosa* . L'EethkE et l'EethKI présentent des activités intermédiaires avec des CMB = 25 mg/mL à 50 mg/mL et CMI = 0.39 mg/mL. Les extraits l'EethKE et l'EethKI sont moins actifs sur les deux souches.

Les extraits testés inhibent la croissance *in vitro* de *Staphylococcus aureus,* selon une relation dose-effet permettant de déterminer les concentrations minimales bactéricides (CMB) et la concentration minimale inhibitrice (CMI) **(Tableau I).** On constate que pour l'extrait hydroéthanolique de Kent, la CMB (12,5 mg/mL) est supérieure à la CMI. La valeur de la CMB de l'EtaqkE (6,25 mg/mL) est le double de celle de la CMI. L'EtaqKI, la CMB (3,125 mg/mL) est le double de la CMI tandis que la CMB de l EethKI (50 mg/mL) est largement supérieur de la CMI. Avec les plus faibles CMB, l'EtaqkE et l'EtaqKI se présentent comme ayant les meilleures activités sur *S. aureus*. Des CMB respectives de 12,5 mg/mL et de 50 mg/mL, l'EethKE et l'EethKI ont montré les plus faibles activités vis-à-vis de *S. aureus.* A l'issue de nos investigations, il ressort que la meilleure activité contre les 3 souches testées est révélée principalement par les extraits (l'EtaqkE et l'EtaqKI).

Tableau I: Valeurs des CMI et CMB des extraits de *Mangifera indica* (Kent et Kéitt) sur des bactéries

		Extraits			
Souches	**Paramètres**	**EtaqKE**	**EethKE**	**EtaqKIT**	**EethKIT**
	CMI(mg/mL)	0,78	0,39	3,125	0,39
E. coli	**CMB (mg/mL)**	12,5	25	12,5	25
P.aeruginosa	**CMI (mg/mL)**	1,56	0,39	6,25	0,39
	CMB (mg/mL)	12,5	50	25	50
	CMI (mg/mL)	3,125	1,56	1,56	0,78
S.aureus	**CMB(mg/mL)**	6,25	12,5	3,125	50

NB : Ces valeurs indiquées sont les résultats de 3 essais réalisés en milieu solide

CMB : Concentration Minimale Bactéricide**. EtaqKE :** Extrait total aqueux de l'amande de Kent, **EethKE :** Extrait hydro-éthanolique de l'amande de Kent, **EtaqKIT :** Extrait total aqueux de l'amande de Kéitt, **EethKIT :** Extrait hydro-éthanolique de l'amande de Kéitt

3.2. Discussion

Les activités antimicrobiennes (activité antifongique et antibactérienne) ont été étudiées. La comparaison de l'efficacité des différents extraits de *Mangifera indica* (Kent et Keitt) sur les champignons (*C. albicans, T.rubrum* et *T. mentagrophytes*) et les bactéries (*E. coli, S. aureus* et *P. aeruginosa*) a été effectuée. L'activité antimicrobienne des extraits, l'étude a montré que des amandes du noyau de mangue (Kent et Kéitt) sont douées de propriétés antimicrobiennes (antibactériennes et antifongiques). Par ailleurs plusieurs études ont été menées sur des amandes de mangue. Selon [18]**,** les extraits au méthanol d'amandes de mangues séchés et finement pulvérisés ont une activité antibactérienne contre *Enterococcus faecalis* hautement significative, comparable à celle de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) à 5% utilisé de manière conventionnelle. Ils en conclurent que

l'amande de mangue peut être utilisée comme agent antibactérien naturel pour détruire le biofilm *Enterococcus faecalis* car des résultats prometteurs ont été obtenus à une très faible concentration.

Au niveau de l'activité antifongique, nos différents extraits n'ont pas activités sur les champignons (*C. albicans, T.rubrum* et *T. mentagrophytes*). Nos résultats obtenus sont différents de ceux obtenus par **[19]** qui lors de leurs études sur l'évaluation de l'activité antifongique des extraits de *Morinda morindoides* (Baker) Milne-Redhead (*Rubiaceae*) sur des champignons, ont montré que l'extrait hexanique a manifesté la plus forte activité antifongique contrairement aux autres extraits. Cette différence pourrait s'expliquer par la nature des plantes étudiées. L'étude de l'activité antibactérienne des extraits aqueux et hydro-éthanoliques des amandes de mangue réalisée en milieu solide par la méthode des doubles dilutions a conduit à la détermination des paramètres (CMI et CMB). L extraits aqueux d'amandes de Kéitt est plus actif sur les bactéries et présent une action bactéricide sur les souches *P. aeruginosa et E. coli* au regard de son rapport d'activité (CMB/CMI) qui est égale à 4.La souches *S. aureus* subit une action bactériostatique des extraits des deux de variétés de mangue. Cette thèse est confirmée par Marmonier en 1990 [20] pour qui, lorsque le rapport d'activité CMB/CMI d'une substance antimicrobienne est inférieur ou égale à quatre (≤ 4) cette dernière qualifiée de substance bactéricide et si ce rapport est supérieur à quatre (> 4), alors elle est dite bactériostatique. Il a été démontré que l'efficacité antimicrobienne des extraits dépend de leurs compositions chimiques et de la nature du microorganisme [**21**]**.**

4. Conclusion

Ce travail de recherche est une contribution à la valorisation des farines de deux variétés de mangue cultivées à Korhogo en vue de leur utilisation en médecine et en cosmétique. L'activité antimicrobienne a été réalisée sur les extraits des farines d'amandes de noyaux de mangue. Les extraits aqueux (EtaqKE et EtaqKE) sont plus actifs sur les bactéries étudiées avec des CMI de 0,78 mg/mL à 6,25 mg / mL. Les extraits hydroéthanoliques (EethKE et EethKI) qui ont eu une activité très modérée sur les bactéries avec des CMI de 0,39 mg/mL à 1,56mg/mL. Les extraits des deux variétés de mangues sont inactifs sur les champignons étudiés à la concentration maximale utilisée (50 mg/mL). Ces extraits pourraient être utilisés en cosmétique et en médecine pour les infections de la peau.

5. References bibliographiques

[1] Baumer, M. (1995). Arbres, arbustes et arbrisseaux nourriciers en Afrique occidentale. ENDA Editions, Dakar, p. 260-266.

[2] Cole, G.M.; Lim, G.P.; Yang, F.; Teter, B.; Begum, A.; Ma, Q.; Harris-White M.E. Frautschy A. (2005). Prevention of Alzheimer's disease: Omega-3 fatty acid and anti-oxidant interventions. *Neurobiolo. Aging,* 26, S133–S136.

[3] Liu, R. H. (2003). Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *Am. J. Clin. Nut.*, 78, 517S–520S.

[4] Sweeney, A.P.; Wyllie, S.G.; Shalliker, R.A.; Markhan, J.L. (2001). Xanthine oxidase inhibitory activity of selected Australian native plants. *Journal of Ethnopharmacol.*, 75, 273-277.

[5] Loeillet, D. La Côte d'Ivoire réforme sa filière mangue - Dossier du Mois. Montpellier : CIRAD, 1996.

[6] Kansci, G. ; Koubala, BB. ; Mbome, LI. (2003). Effect of rippeneing on the composition and suitability for jam processing of different varieties of mango (*Mangifera indica*). *African J.Biotechnol*., 2 (9): 301-306.

[7] Kittiphoom, S. (2012). Utilization of Mango seed. *Int. Food Res.J.* 19, 1325-1335.

[8] Ahon, G. M. (2014). Evaluation et essai d'optimisation de l'activité antifongique des extraits de *Terminalia superba* Engl et Diels (Combretaceae) sur la croissance *in vitro* de *Aspergillus fumigatus, Candida albicans* et *Cryptococcus neoformans*. Thèse de doctorat de l'Université Félix Houphouet- Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire, 117 p.

[9] Thès, P. M. (2001). Recherche du profil antimicrobien des huiles de G243 et MISCA sur quelques agents de mycose de la peau. Mémoire de DEA de Biotechnologies, option Pharmacologie- Microbiologie, Université, Cocody, Abidjan, Côte-d'Ivoire, 34 p.

[10] Bagré, I. ; Bahi, C. ; Ouattara, K. ; Zirihi, G.N.; Djaman, A.J. ; Coulibaly, A. ; N'guessan J. D. (2011). Étude botanique et exploration de l'activité antifongique de *Morinda morindoides* (Baker) Milne-Redh sur la croissance *in vitro* de *Cryptococcus neoformans, Phytothérapie,* 9 : 136 –141.

[11] Zirihi G. N., Kra A. K. M. (2003). Evaluation de l'activité antifongique *de Microglossa pyrifolia (LARMARCK) O. KUNTZE (Asteraceae) "PYMI"* sur la croissance *in vitro de Candida albicans*. *Revue Médecine. et Pharmacologie. Africaine*, 17 : 11-19.

[12] Guédé-Guina, F. ; Kra, A.K.M. ; Vangah-Manda, M.; Bonga G. M. (1997). Inhibition par MISCA-F2 de la croissance de *Aspergillus fumigatus, Candida albicans et Cryptococcus neoformans* trois germes opportunistes du SIDA. *Journal Afrique Biomédical*, 2 : 11-16.
[13] Kra A. K. M. (2001). Evaluation et amélioration par séquençage chromatographique d'une action antifongique de MISCA contre *Aspergillus fumigatus*. Thèse de Doctorat 3e cycle, UFR Biosciences, Université de Cocody, Abidjan, Côte d'Ivoire, 126 p.

[14] Zirihi, G.N. ; Kra, A.K.M. ; Etien, D.T. (2007). Etude botanique et évaluation des activités antifongiques de *M. villosus* (MV) (*Rubiaceae*) et *S. verticillata* (SV) (*Rubiaceae*) sur la croissance in vitro de *A. fumigatus*. *Rev Med Pharm Afr*. 20 : 9-18.
[15] Ackah, J.A.A.B.; Kra, A.K.M.; Zihiri, G.N.; Guede-Guina, F. (2008). Evaluation et essais d'optimisations de l'activité anticandidosique de *Terminalia catappa* Linn (TEKAM3), un extrait de *Combretaceae* de la pharmacopée ivoirienne. *Bull Soc Royale Sci Liège*, 77 : 120 – 136.
[16] Ackah, J. ; Oussou, K. ; Angaman, D.; Dongui, B.; Djama A. (2016). Activités antimycosique et screening phytochimique des différents extraits de *Terminalia catappa* linne un antifongique de source naturelle. *J. Soc. Ouest-afr. Chim.* ; 042 : 36-42.
[17] Doughari, J. H. ; Manzara, S. (2008). *In vitro* antibacterial activity of crude leaf extracts of *Mangifera indica* Linn. African Journal of Microbiology Research Vol. (2) pp. 067- 072.
[18] Arunajatesan, S. ; Krishnan, M.(2013). Efficacité antibactérienne du noyau de *Mangifera indica L.* et des feuilles d *Ocimum sanctum L.* contre le biofilm dentaire d *Enterococcus faecalis*.Journal de dentisterie conservatrice.2013,septembre-octobre ;16-5 : 454-457
[19] Touré, A. (2013). Essais antimicrobiens d'un savon à base d'extrait éthanolique des feuilles de *Morinda Morindoïdes* (Morinda Rubiaceae) sur la croissance in vitro de germes impliqués dans les infections cutanées.
[20] Marmonier, A.A. (1990). Introduction aux techniques d'étude des antibiotiques. Bactériologie Médicale. *Tech Us*. 6 : 227-236.
[21] Nikolić, M.; Vasić S.; Đurđević, J. ; Stefanović O. et Čomić L. (2014). Antibacterial and antibiofilm activity of ginger *(Zingiber Officinale (Roscoe))* ethanolic extract. *Kragujevac* Journal of Science. 36: 129-136.

Contrôle de qualité des ampoules d'oxytocine vendues dans les CSCOM et CS Réf au Mali

Cisse Mody[1,3,4], Doumbia Aboudou[2], Coulibaly Seydou Moussa[1], Badiaga Mamadou[2], Traore Assetou[2], Dembele Ousmane[1,3], Somboro A. Aimé[4], Koumare Y. Benoît1[3]

[1]Laboratoire National de la santé de Bamako
[2]Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206
[3]Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.
[4] Faculté de Sciences et Techniques, Laboratoire de chimie organique et de substances naturelles, de l'Université des Sciences, Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206

RESUME :
Au Mali, l'oxytocine est l'un des médicaments le plus utilisé généralement pour faciliter l'accouchement et prévenir les hémorragies du post-partum. La présente étude avait pour objectif de déterminer les paramètres physicochimiques qualitatifs et quantitatifs des ampoules d'oxytocine vendues dans les CSCOM et CS Réf au Mali (4 localités). Les paramètres physicochimiques de 15 lots d'oxytocine (10 ampoules contenues dans une boite de 1 mL / 10UI), sélectionnés ont été déterminés au Laboratoire National de la Santé (LNS) de Bamako. Les caractéristiques organoleptiques (couleur, aspect), le pH et le volume moyen des solutions ont été déterminés selon des méthodes standards décrites dans la Pharmacopée Européenne 10e édition. L'ocytocine a été identifiée par CLHP. Les solutions étaient homogènes avec une couleur (claire et limpide). Le pH des solutions était compris entre (3,5 à 4,5). Le volume moyen était de (1,0 mL). Le temps de rétention (13 – 13,9 min) des lots était dans l'intervalle de norme (12 – 14 min) recommandé par la Pharmacopée Européenne 10e édition. L'analyse de ces différents lots d'oxytocine n'a pas montré de cas de non-conformité, donc sans risque pour la santé maternelle. Etendre le prélèvement dans les unités d'importation en gros pour l'analyse.
Mots clés : Oxytocine, CLHP, contrôle de qualité, Mali

Abstract :
In Mali, oxytocin is one of the most commonly used drugs to facilitate childbirth and prevent postpartum hemorrhage. The objective of this study was to determine the qualitative and quantitative physicochemical parameters of oxytocin ampoules sold in the CSCOMs and CS Réf in Mali (4 localities). The physicochemical parameters of 15 batches of oxytocin (10 ampoules contained in a box of 1 mL / 10 IU), selected were determined at the National Health Laboratory (LNS) of Bamako. The oraganoleptics characteristics (color, appearance), pH and mean volume of the solutions were determined according to standard methods described in the European Pharmacopoeia 10th edition. Oxytocin was identified by HPLC. The solutions were homogeneous with a color (clear and limpid). The pH of the solutions was between (3.5 to 4.5). The average volume was (1.0 mL). The retention time (13 - 13.9 min) of the batches was within the standard range (12 - 14 min) recommended by the European Pharmacopoeia 10th edition. The analysis of these different batches of oxytocin showed no cases of non-compliance, thus no risk to maternal health. Extend the sampling to the wholesale import units for analysis.
Key words: Oxytocin, HPLC, quality control, Mali

1. Introduction

L'ocytocine est une hormone naturellement synthétisée dans l'hypothalamus secrétée par l'hypophyse postérieur en réponse à de nombreux stimuli dont l'orgasme, l'accouchement et l'allaitement. Elle a une action bien connue sur la contraction utérine au moment du travail et sur l'émission du lait en réponse à une stimulation des mamelons (1). L'ocytocine est aussi un médicament administré durant le travail, lorsque sa production de façon naturelle est insuffisante, et permettant de prévenir et traiter l'hémorragie du post-partum. Elle est également orthographiée **oxytocine**, aussi appelée hormone de l'amour, du lien et du bonheur (2).
L'hémorragie du post-partum complique environ 5% des accouchements. Elle est définie comme un saignement excessif après l'accouchement dans les 24 heures suivant la naissance et dont les pertes estimées dépassent 500 mL. L'hémorragie est qualifiée de sévère lorsque les pertes sont supérieures ou égales à 1000 mL (3).
Durant les années 1990-2000 l'hémorragie du post-partum a constitué la principale cause des décès maternels en France le taux a été deux fois supérieur à celui d'autre pays développés (4) Des études

effectuées dans différents pays ont décrit une augmentation récente de cette incidence. En Europe une étude irlandaise a démontré une augmentation de l'incidence de l'hémorragie du postpartum (HPP) passant de 1,5% à 4,1% entre 1999 et 2009) [5].
L'OMS recommande l'ocytocine comme médicament de première intention pour la prévention et le traitement de l'hémorragie du post-partum (HPP) car il est efficace en deux à trois minutes après l'injection et peut être administrée à toutes les femmes [6]. L'administration de l'ocytocine s'est généralisée au cours de l'accouchement dans nos maternités. Une étude multicentrique faite en 1999 en Afrique de l'Ouest a montré que le taux de prescription de l'ocytocine est de 5,7% au Niger ; 10,5% au Burkina-Faso ; 19% au Sénégal ; 13% en Mauritanie et 3,5% en Côte d'Ivoire. Au Mali, la même étude montre un taux de 26,1% supérieur à la moyenne des 5 pays cites (10,4%) [7]. Cette administration est de plus en plus importante puisqu'une étude effectuée en 2001, indique un taux de prescription de 62% au Mali [8].
Des études ont montré que dans de nombreux pays à revenus faibles ou intermédiaires en particulier en Afrique et en Asie une grande proportion de l'ocytocine est de qualité inférieure. Il est à noter que toutes les études ont porté principalement sur la teneur en principe actif (ou dosage). Lambert *et al,* 2018 ; RDC ,15 échantillon (6 à 20 ampoules par échantillon) 80% n'ont pas satisfait aux exigences en matière de quantité du principe actif (intervalle : 48% à 105%) [9]. Les médicaments de qualité inferieure ont un impact tragique sur la santé des patients, mais ils représentent aussi une menace en termes de résistance aux antimicrobien. Cependant le contrôle de qualité des médicaments est indispensable en particulier pour l'ocytocine dont le rôle est primordial dans la vie maternelle au cours de la grossesse et de l'accouchement. L'utilisation de l'ocytocine de qualité inferieure comporte un risque pour la mère et l'enfant, ainsi que dans le système de santé d'un pays [9].
C'est toutes ces raisons qui nous ont motivés de réaliser une étude permettant de contrôler la qualité de l'ocytocine par CLHP.

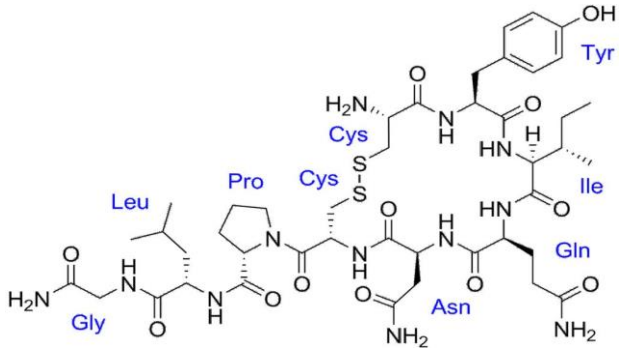


Figure 1 : Structure chimique de l'ocytocine (C43 H66 N12 O12 S2) [9].

2. Materiel et methodes

Période et lieu de l'étude

Il s'agissait d'une étude analytique rétrospective qui a été réalisée au sien du service de Contrôle de qualité des Médicaments du Laboratoire National de la Santé (LNS). L'étude s'est déroulée de juillet à octobre 2022.

Matériel

Le matériel utilisé pour réaliser notre étude se trouve dans le tableau ci-dessous

Echantillonnage :

L'échantillonnage était constitué de 15 lots de médicaments d'ocytocine et chaque lot était constitué de 10 ampoules contenues dans une boite de 1 mL / 10UI. Les prélèvements ont été effectués lors des missions de routine du LNS dans les CSComs et CS Réf (Gao, Sikasso, Koulikoro et Ségou). Les échantillons reçut ont été enregistrés, étiquetés et codifiés avant l'analyse proprement dite.
Apres échantillonnage, les médicaments ont été analysés au laboratoire par la méthode de la pharmacopée Internationale.

Tableau I : Matériels –Solvants /Réactifs

Instrument d'analyses	Solvant/Réactifs	Appareillage
Chaine HPLC	Acide phosphorique	Pompe à vide AP-9901(s)
Papier filtre de diamètre 47 NC 0.45µm stérile individual	Acétonitrile Rotisol® HPLC	Système de filtration
Vial	Standard oxytocine CRS pharmacopée européen, Lot : 7.0, ca : 41mg, Id : 00Wgx	Bi-distillateur sartorius 1EL-18-433(1/2),
Seringue de 10cc	Eau ultra-pure	Bain ultra-son 1EL-21-464.
Eprouvette gradue		CLHP (Agilent Technologie 1260 infinityII).
Fiole100, 10mL		pH-mètre (InoLab wTw 7310),
Becher		
Pipette		

3. Méthodes d'analyses :

Au cours de cette étude, nous avons déterminé les paramètres suivants : les caractères organoleptique, l'examen visuel, le pH, le volume moyen (vm) et doser le principe actif par CLHP en déterminant le temps de rétention (tr) de chaque lot :

4. Identification organoleptique

Nous avons recensé certaines informations qui doivent être mentionnées sur les ampoules : Le nom du produit, le dosage, la date de péremption et de fabrication, la couleur du liquide, le nom du fabricant, le numéro de lot……..[10,11]

5. Le pH-mètre

Nous avons introduit le contenu de 4 quatre ampoules dans des béchers en fonction de leur numéro de lot, avant de passer à la lecture du pH, nous avons étalonné le pH-mètre. Ensuite, nous avons émergé l'électrode dans la solution, et la valeur du résultat s'est affiché sur la boite électronique. Après chaque analyse nous rinçons l'électrode avec de l'eau distillée et nous essuyons avec un kleenex type KIMTECH. Le pH de l'ocytocine est compris entre 3,5 à 4,5 [10,13].



Figure 2 : Image couplée d'un agitateur magnétique à un pH-mètre (Traoré A). 2022)

V.1.3 Le volume moyen

A l'aide d'une seringue de 10cc, nous avons prélevé le contenu de 4 ampoules de l'ocytocine, ensuite nous avons fait la somme des volumes puis divisés par le nombre d'ampoule utilisé [10,12].

Chromatographie liquide à performance (CLHP) [10,12,13]

❖ **Conditions instrumentales et analytiques :** l'analyse a été réalisée avec un système CLHP AGILENT 1260 (voir figure 11) dans les conditions suivantes :

✓ **Phase stationnaire :** colonne C18 (10cm x 4.6 mm x 5µm) ;

✓ **Phase mobile :** Acétonitrile et un tampon d'acide phosphorique 02.% en proportion volumique (85v/15v). Le mélange a été filtré puis dégazé ;
✓ **Débit de la pompe :** 1.0 ml/minute ;
✓ **Détecteur :** la détection UV a été effectuée à 220 nm ;
✓ **Injection :** le volume d'injection était de 20 µL.
❖ **Préparation de la phase Mobile** :
Acide phosphorique (0.2 %) et l'acétonitrile (85v/15v)

❖ **Préparation de l'échantillon : Nous** avons utilisé directement l'échantillon à l'état brut.
❖ **Préparation du Standard :**

Nous avons préparé le standard d'ocytocine à partir du tampon, d'abord nous avons fait une prise d'essai de 8 mg, ensuite nous avons fait 2 dilutions pour avoir une concentration finale de 0.008 mg/ml qui correspond à 8µg/ml.

❖ **Préparation du tampon :**

Nous avons prélevé 2ml d'acide phosphorique 0,2% et l'introduire dans une fiole de 1000ml contenant déjà une petite quantité d'eau ultra-pure. Apres nous avons complète jusqu'au trait de jauge. Ensuite nous avons filtre puis dégazer.

▪ **Le calcul du pourcentage des échantillons**

$$\boldsymbol{Teneur}\ (\%) = \frac{\mathbf{Surface\ Stand(Ocytocine)}}{\mathbf{Surface\ Ech(ocytocine)}} * \frac{\mathbf{[Stad(ocytocine)\ ]}}{\mathbf{[Ech(ocytocine)]}} * \mathbf{100}$$

Pour notre étude la concentration du standard est égale à la concentration de l'échantillon alors la teneur est :

$$\boldsymbol{T}(\%) = \frac{\mathbf{Surface\ Stand(Ocytocine)}}{\mathbf{Surface\ Ech(ocytocine)}} * \mathbf{100}$$

C'est ainsi que nous avons calculé le pourcentage pour connaitre le dosage du principe actif de chaque échantillon.

3. RESULTAT ET DISCUSSION

La méthodologie a permis d'aboutir à des résultats suivants :

Examens visuels

Les résultats de l'examen visuel des emballages sont enregistrés dans le **Tableau I**

Tableau IXXV : Répartition de l'examen visuel des échantillons

Echantillons	Nombre de Lot	Couleur	Aspect visuel	Intégrité
Ocytocine injectable	15	Solution claire limpide	8 lots ampoules, en verre transparente, Imprimée et 7 lots ampoule en verre teinté, Imprimée	Conforme
			Existence du nom du fabricant, du numéro de lot, de la date de fabrication et d'expiration **Oui**	
			Existence du dosage du principe actif par unité **Oui**	
			Existence du conditionnement primaire **Oui**	

L'examen visuel n'a montré aucun cas de non-conformité, car toutes les informations indispensables étaient mentionnées. Les emballages primaires étaient convenablement scellés hermétiques et exempts de toute trace d'humidité.

Détermination du pH:

D'après le document Pharmacopée Internationale [13], le pH de la solution ne doit pas excédé 4,5.

Tableau III : Répartition du pH l'ocytocine injectable 10IU/Ml

N° d'ordre	N° d'analyse	pH	Spécification
01	TAO/150830	4,1	3.5 à 4,5
02	SEG/9283	3,7	
03	SEG/1450-1	4.5	
04	SEG/151072	3,8	
05	MEN/151153	4,5	
06	KAY/159	3,6	
07	KAY/149813-2	4,1	
08	KOU/8722	4,3	
09	KOU/8765	4,1	
10	KOU/8532	4,0	
11	KID/150812	3,8	
12	SEG/1446	3,7	
13	KOU/8750	3,8	
14	TAO/150835	4,0	
15	SIK/9420-3	3,8	

Nous avons constaté dans le Tableau III que le pH de lot des échantillons est conforme aux normes de la pharmacopée Internationale. Car leur pH est compris entre 3,5 à 4,5.

Détermination du volume moyen :

Tableau IV: Répartirions des lots d'ocytocine selon le volume moyen.

N° d'ordre	**N° d'analyse**	**Le volume moyen**	**Spécification**
01	TAO/150835	1.1	0.95mL à 1.1mL
02	SEG/9283	1.0	
03	SEG/1450-1	1,0	
04	SEG/151072	1,0	
05	MEN/151153	1,0	
06	KAY/159	1,0	
07	KAY/149813-2	1,0	
08	KOU/8715	1,0	
09	KOU/8765	1,0	
10	KOU/8532	1,0	
11	KID/150812	1,0	
12	SEG/1446	1,0	
13	KOU/8750	1,0	
14	TAO/150835	1,0	
15	SIK/9420-3	1,1	

Nous avons observé dans le Tableau IV que tous les échantillons se situent dans les normes qui est de 1mL. Cette norme est indiquée par la pharmacopée internationale 2020.

Dosage par Chromatographie Liquide par Haute Performance (CLHP)

Les deux tableaux ci-dessous illustrent des résultats obtenus sur le temps de rétention et le dosage en pourcentage du principe actif contenu dans chaque ampoule. La CLHP à permit d'obtenir des chromatogrammes comparables au standard (Tableau V, VI, VII)

Tableau V : Répartition de lot d'ocytocine selon le pourcentage en principe actif par ampoule.

N° d'ordre	**N°** D'analyse	Pourcentage (%)	Spécification
01	TAO/150835	104.4	90 % à 110 %
02	SEG/9283	102.6	
03	SEG/1450-1	95,2	
04	SEG/151072	93.8	
05	MEN/151153	96.5	
06	KAY/159	94.7	
07	KAY/149813-2	99.0	
08	KOU/8715	92.1	
09	KOU/8765	100.5	
10	KOU/8532	102.5	
11	KID/150812	101,8	
12	SEG/1446	109.5	
13	KOU/8750	97.4	
14	SEG/121853	101.2	
15	SIK/9420-3	102.5	

Nous avons constaté que tous les échantillons se situent dans les normes de la pharmacopée Internationale qui est de 90 % à 110 %.

Tableau VI : Répartition des différents lots d'ocytocine en fonction du temps rétention (CLHP).

N° D'ordre	N° D'analyse	tr des échantillons (min)	Spécification
01	TAO/150835	12,2	12 à 14 minutes
02	SEG/9283	12,3	
03	SEG/1450-1	12.3	
04	SEG/151072	12.5	
05	MEN/151153	13,0	
06	KAY/159	13,1	
07	KAY/149813-2	13,3	
08	KOU/8715	12.9	
09	KOU/9765	12,9	
10	KOU/8532	13.0	
11	KID/150812	12.2	
12	SEG/1446	12,4	
13	KOU/8750	12,7	
14	TAO/150835	12.2	
15	SIK/9420-3	13,9	
	Standard	12,3	

Tous les lots de l'ocytocine avaient un temps de rétention comprise entre 12 et 14 min selon la pharmacopée 2020. Nous avons constaté que certains lots avaient un temps de rétention légèrement supérieure à celui du standard : ex : lot MEN/151153 ; SIK/9420-3 ; KAY/149813-2 malgré un temps de rétention supérieur au standard ils restent conformes à la norme édictée selon la pharmacopée.

❖ **Les différents chromatogrammes obtenus en fonction l'absorbance et tu temps de temps de rétention :**

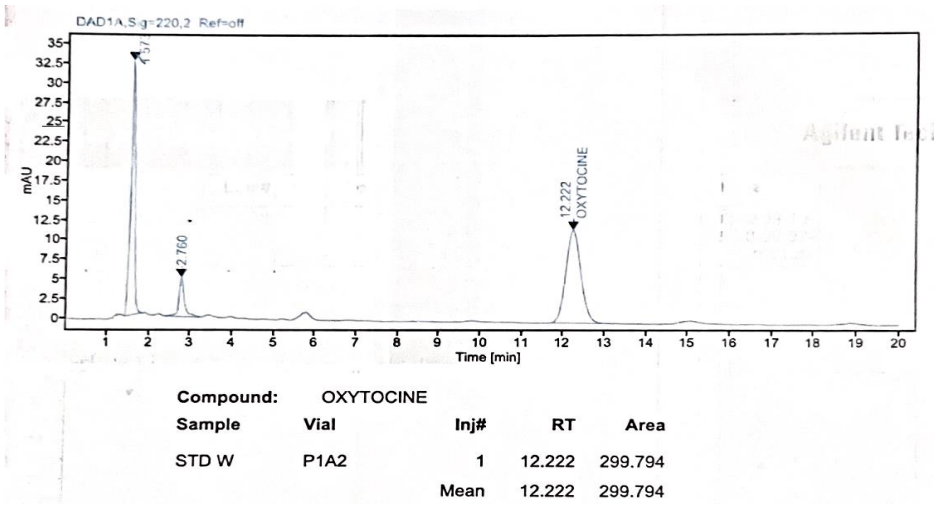


Figure 3 : Chromatogramme du standard de l' oxytocine

Le standard oxytocine CRS à un tr 12,2 min avec une surface de 299,7. Qui est notre référence nous permet de confirmer la conformité des échantillons selon la norme indiquée qui est de 12 à 14 min.

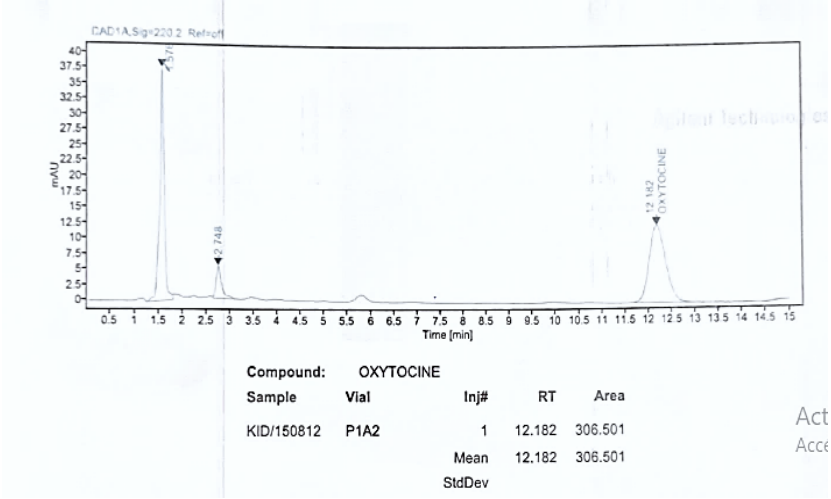


Figure 4 : Chromatogramme de l'échantillon KID /150812

Le chromatogramme montre que le pic de notre échantillon lot KID/150812 est apparu à 12.1min qui est proche du chromatogramme de la référence.

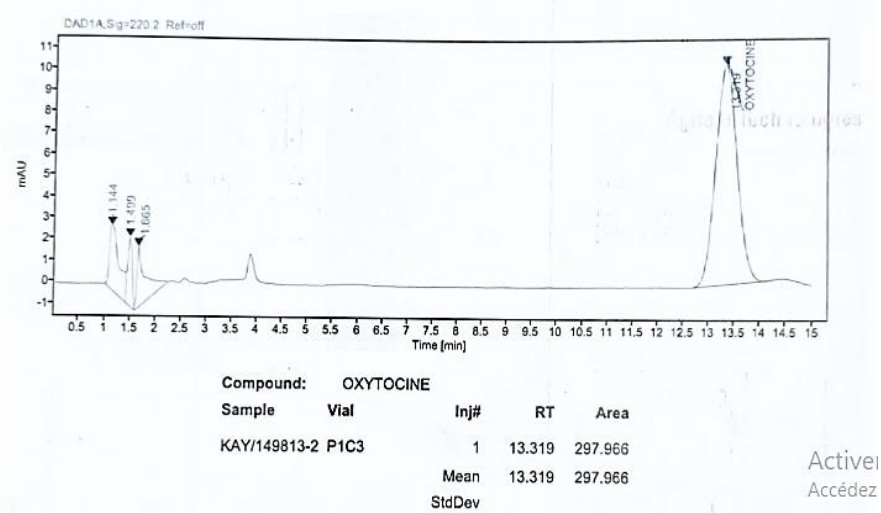


Figure 5 : chromatogramme de l'échantillon **KAY/149813-2**

L'observation du chromatogramme (b) nous montre que le pic de notre échantillon lot KAY/149813-2 est similaire à la référence.

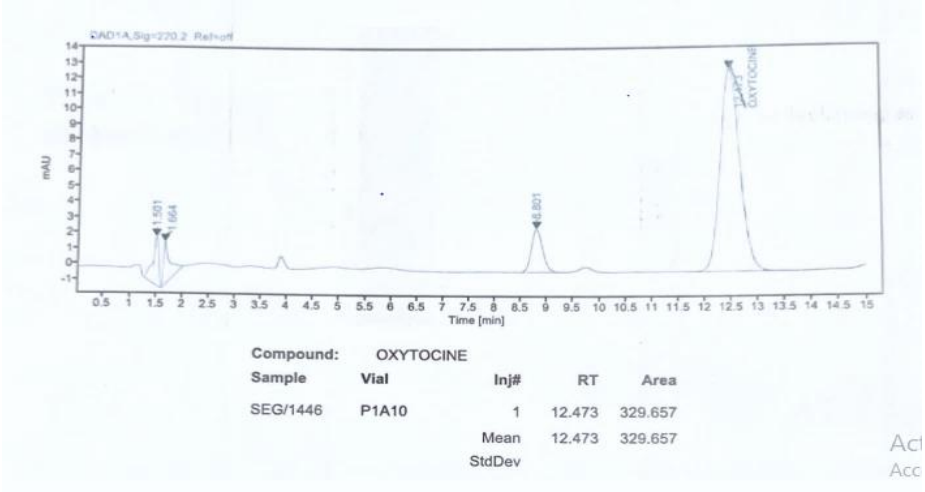


Figure 6 : Chromatogramme de l'échantillon SEG/1446.

Nous avons constaté que le pic du chromatogramme du Lot SEG/1446 et celui du standard sont similaires. Selon la pharmacopée internationale qui est comprise entre 12 à 14 min. On en déduit que tous les échantillons sont conformes.

4. Conclusion

Conclusion :

Notre étude se portait sur l'identification et le dosage du principe actif de l'ocytocine par méthode analytique du type CLHP. Les échantillons ont été prélevé lors de la mission du Laboratoire National de la Santé.

Les différents paramètres d'analyses non montré aucun cas d'incoformité donc peuvent être utilisé pour la prise en charge des femmes enceintes.

Le dosage par CLHP a permis de connaitre les différents temps de rétentions de différents lots analysé étaient presque identique à celui du standard.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Remyc. Martin Du Pan ; l'ocytocine : hormone de Lamour, de la confiance et du lien conjugal et social ; **Revue Médical Suisse.** Ch. 21 mars.

[2] Remyc. Martin Du Pan d'une étude sur l'ocytocine relaye dans la revue médicale suisse https://www.passe port sant.net/famille/grossesse

[3] Seligma, Barbara, and Xinzhu Liu. 2006. Évaluation iconique de l'intervention pour réduire l'hémorragie post-partum dans les pays en développement. Bethesda, Md. Associates

[4] F.Goffenet et al/c. Gynécologie obstétrique et fertilité 33(4) 268-274.2005.

[5] Du pont C, Rudigez A-C ; cortet M, Touzets, colinc, Rabi eloud M et al. Incidence, étiologie et facteur de risque de l'hémorragie du PP : étude en population dans 106 maternité française journal de Gynécologie obstétrique et biologie de la Reproduction. 2014 Mars ; 43(3) :244-53

[6] Organisation mondiale de la santé, WHO Recommandation for the prévention and treatment of post partum hémorragie Genève, suisse, OMS 2012.

[7] Decamc, Du ponchepel JL, Huguet D.199, Enquête multicentrique sur la morbidité infantile grave en Afrique de l'ouest 3500 dossier rapport préliminaire du Mali, 1999 ; thèse médecine P18-13

[8] Koné L.2001, Etude de l'utilisation des ocytocines au cours du travail dans les services de gynéco-obstétrique de Bamako, Thèse Med .Bamako, 2001 ; M56 ; P15-13

[9] Orientation règlementation pour l'évaluation et la gestion des demandes D'autorisation des mise sur le marché des produit d'ocytocine.

[10] Antony C Moffat, M David Osselton and Brian Widdop, Clark's analysis of drug and poison(PP), Volume 2 ; 3ème édition, 2008

[11] Koumaré B. Y. , Cissé H. H , Koné A. Z. , Sacko M. , Garango Y. D. Tangara, D. J. , Dembélé D.2012, Contrôle de qualité des médicaments antipaludiques au Mali, Revue Malienne d'Infectiologie et de Microbiologie 2015, Tome 6
[12] Cissé Mody, Dembele Ousmane, Keita Ousmane2, Sidibe Awa, Sow Fatoumata Tata, Adamou Mohamadou, Cissé B Moussa, Coulibaly Seydou Moussa, Sangare Modibo, Koumare Y Benoît, 2022,Contrôle de la Qualité des Antipaludiques à Base d'Artemether-Luméfantrine Vendus dans les Officines de Bamako, Health Sci. Dis: Vol 23 (10) October 2022 pp 51-57 Available free at www.hsd-fmsb.org
[13] Pharmacopée internationale 10eme édition 2020.

Constituants chimiques de l'écorce de racine de *Detarium microcarpum* avec une activité anti-*shigella*

Hama Hamadou Habibou[1, 3*], Kevin Dongmo Yannick[2], Kaché Foting Sorelle[3], Mahaman Idi Issa Abdoulahi[1], Chaibou Moctar[1], Chaibou Ousmane Zakari[1], Khalid Ikhiri[1]

[1]*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et Synthèse Organique (LASNASO), Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni, BP 10662 Niamey-Niger*
[2]*Laboratoroire de Phytobiochimie et d'Etude des Plantes Médicinales, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I-Cameroun*
[3]*Laboratoire d'Etude Chimique des Endophytes et des Plantes Médicinales, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I-Cameroun*
**Auteur de correspondance : hamahamadouhabibou@gmail.com*

Résumé

Detarium microcarpum est une plante médicinale utilisée traditionnellement pour soigner diverses affections digestives. Cette étude rapporte les constituants chimiques de l'écorce de racine de *D. microcarpum* avec l'activité anti-*shigella*. L'extrait brut au méthanol a été fractionné en utilisant l'hexane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol. L'activité anti-*shigella* a été évaluée par la méthode de dilution en milieu liquide en utilisant le bouillon Muller-Hinton sur les souches des isolats de shigelle. La fraction à l'acétate d'éthyle a été soumise à une colonne chromatographique sur gel de silice pour l'isolement des composés purs. Les composés isolés ont été identifiés par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire, et par comparaison des données avec celles de la littérature. L'activité anti-*shigella* de l'extrait au méthanol a montré une activité sur la souche *Shigella boydii* (CMI = 500µg/mL) et *Shigella flexneri* (CMI = 1000µg/mL) et la fraction à l'acétate d'éthyle a présenté une forte activité anti-*shigella* avec CMI de 250 µg/mL sur la souche de *Shigella boydii* et 500 µg/mL sur la *Shigella flexneri*. Quinze composés isolés dont sept appartenant à plusieurs classes de métabolite secondaires ont été caractérisés. Cette activité anti-*shigella* atteste de l'utilité de *D. microcarpum* dans le traitement traditionnel des affections digestives.

Mots clés : constituants chimiques, *Detarium microcarpum*, anti-*shigella*.

Chemical constituents of root bark of *Detarium microcarpum* with anti-*shigella* activity

Abstract

Detarium microcarpum is a medicinal plant traditionally used to treat various digestive disorders. This study reports the chemical constituents of *D. microcarpum* root bark with anti-*shigella* activity. The crude methanol extract was fractionated using hexane, ethyl acetate and n-butanol. The anti-*shigella* activity was evaluated by the liquid dilution method using Muller-Hinton broth on the strains of *shigella* isolates. The ethyl acetate fraction was subjected to a silica gel chromatographic column for isolation of pure compounds. The isolated compounds were identified by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, and by comparison of the data with those in the literature. The anti-*shigella* activity of the methanol extract showed activity on *Shigella boydii* (MIC = 500µg/mL) and *Shigella flexneri* (MIC = 1000µg/mL) strain and the ethyl acetate fraction showed strong anti-*shigella* activity with MIC of 250 µg/mL on *Shigella boydii* strain and 500 µg/mL on *Shigella flexneri*. Fifteen isolates compounds including seven belonging to several classes of secondary metabolites have been characterized. This anti-*shigella* activity attests to the usefulness of *D. microcarpum* in the traditional treatment of digestive diseases.

Key words: chemical constituents, Detarium microcarpum, anti-*shigella*.

1. Introduction

La population mondiale fait face aujourd'hui à de nombreux défis sur le plan sanitaire. En dépit des progrès significatifs en médecine conventionnelle, de nombreuses maladies infectueuses tuent les individus dans le monde [1]. Les maladies diarrhéiques représentent la deuxième cause de mortalité chez les enfants de moins de cinq ans dans le monde [2]. En effet, l'OMS estime à environ 1,7 milliard de cas de diarrhée de l'enfant chaque année dans le monde. Parmi eux, 525 000 enfants âgés de moins de 5 ans meurent chaque année suite à ces maladies [2]. Cette situation reste particulièrement critique en Afrique subsaharienne malgré la diminution annuelle de 4% du taux de mortalité depuis 2000 [3 ; 4]. En effet, sur environ 3,6 millions de décès chez les enfants en 2012, 12% sont dus aux maladies diarrhéiques. Au Niger, le taux de mortalité lié aux diarrhées chez les enfants de moins de cinq ans est

estimé à 16% en 2000 et 12% en 2012. Malgré cette réduction de 4%, les diarrhées constituent encore la deuxième cause de mortalité dans cette tranche d'âge après les infections respiratoires [5].

C'est compte tenu de ces préoccupations évoquées que cette étude est entreprise sur une plante médicinale utilisée par les guérisseurs pour ses propriétés antiparasitaires. L'intérêt porté à cette plante se justifie d'une part par le fait qu'elle soit utilisée en médecine traditionnelle pour traiter les diarrhées dysentériques, le paludisme, la jaunisse, des maux de ventre, les dermatoses, la méningite, la blennorragie, le rhumatisme, la tuberculose, la variole, la bilharziose, la démangeaison, les ulcères gastriques…et d'autre part par sa richesse en métabolites secondaires.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel végétal

Les écorces de racines du *Detarium microcarpum* ont été fraichement récoltées au mois de mars 2018 dans la région de Dosso (Niger). Elles ont été identifiées en comparaison avec un échantillon authentique des spécimens de l'herbier déposé sous le numéro 756 au Département de Biologie (Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Abdou Moumouni). Le matériel végétal a été séché à l'air libre à l'abri du soleil et à la température ambiante (37°C), puis réduit en poudre.

2.2 Extraction de la poudre végétale et fractionnement de l'extrait brut des écorces de racines de *D. microcarpum*

1 kg de poudre végétale des écorces de racines de *D. microcarpum* a été macéré dans 5L de MeOH pendant 48 heures sous agitation magnétique. Après filtration, l'extrait est évaporé à sec avec un évaporateur rotatif. 260g d'extraits bruts au MeOH obtenus sont dissous dans un minimum d'eau distillée (300 mL) pour donner une solution aqueuse de couleur marronne.
La solution aqueuse est partitionnée à l'aide d'une ampoule à décanter en trois parties, pour l'extraire séparément avec : hexane, acétate d'éthyle et le n-butanol. A noter que chaque extraction est réalisée plusieurs fois, afin de tirer le maximum de substance de la phase aqueuse.

2.3 Isolement et purification des fractions

La méthode généralement utilisée en première intention pour la purification de fractions est la chromatographie sur colonne ouverte. La taille de la colonne, la granulométrie de la phase stationnaire et la composition initiale de la phase mobile sont déterminées d'après la quantité et la qualité de l'échantillon à purifier et au moyen d'analyses CCM préalables [6]. Dans le présent travail, la phase stationnaire est du gel de silice 60 (Merck, Darmstadt, Germany) de granulométrie 230-400 μm.

2.4 Purification de la fraction à l'acétate d'éthyle

120 g de la fraction à l'acétate d'éthyle fixée sur 120 g de silice ont subi une chromatographie sur colonne (105cm&6cm, 1200 g) élué à l'hexane et au mélange hexane/AcOEt et AcOEt/MeOH de polarité croissance. Mille quarante-six (1046) sous-fractions de 200mL chacune sont recueillies, concentrées et regroupées selon leur rapport frontal de CCM.

2.5 Elucidation structurale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^{1}H) et du carbone (^{13}C) ont été effectués dans différents solvants deuteriés (CD_3OD, $CDCl_3$, C_5D_5N) sur un spectromètre de type Bruker AVANCE-III de fréquence 500 MHz (Karlsruhe, Germany) et Bruker DRX de fréquence 500 MHz (Rheinstetten, Germany). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les valeurs des constantes de couplages (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Cependant, le couplage interatomique qui est visible par l'analyse des spectres bidimensionnels (***HSQC, HMB, COSY et NOESY)*** permet d'élucider aisément la structure chimique du composé [7].

2.6 Techniques chromatographiques

Les différentes techniques de chromatographie sur colonne ont été réalisées en utilisant comme phase stationnaire le gel de silice de type Merck $60F_{254}$ (granulométrie 230-400 mesh, Darmstadt, Allemagne) ou de gel de Séphadex LH-20. Les plaques préfabriquées de silice de grade $60F_{254}$ sur feuille d'aluminium ont été employées pour la CCM analytique et ont été visualisées sous une lampe UV (254 et 365 nm), pulvérisées avec l'acide sulfurique 10 % et chauffées (100-150 C) à l'aide d'un séchoir

électrique ou une plaque chauffante. Les masses des produits ont été mesurées à l'aide d'une balance électronique SWINS Précisa 125 A.

2.7 Activités antishigella des écorces de racines de *D. microcarpum*

Les souches des isolats de *shigella* utilisées: *Shigella boydii*, *Shigella sonnei*, *Shigella flexneri, Shigella dysengteria*. Le paramètre d'inhibition de l'extrait et fractions a été évalué par la détermination des concentrations minimales inhibitrices (CMI) par la méthode de microdilution en milieu liquide décrite par le CLSI [8].

2.7.1 Principe de la méthode

Le principe de la méthode de microdilution est basé sur la capacité d'un microorganisme à se développer dans un milieu supplémenté ou non en substances antimicrobiennes. Les CMI sont révélées par la méthode de colorimétrie à la résazurine dont le principe est basé sur la réduction de la résazurine bleue en résorufine rose par les déshydrogénases des cellules viables.

2.7.2 Détermination des concentrations minimales inhibitrices

Les tests ont été réalisés en triplicatas dans les microplaques stériles de 96 puits. En effet, 160 µL de milieu de culture MHB ont été introduits dans les premiers puits et 100 µL dans le reste des puits. Par la suite, 40 µL d'une solution stérile d'extrait concentré à 10 mg/mL ont été prélevés et introduits dans les puits correspondants et suivis d'une série de 5 dilutions sérielles de géométrie d'ordre 2. Enfin, 100 µL d'une suspension bactérienne à la charge de 10^6 cellules/mL ont été répartis dans les puits de test et ceux du contrôle négatif. Les concentrations d'extraits, de ciprofloxacine dans les puits variaient respectivement de 1000 µg/mL à 31,125 µg/mL, et de 1,95 µg/mL à 0,0153 µg/mL. La charge finale de l'inoculum dans chaque puits était de $5x10^5$ cellules/mL. Le contrôle de stérilité était constitué uniquement du milieu de culture. Le contrôle positif était constitué du milieu de culture, de l'inoculum et de la ciprofloxacine. Les microplaques ont été fermées puis incubées à 37°C pendant 24 heures. À la fin de la période d'incubation, 10 µL d'une solution de résazurine fraîchement préparée (0,15 mg/mL) ont été ajoutés dans tous les puits et les plaques ont été à nouveau incubées dans les mêmes conditions pendant 30 minutes. La plus petite concentration à laquelle il n'y a pas de changement de coloration du bleu au rose correspondant à une absence de croissance bactérienne visible a été considérée comme CMI.

Tableau I : Echelle d'appréciation de l'activité anti-shigella des extraits, fractions et composés isolés en fonction des valeurs de CMI [9].

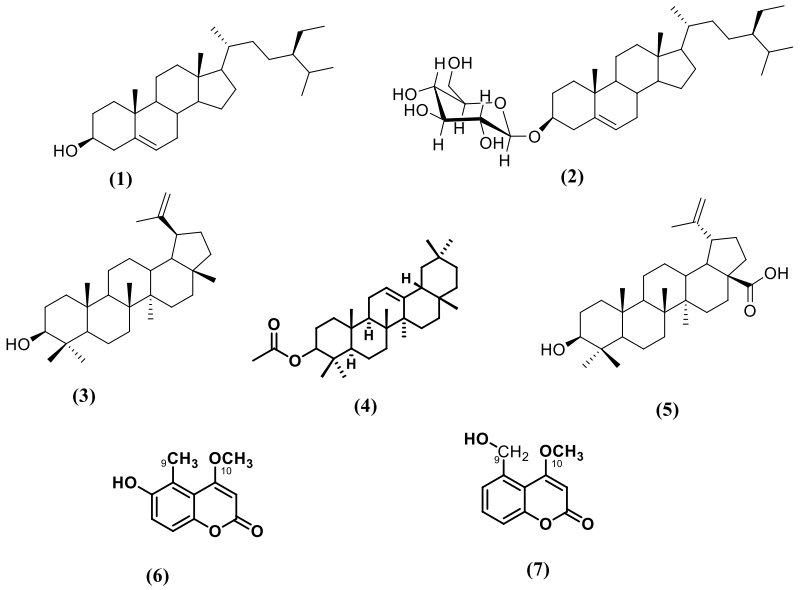
Composé pur	Extrait/Fraction	Activité
CMI < 1 µg/mL	CMI < 100 µg/mL	Excellente
1 < CMI < 10 µg/mL	100 < CMI < 512 µg/mL	Forte
10 < CMI < 100 µg/mL	512 < CMI < 2048 µg/mL	Modérée
100 < CMI < 1000 µg/mL	CMI > 2048 µg/mL	Faible
CMI > 1000 µg/mL	CMI > 10 mg/mL	Inactive

3. Résultats et discussion

3.1 Elucidation structurale des composés isolés

L'étude chimique de la fraction à l'acétate d'éthyle des écorces de racines de *D. microcarpum* a permis d'isoler 15 métabolites secondaires dont sept d'entre eux ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques usuelles (RMN 1D et 2D), l'étude de leurs propriétés physiques, et par comparaison de ces données avec celles de la littérature, ces différents composés ont été regroupés en 3 classes structurales : **stéroïde**s (02) ; **triterpénoïdes** (03) et **coumarines** (02).

Il s'agit du *β*-sitostérol **(1) ;** le 3-*O*- *β*-D-glucopyranoside de *β*-sitostérol **(2)** ; le Lupéol **(3)** ; l'acétate de *β*-amyrine **(4)** ; l'acide bétulinique **(5)** ; la 6-hydroxy-4-méthoxy-5-méthylcoumarine **(6)** et la 4-méthoxy-5-hydroxyméthyl coumarine **(7)**.



3.2 Activité anti-*shigella* des écorces de racines de *D. microcarpum*

Les concentrations minimales inhibitrices des extraits de racines de *D. microcarpum* varient de 250 à 1000 µg/mL sur les soushes de shigella (tableau II).

Tableau II : Concentrations Minimales Inhibitrices des extraits et fractions

	CMI (µg/mL)			
Souches	**SB NR 521**	**SO NR 519**	**SF NR 518**	**SD CPC**
MDM	**500**	>1000	**1000**	>1000
F_1DM	>1000	>1000	>1000	>1000
F_2DM	**250**	>1000	**500**	>1000
F_3DM	>1000	>1000	>1000	>1000
CP	0,015	0,030	0,030	0,060

SB : *Shigella boydii*, SO : *Shigella sonnei*, SF : *Shigella flexneri*, SD *: Shigella dysengteria*, MDM : Extrait brut au méthanol, F_1DM : Fraction à l'hexane, F_2DM : Fraction à l'acétate d'éthyle, F_3DM : fraction au n-butanol, CP : Ciprofloxacine, CPC : *Centre Pasteur du Cameroun*.

Parmi les 4 souches testées deux sont sensibles *Shigella boydii* et *Shigella flexneri*. D'après les critères d'appréciation (tableau I), il en ressort que l'extrait brut au méthanol (MDM) a présenté une activité forte à 500 µg/mL sur la souche de *Shigella boydii* et une activité modérée à 1000 µg/mL sur la souche de *Shigella flexneri.*

La fraction à l'acétate d'éthyle a présenté la plus forte activité anti-*shigella* avec 250 µg/mL sur la souche de *Shigella boydii* et 500 µg/mL sur la *Shigella flexneri*.

4. Conclusion

Cette étude a permis de connaitre que la richesse en métabolite secondaire des écorces de racines de *D. microcarpum* et son usage contre les infections digestives. Les triterpènes (acétate de *β*-ambrine et l'acide bétulinique) et les coumarines (la 6-hydroxy-4-méthoxy-5-méthylcoumarine et la 4-méthoxy-5-hydroxyméthyl coumarine) sont isolés pour la première fois de l'espèce *D. microcarpum.* Les activités anti-*shigella* sont rapportées pour la première fois de *D. microcarpum*. La diversité structurale des plantes de la famille des Fabaceae en fait une source d'intérêt dans le but de rechercher des nouvelles activités biologiques.

5. Bibliographie

[1] OMS (2016). Leishmaniasis in high-burden countries: an epidemiological update based on data reported in 2014. *Weekly Epidemiology Record*, 91, 287-96.

[2] OMS (2017). Maladies diarrhéiques : Aide-mémoire n°330. [Consulté le 02/04/2018]. Available from: http://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets.

[3] Liu L., Hope L.J., Simon C., Jamie P., Susana S., Joy E.L. (2012). Global, regional, and national causes of child mortality: an updated systematic analysis for 2010 with time trends since 2000. *Lancet*, 379(9832), 2151–61.
[4] Pierre A., Bernard-Alex G. (2016). Diarrhées infectieuses : Actualités 2016 ; Mise à jour le 26/10/2016.
[5] OMS (2014). Statistiques sanitaires mondiales : Mortalité par cause spécifique et morbidité.
[6] Hostettmann, K. (1997). Tout Savoir sur le Pouvoir des Plantes Sources de Médicaments. Editions Favre, Lausanne.
[7] Günther H. (1994). La spectoscopie de RMN: Principes de bases, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétiques nucléaires du carbone 13 en chimie. Elsevier Masson (Eds.).
[8] Clinical and Laboratory Stantards Institute (CLSI-2012). Methods for dilution antimicrobial Susceptibility tests for bacteria that grow aerobically; approved Stantard – Ninth; M07-A9. Vol. 32 N° 2.
[9] Kuete V. (2010). Potentential of cameroonian plants and derived products againsts microbial infection : Areview. *Planta med*., 76(14): 1479-1491.

Détermination des teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes totaux et tanins de jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* (Caesalpiniaceae)

Thomas Konan KOUAMÉ[1], Sorho SIAKA[1], Amian Brise Benjamin KASSI[2] et Yaya SORO[1]

[1]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles (LCOSN), UFR-SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
Kouamekonanthomas866@gmail.com djandouet@yahoo.fr

Résumé

Les jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* sont expressément utilisées par des tradipraticiens de Côte d'Ivoire pour la prise en charge de diverses pathologies. La présente étude visait à déterminer les teneurs en polyphénols totaux, en flavonoïdes et en tanins condensés d'extraits et de fractions de ces jeunes feuilles non encore ouvertes. Leurs métabolites secondaires ont été extraits par macération dans un mélange éthanol-eau (70/30 : v/v) avec un rendement de 36%. Le fractionnement successif de l'extrait hydroalcoolique obtenu par l'hexane, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'éthanol et l'eau a donné des rendements variant de 5,55 à 33,33%. Le dosage des polyphénols totaux, des flavonoïdes et des tanins condensés a donné des teneurs variant entre 0,23 ± 0,05 et 146,67 ± 4,25 mg EAG/g d'extrait sec, entre 5,33 ± 0,62 et 112,11 ± 0,83 mg EQ/g d'extrait sec et entre 23,33 ± 0,94 et 38,33 ± 0,47 mg EAT/g d'extrait sec respectivement. De façon générale, l'extrait hydroalcoolique et la fraction à l'acétate d'éthyle sont les plus riches en métabolites secondaires, en polyphénols, en flavonoïdes et en tanins condensés. Ces résultats apparaissent comme un indicateur dans l'étude de leur activité antioxydante.

Mots clés : *Piliostigma thonningii*, Polyphénols totaux, Flavonoïdes, Tanins.

Determination of the contents of total polyphenols, total flavonoids and tannins in young, unopened leaves of *Piliostigma thonningii* (Caesalpiniaceae)

Abstract

Traditional practitioners in Côte d'Ivoire for the treatment of various pathologies specifically use the young, unopened leaves of Piliostigma *thonningii*. The present study aimed to determine the contents of total polyphenols, flavonoids and condensed tannins of extracts and fractions of these young, unopened leaves. Their secondary metabolites were extracted by maceration in an ethanol-water mixture (70/30: v / v) with a yield of 36%. The successive fractionation of the hydroalcoholic extract obtained by hexane, dichloromethane, ethyl acetate, ethanol and water gave yields varying from 5.55 to 33.33%. The determination of total polyphenols, total flavonoids and condensed tannins gave contents varying between 0.23 ± 0.05 and 146.67 ± 4.25 mg EAG / g of dry extract, between 5.33 ± 0.62 and 112.11 ± 0.83 mg EQ / g of dry extract and between 23.33 ± 0.94 et 38.33 ± 0.47 mg EAT/g of dry extract respectively. In general, the hydroalcoholic extract and the ethyl acetate fraction are the richest in secondary metabolites, polyphenols, flavonoids and condensed tannins. These results create studies on the antioxidant activity of the extract and fractions to show the richness of this plant.

Keywords: *Piliostigma thonningii*, Total polyphenols, Flavonoids, Tannins.

1-Introduction

Les populations du monde et particulièrement celles de l'Afrique sont de plus en plus confrontées à la résurgence de certaines maladies telles que les maladies cardiovasculaires, le cancer et le diabète **[1].** Face à cette situation, de nombreux travaux sont réalisés en vue de trouver de nouvelles sources de biomolécules dans les plantes médicinales **[2,3]**. En effet, ces plantes servent de remèdes contre les maladies **[4,5]** et sont utilisées en thérapie par environ 80% de la population des pays en développement **[6].** Ainsi, les propriétés biologiques des extraits de plantes ont fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques **[7,8]**.

Piliostigma thonningii est une plante de la famille des Caesalpiniaceae utilisée dans la pharmacopée pour ses nombreuses propriétés biologiques. Ses feuilles fraîches sont utilisées dans le traitement des ulcères **[9]** et de la malaria **[10].** Elles possèdent des propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes **[11],** antifongiques **[12]** et antioxydantes **[13].** Les jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii*, contrairement aux jeunes feuilles déjà ouvertes, sont expressément utilisées par des tradipraticiens de Côte d'Ivoire pour la prise en charge de diverses pathologies. Les propriétés biologiques des plantes sont généralement attribuées à leurs teneurs en composés phénoliques,

particulièrement aux flavonoïdes et aux tanins **[14,15].** La détermination de ces teneurs dans les extraits de plantes apparaît donc comme un indicateur de leurs activités biologiques.

La présente étude visait à déterminer les teneurs en polyphénols totaux, en flavonoïdes et en tanins condensés d'extraits et de fractions de jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* acclimaté en Côte d'Ivoire. Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude réalisée sur les jeunes feuilles non ouvertes de cette plante.

2-Matériel et Méthodes

2-1-Matériel végétal

Les jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* ont été récoltées avant le lever du soleil en mai 2018 à Bouaké (6047'18.762" Nord et 5015'25.9992" Ouest) au centre de la Côte d'Ivoire et identifiées par monsieur Amani N'Guessan, botaniste à l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (INP-HB) de Yamoussoukro. Les feuilles ont été séchées à l'ombre à la température ambiante du laboratoire (26 à 30 °C) pendant 14 jours puis broyées. Les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis de 0,5 mm de maille et conservées dans des bocaux colorés à 4 °C, à l'abri de la lumière et de l'humidité jusqu'à leur utilisation ultérieure.

2-2-Méthodes

2-2-1-Procédure d'extraction et de fractionnement du matériel végétal

Le matériel végétal a été extrait dans un mélange éthanol/eau (70/30) selon la méthode décrite par **[16]**. Après extraction, une masse de 25 g de l'extrait hydroalcoolique a été dissoute dans 250 mL d'eau à 60 °C et fractionnée successivement avec 2 x 250 mL d'hexane, de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse résultante a été évaporée pour éliminer l'eau et séchée à l'étuve à 50 °C pendant 4 h. Le résidu résultant a été repris avec 2 x 250 mL d'éthanol. Le résidu non soluble dans l'alcool, qui constitue la fraction aqueuse, a été séché à l'étuve à 50 °C. Les différentes phases organiques obtenues ont été séparément séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après filtration et élimination des solvants sous pression réduite, les fractions à l'hexane (FHE), au dichlorométhane (FDM), à l'acétate d'éthyle (FAE), à l'éthanol (FET) obtenues ont été conservées pour une utilisation ultérieure. Le rendement (R) de l'extrait est déterminé par le ratio de la masse de l'extrait hydroalcoolique sec (m) par la masse de poudre utilisée (MT) : R (%) = m x 100 / MT. Les rendements des fractions sont déterminés selon la même formule.

2-2-2-Dosages des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux a été réalisé selon la méthode décrite par **[17]**. A un volume de 30 µL d'extrait ou de fraction ont été ajoutés 2,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu dilué au 1/10e. Le mélange obtenu a été maintenu pendant 2 min à l'obscurité à la température ambiante (27 ± 3 °C) puis 2 mL de solution de carbonate de sodium à 75 g/L y ont été ajoutés. La solution obtenue a été ensuite incubée à 50 °C pendant 15 min. La lecture de l'absorbance a été réalisée au spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 760 nm contre un blanc constitué de 5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu dilué au 1/10e et de 4 mL de la solution de carbonate de sodium à 75 g/L. L'acide gallique a été utilisé comme standard de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en polyphénols totaux exprimées en mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait (mg EAG/g d'extrait). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque échantillon.

Les teneurs en polyphénols totaux de l'extrait hydroalcoolique et des fractions ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage $Y = 1,129\ X + 0,0544$ avec $R^2 = 0,9967$ tracée en utilisant l'acide gallique comme standard

2-2-3-Dosages des flavonoïdes totaux

La teneur en flavonoïdes totaux a été déterminée selon la méthode décrite par **[18]**. Des volumes de 0,75 mL de solution de nitrite de sodium à 5% (m/v) et de 0,75 mL de solution de chlorure d'aluminium à 10% (m/v) ont été ajoutés à 2,5 mL de solution d'extrait ou de fraction à 1/500 (m/V). Après 5 min d'incubation, le mélange a été mis en contact avec 5 mL d'une solution de soude à 1 M. Le volume obtenu a été ajusté à 25 mL puis agité vigoureusement. L'absorbance a été mesurée à une

longueur d'onde de 510 nm contre un blanc constitué de 0,75 mL de solution de nitrate de sodium à 5% (m/v), de 0,75 mL de solution de chlorure d'aluminium à 10% (m/v) et de 5 mL de solution de soude à 1 M. La quercétine a été utilisée comme standard de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en flavonoïdes totaux exprimées en milligramme d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait (mg EQ/g d'extrait). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque échantillon.

Les teneurs en flavonoïdes de l'extrait hydroalcoolique et des fractions ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage Y= 0,6455X - 0,0079 avec R^2 = 0,9983 tracée en utilisant la quercétine comme standard.

2-2-4-Dosage des tanins condensés

La teneur en tanins condensés a été déterminée selon la méthode décrite par **[19]**. Une quantité de 50 mL de chaque fraction ou de l'extrait hydroalcoolique a été ajoutée à 1500 µL de la solution à 4% de vanilline dans le méthanol. Le mélange résultant est vigoureusement agité et un volume de 750 µL d'acide chlorhydrique concentré y a été additionné. Le mélange obtenu est laissé au repos pour réagir à température ambiante pendant 20 min. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 550 nm contre un blanc constitué de la solution à 4% de vanilline dans le méthanol. Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque échantillon. Une solution mère d'acide tanique a été utilisée comme standard de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en tanins condensés exprimés en milligramme équivalent d'acide tanique par gramme de la matière sèche (mg EAT/g de la matière sèche). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque échantillon.

Les teneurs en tanins condensés de l'extrait hydroalcoolique et des fractions ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage Y = 0,1165X + 0,00003 avec R^2 = 0,9996 tracée en utilisant la solution mère d'acide tanique comme standard.

3-Résultats ET Discussion

3-1-Rendements de l'extraction et des fractionnements

Les rendements de l'extrait hydroalcoolique et des différentes fractions sont présentés dans la **Figure 1**. Il ressort de cette figure que le rendement de l'extrait hydroalcoolique (EHA) des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* est de 36%. Par ailleurs, les rendements des fractions varient de 5,55% pour la fraction éthanolique (FET) à 33,33% pour la fraction à l'acétate d'éthyle (FAE). Les meilleurs rendements sont obtenus pour les fractions à l'acétate d'éthyle (FAE) et au dichlorométhane (FDM) avec des valeurs de 33,33 et 27,77% respectivement.

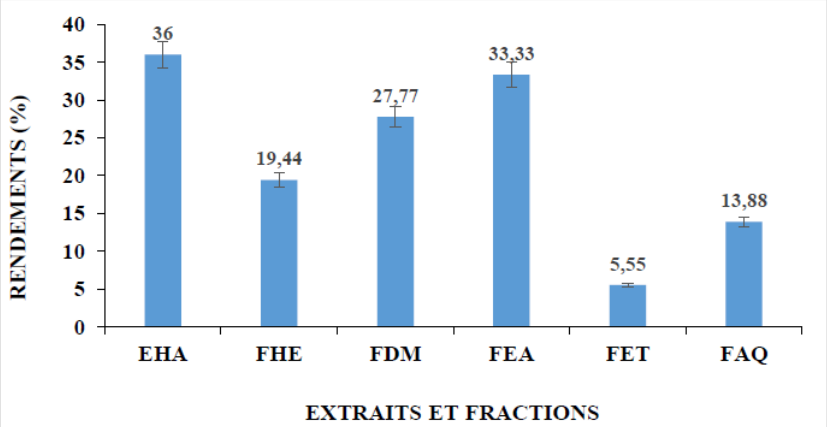


Figure 1 : Rendements de l'extrait hydroalcoolique et des fractions des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* de Côte d'Ivoire.

Les meilleurs rendements, obtenus pour les fractions à l'acétate d'éthyle (FAE) et au dichlorométhane (FDM) avec des valeurs de 33,33 et 27,77% respectivement, suggèrent une plus grande présence de métabolites secondaires moyennement polaires dans l'extrait hydroalcoolique des jeunes

feuilles non ouvertes de *Piliostigma thonningii*. Les fractions éthanolique (FET) et aqueuse (FAQ) ont les plus faibles rendements certainement dû à l'épuisement de l'extrait hydroalcoolique par les solvants précédents. Nos rendements des fractions au dichlorométhane, à l'éthanol et à l'eau sont supérieurs à ceux obtenus par **[12]** et qui sont de 0,30 ; 2,80 et 2,40% respectivement pour les extraits au dichlorométhane, à l'éthanol et à l'eau des feuilles de cette plante acclimatée au Togo.

Nos rendements des fractions à l'hexane, à l'acétate d'éthyle et à l'eau sont également supérieurs à ceux obtenus par **[9]** et qui sont respectivement de 4,5 ; 7,2 ; 8,4% pour la plante acclimatée au Nigéria. Toutefois, nos rendements en extraits aqueux et éthanolique sont inférieurs à ceux de **[20,21]** qui sont respectivement de 17,11 / 15,5% et 19,29 / 31,3% pour les plantes acclimatées au Bénin/Nigéria. Cette variabilité des rendements pourrait être due à la méthode d'extraction (directe ou successive), à la nature de la matière végétale (feuilles mature ou jeune, ouvertes ou non) ou à des facteurs intrinsèques tels que le climat et la nature du sol. En effet, les études réalisées par **[21]** sur les jeunes feuilles et les feuilles matures de *P. thonningii* acclimatée au Nigéria ont montré que les rendements des extraits éthanolique et aqueux obtenus avec les jeunes feuilles étaient plus élevés que ceux obtenus avec ces mêmes extraits pour les feuilles matures.

3-2-Teneurs en polyphénols totaux

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 2**. Les teneurs en polyphénols totaux varient entre 0,23 ± 0,04 et 146,67 ± 4,24 mg EAG/g d'extrait sec respectivement pour la fraction aqueuse et l'extrait hydroalcoolique. Les teneurs en polyphénols des fractions éthanolique, à l'hexane et au dichlorométhane sont faibles avec des valeurs respectives de 1,83 ± 0,12 ; 1,67 ± 0,04 et 1,17 ± 0,04 mg EAG/g d'extrait sec.

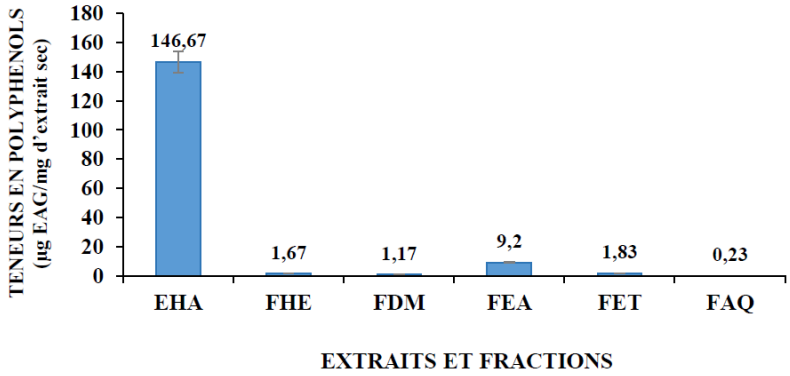


Figure 2 : Teneurs en polyphénols totaux de l'extrait hydroalcoolique et des fractions des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* de Côte d'Ivoire.

La teneur en polyphénols totaux de notre extrait hydroalcoolique issus des jeunes feuilles non ouvertes de *Piliostigma thonningii* (146,67 ± 4,24 mg EAG/g d'extrait sec) est supérieure à celle de **[13]** qui ont obtenu 3,12 ± 0,08 mg EAT/g d'extrait sec pour les feuilles matures de *P. thonningii* acclimaté au Sénégal. Ces résultats pourraient suggérer la plus grande richesse des jeunes feuilles non encore ouvertes en polyphénols totaux. Au niveau des fractions, la teneur la plus élevée est obtenue avec l'acétate d'éthyle (9,20 ± 0,32 mg EAG/g d'extrait sec) suivie des fractions éthanolique (obtenue après une extraction avec des solvants de polarité croissante) et hexanique qui ont respectivement des valeurs de 1,83 ± 0,12 et 1,67 ± 0,04 mg EAG/g d'extrait sec. Le fractionnement a donc permis une répartition des polyphénols totaux dans toutes les fractions en concentrant le plus grand nombre dans la fraction à l'acétate d'éthyle, moyennement polaire. Ces polyphénols pourraient être donc majoritairement sous une forme de génines libres **[22].**

3-3-Teneurs en flavonoïdes totaux

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 3**. Les teneurs en flavonoïdes varient entre 5,33 ± 0,62 et 112,11 ± 0,83 mg EQ/g d'extrait sec respectivement pour les fractions au dichlorométhane et à l'acétate d'éthyle. La teneur de la fraction à l'acétate d'éthyle est plus élevée que celle de l'extrait

hydroalcoolique (68,33 ± 0,94 mg EQ/mg d'extrait sec) alors que les fractions éthanolique et aqueuse ont des teneurs respectives de 22,00 ± 1,08 et 16,67 ± 0,94 mg EQ/g d'extrait sec.

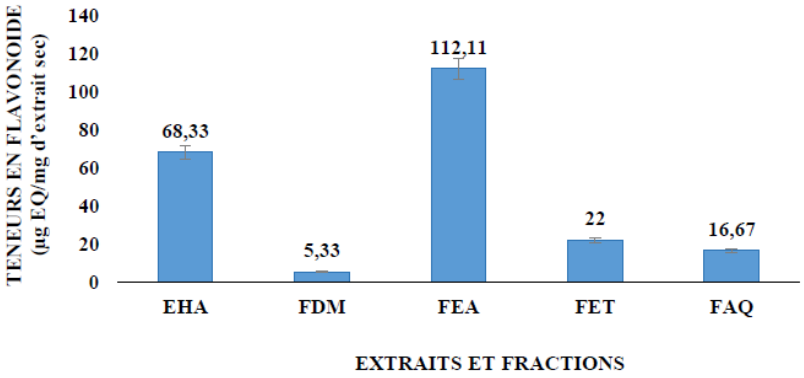


Figure 3 : Teneurs en flavonoïdes de l'extrait hydroalcoolique et des fractions des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* de Côte d'Ivoire.

La teneur en flavonoïdes de l'extrait hydroalcoolique des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* (68,33 ± 0,94 mg EQ/g d'extrait sec) est 34 fois supérieure à la teneur (2,17 ± 0,13 mg EQ/g d'extrait sec) dans les feuilles matures de *P. thonningii* obtenue par **[23]** au Burkina Faso. Les résultats des teneurs en flavonoïdes dans les fractions montrent qu'elles dépendent de la maturité des feuilles et de leurs stades d'évolution (feuilles ouvertes ou non), mais également de la polarité des solvants utilisés comme rapportés par **[24]**. Ces flavonoïdes pourraient être donc majoritairement sous une forme de génines libres **[22]**.

3-4-Teneurs en tanins condensés

Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 4**. Les teneurs en tanins condensés varient entre 23,33 ± 0,94 et 38,33 ± 0,47 mg EAT/g d'extrait sec respectivement pour la fraction éthanolique et l'extrait hydroalcoolique. La teneur la plus élevée au niveau des fractions est celle de la fraction à l'acétate d'éthyle avec 36,67 ± 0,47 mg EAT/g d'extrait sec, suivie des fractions au dichlorométhane et à l'hexane qui ont respectivement des teneurs de 27,67 ± 1,24 et 24,67 ± 1,24 mg EAT/g d'extrait sec.

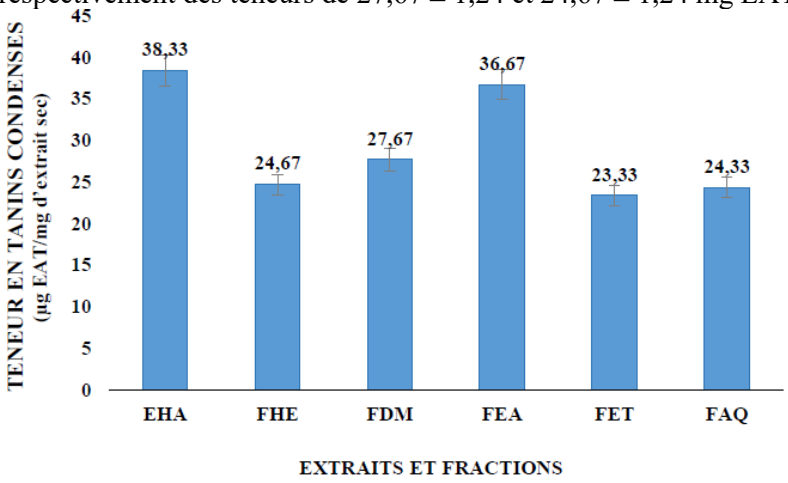


Figure 4 : Teneurs en tanins condensés de l'extrait hydroalcoolique et des fractions des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* de Côte d'Ivoire.

La teneur en tanins condensés de l'extrait hydroalcoolique des jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* (38,33 ± 0,47 mg EAT/g d'extrait sec) est largement supérieure à la teneur (12,62 ± 0,02 mg EAT/g d'extrait sec) obtenue par **[22]** dans les feuilles matures de *P. thonningii* acclimaté du Burkina Faso. Ces résultats montrent que les tanins sont concentrés dans les jeunes feuilles non encore ouvertes. La teneur en tanins des fractions est plus élevée dans les solvants non polaires laissant suggérer des tanins libres.

4-conclusion

L'étude réalisée sur les jeunes feuilles non encore ouvertes de *Piliostigma thonningii* a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs familles de métabolites secondaires. La fraction à l'acétate d'éthyle est la plus riche des fractions avec un rendement en métabolites secondaires de 33,33%. Les polyphénols totaux, les flavonoïdes et les tanins condensés sont plus abondants dans la fraction à l'acétate d'éthyle issue de l'extrait hydroalcoolique. Cette étude montre que les jeunes feuilles non encore ouvertes sont plus intéressantes que les feuilles matures ou les jeunes feuilles ouvertes.

5-references

[1]. Aseervatham GS, Sivasudha T, Jeyadevi R, Arul AD. 2013. Environmental factors and unhealthy lifestyle influence oxidative stress in humans-an overview. *Environ Sci Pollut Res.*, **20**(7): 4356-4369. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1748-0

[2]. Soro Y, Kassi ABB, Bamba F, Siaka S, Touré SA, Coustard J-M. 2012. Flavonoids and gallic acid from leaves of *Santaloides afzelii* (Connaraceae). *Rasayan Journal of Chemistry*, **5**(3): 332-337.

[3]. Liu Z, Mo K, Fei S, Zu Y, Yang L. 2017. Efficient approach for the extraction of proanthocyanidins from *Cinnamomum longepaniculatum* leaves using ultrasonic irradiation and an evaluation of their inhibition activity on digestive enzymes and antioxidant activity in vitro. *Journal of Separation Science*, **40**(15): 3100-3113. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201700342

[4]. Goly C, Soro Y, Kassi B, Dadié A, Soro S, Djé M. 2015. Antifungal activities of the essential oil extracted from the tea of savanna (*Lippia multiflora*) in Côte d'Ivoire. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **9**(1): 24-34. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.3

[5]. Coulibaly O, Ira B, Soro Y, Dosso M, Touré A, Yapo-Crezoit C. 2019. Activités antifongiques des fractions de l'extrait hydroalcoolique de *Hugonia platysepala* sur les germes responsables de cryptococcoses opportunistes du VIH/SIDA. *Phytothérapie*, 1-7. DOI: http://dx.doi.org/10.3166/phyto-2019-0218

[6]. OMS. 2003. Médicaments essentiels et politiques pharmaceutiques : donner un soutien aux pays pour réduire le manque d'accès aux médicaments. Rapport annuel 2002, Genève, 20 p.

[7]. Golly KJ, Siaka S, Soro Y, Guessennd N, Dosso M, Djaman AJ. 2015. Phytochemical Study and Antimicrobial Activity of Bark Extracts of *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (Bombacaceae) from Côte d'Ivoire on Antibiotic Resistant *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. *British Microbiology Research Journal*, **9**(1): 1-7.

[8]. Coulibaly O, Yapo-crezoit C, Ira B, Toure A, Soro Y. 2020. Evaluation de l'activité antifongique des extraits totaux de *Hugonia platysepala* sur les pathogènes responsables de cryptococcoses chez les sujets infectés par le VIH. *J. Appl. Biosci.*, **146**: 15046-15054. DOI: https://doi.org/10.35759/JABs.v146.7

[9]. Ukwuani AN, Ihebunna O, Samuel RM and Peni IJ. 2012. Acute Oral Toxicity and Antiulcer Activity of *Piliostigma thonningii* Leaf Fraction in Albino rats. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.*, **2**(1): 41- 45

[10]. Madara AA, Ajayi JA, Salawu OA, Tijani AY. 2010. Anti-malarial activity of ethanolic leaf extract of *Piliostigma thonningii* Schum. (Caesalpiniacea) in mice infected with Plasmodium berghei berghei. *African Journal of Biotechnology*, **9**(23): 3475-3480. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/njpar.v31i2.69476

[11]. Pousset JL. 2006. Politiques nationales : place des médicaments traditionnels en Afrique. *Méd. Trop*., **66**: 606-609.

[12]. Agban A, Gbogbo KA, Hoekou YP, Atchou K, Tchacondo T, Batawila K, De Souza C, Gbeassor M. 2013. Évaluation de l'activité antifongique des extraits de *Cassia alata* L. et de *Piliostigma thonningii* (Schumach.) Milne Redh. (Fabaceae) sur *Candida albicans. Int. J. Biol. Chem. Sci*., **7**(3): 1041-1047. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v7i3.12

[13]. Dieng SIM, Fall AD, Diatta-Badji K, Sarr A, Sene M, Sene M, Mbaye A, Diatta W, Bassene E. 2017. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits hydro-éthanoliques des feuilles et écorces de *Piliostigma thonningii* Schumach. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **11**(2): 768-776. DOI: https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v11i2.19

[14]. Santos-Sanchez NF, Flores-Parra A, Valadez-Blanco R, Fernandez-Rojas B, Martinez-Vasquez JB, Salas-Coronado R. 2014. Polyphenolic content, free radical scavenging activity and isolation of Tiliroside from *Heliocarpus terebinthinaceus* (Tiliaceae) Seeds. *Journal of Biological Sciences*, **14**(5): 376-380. DOI: http://dx.doi.org/10.3923/jbs.2014.376.380

[15]. Pavun L, Uskoković-Marković S, Jelikić-Stankov M, Đikanović D, Đurđević P. 2018. Determination of Flavonoids and Total Polyphenol Contents in Commercial Apple Juices. *Czech J. Food Sci.*, **36**(3): 233–238. DOI: https://doi.org/10.17221/211/2017-CJFS

[16]. Kassi ABB, Soro Y, Fanté B, Golly KJ, Sorho S, Touré AS, Coustard J-M. 2014. Isolation and identification of bioactive compounds from kernel seed cake of the mango (*Mangifera indica* Lam). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **8**(4): 1885-1895. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v8i4.48

[17]. Wood JE, Senthilmohana ST, Peskinb AV. 2002. Antioxidant activity of procyanidin-containing plant extracts at different pHs. *Food Chemistry*, **77**(2): 155–161.
[18]. Marinova D, Ribarova F, Atanassova M. 2005. Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **40**(3): 255-260.
[19]. Julkunen-Titto R. 1985. Phenolic constituents in the leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of Certain Phenolics. *J. Agric. Food Chem.*, **33**: 213-217. DOI: https://doi.org/10.1021/jf00062a013
[20]. Ahomadegbe MA, Ladekan EY, Togbenou N, Assogba F, Agbonon A, Gbenou J. 2018. Phytochemical and toxicity studies of the leaves of *Mangifera indica*, *Cajanus Cajan* and of *Piliostigma thonningii*, acclimated in Benin, used against diarrheal disease. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, **7**(2): 2971-2978.
[21]. Ibrahim IL, Musah M, Dagaci MZ, Mohammed SH, Baba HF, Umar MT, Usman RL. 2019. Phytochemical screening, mineral determination and antimicrobial screening of the leaves extracts of *Piliostigma thonningii* (matured and young) leaves. *African Journal of Agriculture and Food Science*, **2**(1): 15-27.
[22]. Muyonga JH, Andabati B, Ssepuuya G. 2014. Effect of heat processing on selected grain amaranth physicochemical properties. *Food Science & Nutrition*, **2**(1): 9-16. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.75.
[23]. Hamia C, Guergab A, Rennane NE, Birache M, Haddad M, Saidi M, Yousfi M. 2014. Influence des solvants sur le contenu en composés phénoliques et l'activité antioxydante des extraits du *Rhanterium adpressium*. *Annales des Sciences et Technologie*, **6**(1) : 33-39.

Synthesis and complexation of unstable N-H iminofuran derivatives

Amavi Kpoezoun[a,b], Jean-Claude Guillemin[a] and Gnon Baba[b]

[a] *Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, F-35000 Rennes, France*

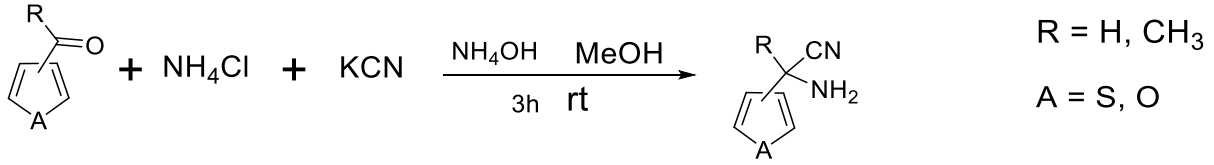
[b] *Université de Lomé ; Faculté Des Sciences ; Département de chimie ; Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles ; 01 BP 1515 – Lomé Togo*

Abstract
N-H imines are compounds that are often very kinetically unstable but which play a decisive role in organic chemistry when generated in situ in Mannich or Strecker reactions or, in the form of iminium, in Diels-Alder cyclizations.1 It is interesting to isolate such species and to characterize them by spectroscopy. In particular, this made it possible in particular to detect five of them in interstellar clouds.2 They thus constitute one of the main heteroatomic groups of this medium, yet far behind the nitriles.
We herein report a preparation of N-H iminofurans in the aim to have a better knowledge of such compounds, to study the formation of complexed derivatives and the chemistry of the both forms. Imines are synthesized in a two-step sequence starting from the carbonyl derivative involved in a Strecker reaction and followed by a dehydrocyanation (Scheme 1).3 Attempts to form complexes by addition of triethylborane failed but the addition of superhydride ($LiEt_3BH$) on the corresponding carbonitrile was successful (Scheme 2).4 All synthesized products are characterized by 1H and 13C NMR spectroscopy, infrared spectroscopy and mass spectrometry. The extension of this work to thiophene and pyrrole derivatives is currently in progress.
Key words : Iminofuran, Strecker reaction, complexation, dehydrocyanation

General Information
NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 MHz spectrometer. Spectra were recorded in deuterochloroform referenced to $CHCl_3$ (^1H, 7.26 ppm) or $CDCl_3$ (^{13}C, 77.16 ppm). Chemical shifts (δ) are reported in ppm and coupling constants (J) are reported in Hertz. The following abbreviations are used to describe multiplicity: s-singlet, d-doublet, q-quadruplet, m-multiplet, and br-broad.

General procedure for the synthesis of α-aminonitrile[1]

Modified procedure
In a 100 mL three necked flask under nitrogen were added at room temperature NH_4Cl (6 g, 0.112 mol), methanol (20 mL), 30% NH_4OH (20 mL) and KCN (4 g , 0.062 mol).The corresponding ketone or aldehyde (0.20 mol) was added dropwise by syringe within 5 min with vigorous stirring. The mixture was stirred at room temperature for 3 hours and the organic product was then extracted with dichloromethane (3 X 30 mL) and dried over $MgSO_4$. After the removal of $MgSO_4$ by filtration, the solvent was evaporated under reduced to give the α-aminonitrile with a good yield.



Scheme 1: Strecker reaction

2-amino-2-(furan-2-yl)acetonitrile

2.30 g of 2-amino-2-(furan-2-yl)acetonitrile was obtained in 91 % yield from 2 g of 2-furaldehyde. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.45 (dd, ^{3}J = 1.9 , 0.9 Hz , 1H) ; 6.48 (d, ^{3}J = 3.3 Hz, 1H) ; 6.40 (dd, ^{3}J = 3.3, 1.9 Hz, 1H) ; 4.97 (s, 1H) ; 2.04 (s, 2H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 148.61, 143.58, 118.83, 110.72, 110.60, 110.39, 108.07, 41.61. Infrared (film) (ν, cm^{-1}) 3381.52 (m, νNH), 2926.42 (s), 2179.58 (s, CN), 1619.45 (m), 1502.76 (s), 1240.19 (s,C-O), 1146.84 (s), 1024.31 (s), 750.08 (s) , 598.38 (s). HRMS m/z $[M+H]^+$ calculated for $C_6H_7N_2O$: 123.0553, found : 123.0555.

2-amino-2-(furan-3-yl)acetonitrile

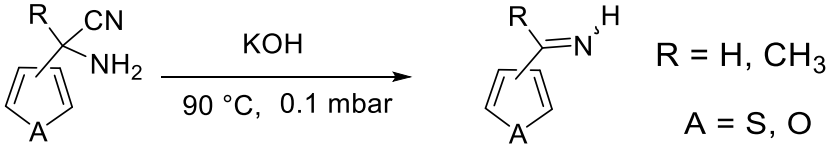
2.35 g of 2-amino-2-(furan-3-yl)acetonitrile was obtained in 93 % yield from 2 g of 3-furaldehyde. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 7.58 (d, ^{3}J = 1,3 Hz, 1H) ; 7.44 (t, ^{3}J = 1.7 Hz, 1H) ; 6.51 (d, ^{3}J = 1.0 Hz, 1H) ; 4.81 (s, 1H) ; 1.95 (s, 2H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 144.26, 140.19, 122.41, 120.60, 108.63, 39.7. Infrared (film) (ν, cm^{-1}) 3381.52 (s, νNH), 2237.93 (m, CN), 1613.61 (s).1507.45 (s, C-O), 1164.34 (s), 1024.31 (s), 738.41 (s), 604.21 (s). HRMS m/z $[M+H]^+$ calculated for $C_6H_7N_2O$: 123.0553, found : 123.0554.

2-amino-2-(furan-2-yl)propanenitrile

The general procedure was used with some modifications. 2.20 g of 2-amino-2-(furan-3-yl)propanenitrile was obtained in 89% yield from 2 g (0.18 mol) of 2-acethylfuran, KCN (10 g, 0.15 mol), NH_4Cl (14 g, 0.26 mol), NH_4OH (50 mL) and methanol (50 mL) during 18 hours. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.42 (dd, ^{3}J = 1.8, 0.9 Hz, 1H) ; 6.40 (dd, ^{3}J = 3.3, 0.9 Hz, 1H) ; 6.36 (dd, ^{3}J = 3.3, 1.9 Hz, 1H) ; 2.21 (s, 2H) ; 1.83 (s, 3H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 152.45, 143.17, 121.97, 110.54, 106.29, 48.60, 27.14. Infrared (film) (ν, cm^{-1}) 3369,85 (m, νNH), 2990.60 (s), 2220.42 (s, CN), 1631.12 (m), 1473.58 (m), 1152.67 (s), 1012.64 (s), 884.28 (s) ; 744,25 (s), 779.25 (s), 597.36 (s). HRMS m/z $[M+H]^+$ calculated for $C_7H_9N_2O$: 137.0709, found : 137,0709.

General procedure for the synthesis of imines[2]

After checking the vacuum (0.1mbar) with a gauge, the α-aminonitrile (3.28 mmol) was vaporized in a reactor filled to half-section with powdered KOH and heated to 90 °C, connected to a vacuum line consisting of a solvent inlet and a nitrogen gas inlet and a cold finger at the base of which a collector (NMR tube) was fitted, and the cold finger was cooled by liquid nitrogen. After complete vaporization of the α-aminonitrile, the vacuum line was returned to atmospheric pressure by introducing nitrogen gas into the installation. The liquid nitrogen in the cold finger was expelled with compressed air. The imine formed and the solvent flowed rapidly as soon as they melted into the liquid nitrogen cooled manifold. The collector was then recovered for low temperature ^{1}H and ^{13}C NMR analysis.



Scheme 1 : Synthesis of iminofuran derivatives

2-imionofuran

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 9.81 (d, ^{3}J = 24.8 Hz, NH, 1H) ; 8.15 (d, ^{3}J = 24.8 Hz, 1H) ; 7.55 (d, ^{3}J = 12.1 Hz, 1H) ; 6.69 (d, ^{3}J = 3.7 Hz, 1H) ; 6.55 – 6.44 (m, 1H). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{cis} 9.71 (d, ^{3}J = 16.9 Hz, NH, 1H) ; 8.47 (d, ^{3}J = 17.0 Hz, 1H) ; 7.55 (d, ^{3}J = 12.1 Hz, 1H) ; 6.85 (d, ^{3}J = 5.4 Hz, 1H) ; 6.55 – 6.44 (m, 1H). ^{13}C NMR (400 Hz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 158.32, 149.39, 145.64, 112.34, 112.11. ^{13}C NMR (400 Hz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{cis} 156.95, 151.77, 142.75, 114.69, 109.76.

3-imionofuran

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{cis} 9.61 (d, ^{3}J = 16.5 Hz, NH, 1H) ; 8.54 (d, ^{3}J = 16.5 Hz, 1H) ; 7.67 (s, 1H) ; 7.35 – 7.32 (m, 1H) ; 6.77 (d, ^{3}J = 2.1 Hz, 1H). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 9.49 (d, ^{3}J = 25.2 Hz, NH, 1H) ; 8.21 (d, ^{3}J = 25.3 Hz, 1H) ; 7.63 (s, 1H) ; 7.35 – 7.32 (m, 1H) ; 6.55 (d, ^{3}J = 2.0 Hz, 1H). ^{13}C NMR (400 Hz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{cis} 162.29, 147.14, 144.50, 126.28, 106.65. ^{13}C NMR (400 Hz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 161.13, 145.39, 144.16, 124.98, 105.44.

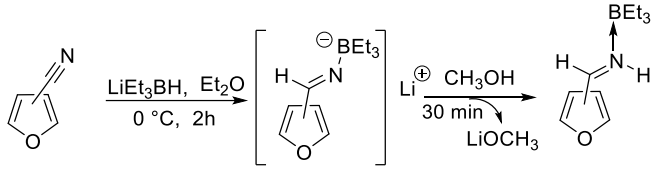
2-methyliminofuran

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 9.55 (s, NH, 1H) ; 7.46 (s, 1H) ; 6.62 (s, 1H) ; 6.43 (s, 1H) ; 2.27 (s, 3H). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{cis} 9.06 (s, NH, 1H) ; 7.28 (s, 1H) ; 6.80 (s, 1H) ;

6.43 (s, 1H) ; 2.27 (s, 3H). ^{13}C NMR (400 Hz, $CDCl_3$, 223,15 K) δ_{trans} 165.30, 152.22, 142.71, 114.16, 109.75, 25.79 ; δ_{cis} 164.29, 149.86, 145.14, 112.31, 111.89, 22.61.

General procedure for the synthesis of furanimine-triethylborane complexes[3]

To a solution of furan carbonitril (4.85mmol) in diethyl ether (10 ml) lithium triethylborohydride (1M in THF; 4.85 mL, 4.85 mmol) was added at 0 ˚C and the solution was stirred for 2 hours at 0 ˚C. Methanol (155 mg, 4.85 mmol) was added to the reaction mixture and strirred for 30 minutes. Next, the solvent was evaporated under reduced pressure by the vane pump and the residue was dissolved in dry pentane (5 mL) and filtered through a kramer filter. The filtrate was cooled to – 80 °C using an ethanol-nitrogen liquid bath. Removal of the liquid using a vane pump gave furanimine-triethylborane complexes with a good yield which are single E isomers, stable at room temperature.



Scheme 3 : Preparation of iminofuran -Triethylborane Complexes

***(E)*-furan-2-ylmethanimine triethylborane complexe**

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.11 (d, ^{3}J = 20.1 Hz, NH, 1H) ; 7.85 (d, ^{3}J = 21.4 Hz, 1H) ; 7.72 (d, ^{3}J = 2.4 Hz, 1H) ; 7.07 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H) ; 6.67 (dd, ^{3}J = 3.6, 1.8 Hz, 1H) ; 0.74 (t, ^{3}J = 7.7 Hz, 9H) ; 0.31 (q, ^{3}J = 7.7 Hz, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 149.86, 148.04, 146.59, 120.27, 113.36, 9.55. ^{11}B NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ -2.43. Infrared (film) (ν, cm^{-1}) 3399.03 (m, νNH), 2900.79 (s, CH_3, CH_2) ; 1646.31 (s, CN) ; 1466.52 (m, C=C) ; 1292.71 (m, C-O) ; 1211.02 (m, C-C) ; 1018.48 (s, C-B) ; 882.18 ; 759.59.

***(E)*-furan-3-ylmethanimine triethylborane complexe**

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.80 (d, ^3J = 20.7 Hz, NH, 1H) ; 8.05 (s, 1H) ; 8.00 (d, ^3J = 3.4 Hz, 1H) ; 7.60 (d, ^3J = 2.2 Hz, 1H) ; 6.74 (d, ^3J = 2.6 Hz, 1H) ; 0.74 (t, ^3J = 7.7 Hz, 9H) ; 0.30 (q, ^3J = 7.7 Hz, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 155.76, 148.59, 145.97, 121.05, 105.33, 9.59. ^{11}B NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ -2.40. Infrared (film) (ν, cm^{-1}) 3450.00 (m, NH) ; 2961.43 (m, CH_3, CH_2) ; 1648.62 (m, CN) ; 1450.00 (m, C=C) ; 1257.70 (s, C-O) ; 1012.64 (s, C-B) ; 796.76.

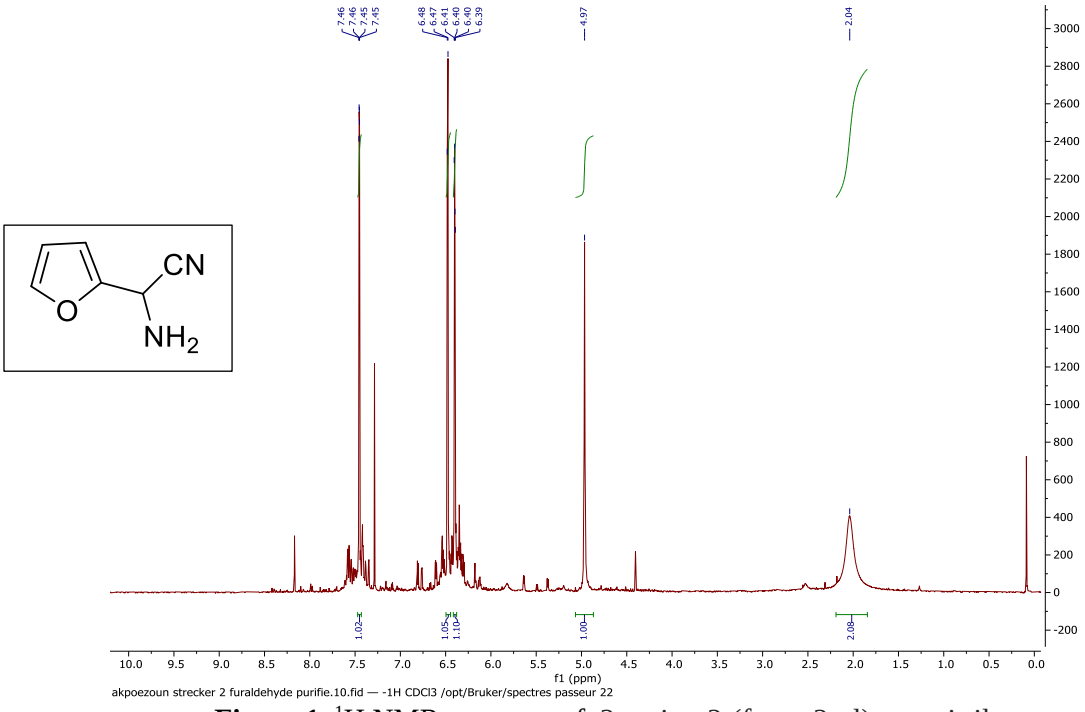


Figure 1. ^{1}H NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)acetonitrile

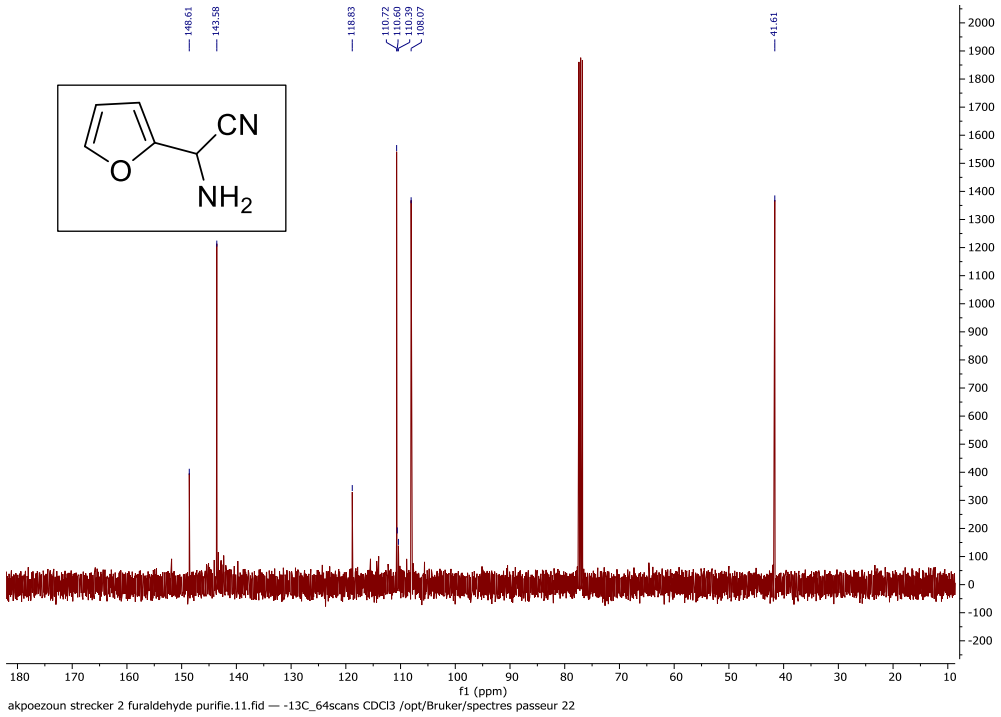


Figure 2 . ^{13}C NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)acetonitrile

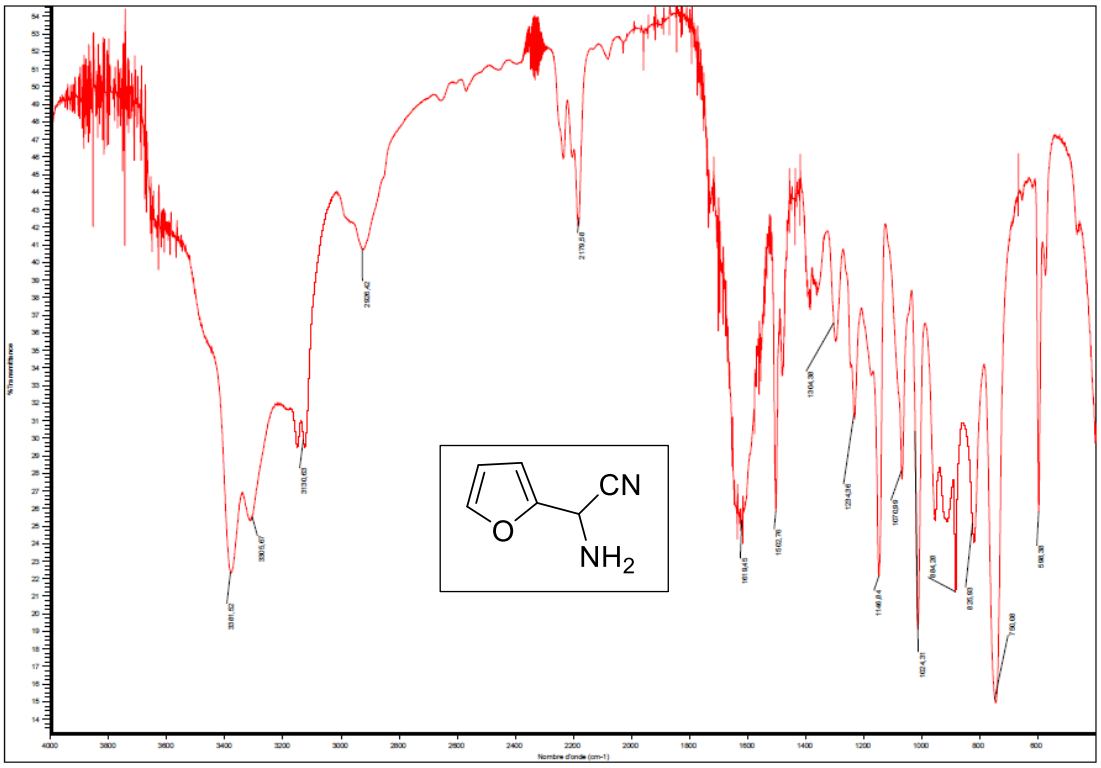


Figure 3. Infrared (film) spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)acetonitrile

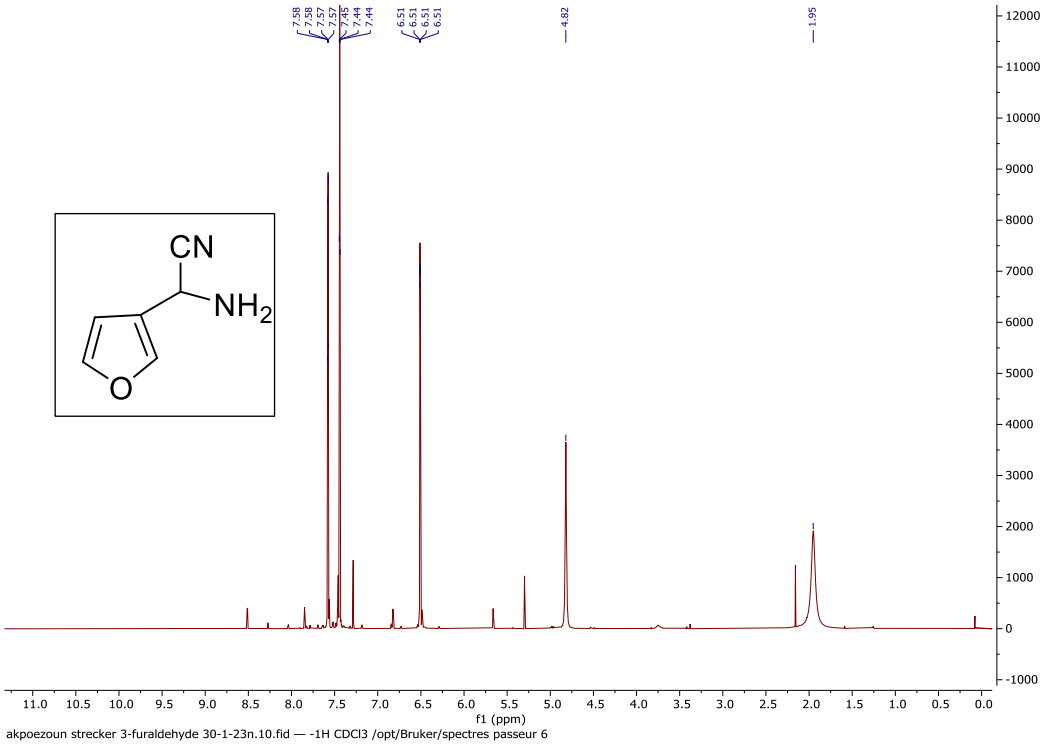


Figure 4. ^{1}H NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-3-yl)acetonitrile

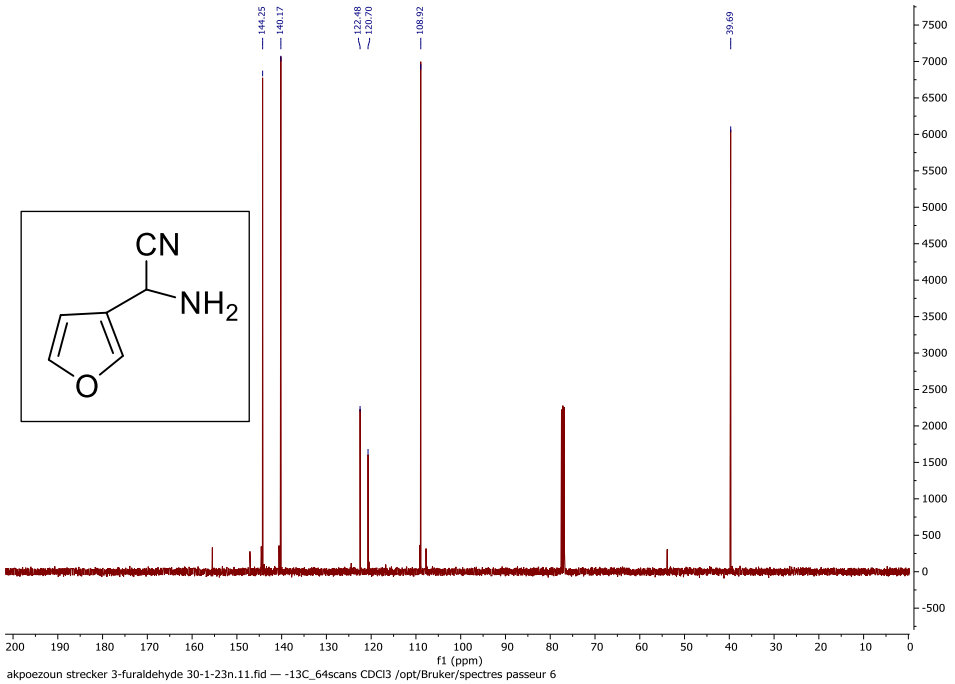


Figure 5 . ^{13}C NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-3-yl)acetonitrile

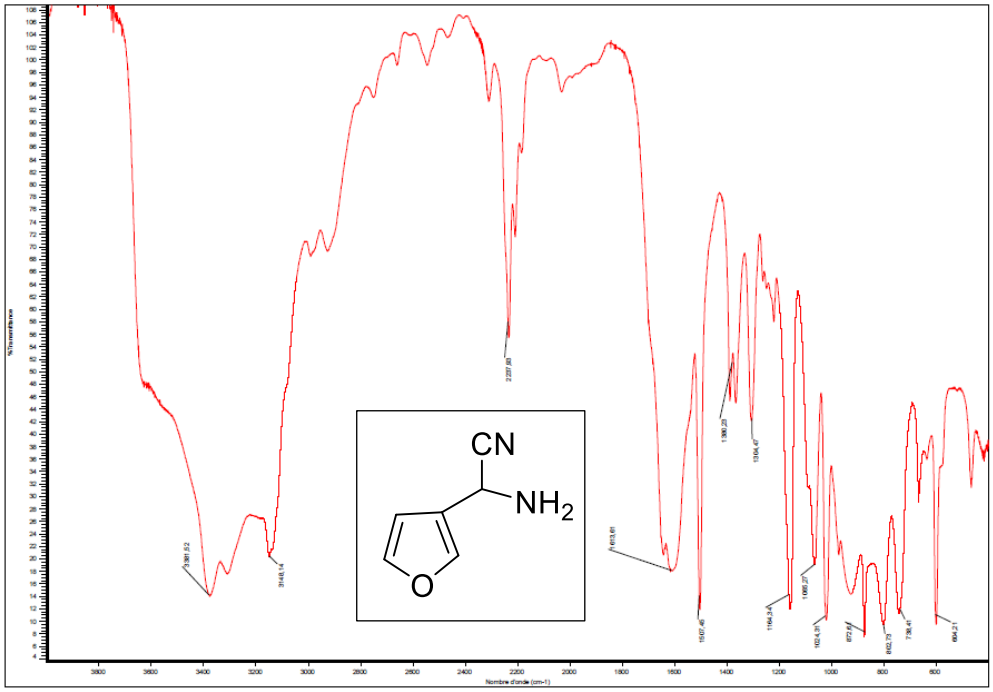


Figure 6. Infrared (film) spectrum of 2-amino-2-(furan-3-yl)acetonitrile

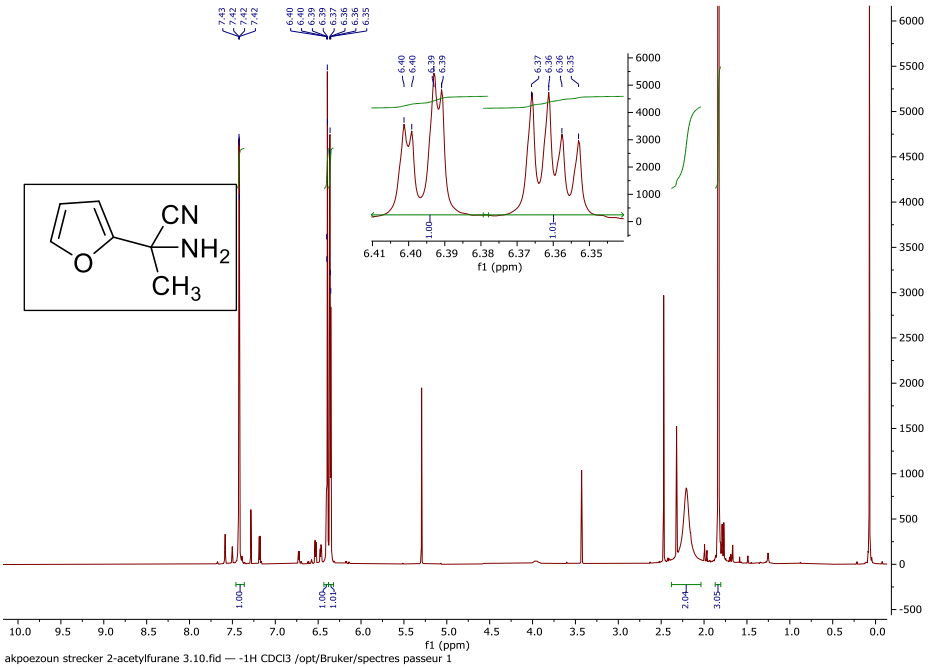


Figure 7. ^{1}H NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)propanenitrile

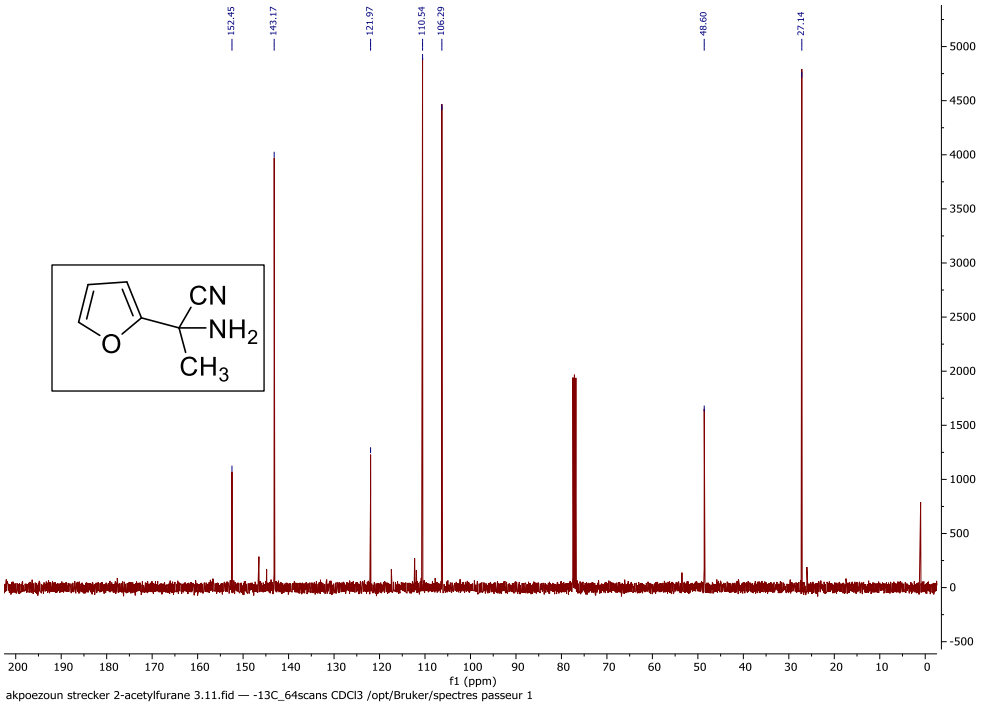


Figure 8. ^{13}C NMR spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)propanenitrile

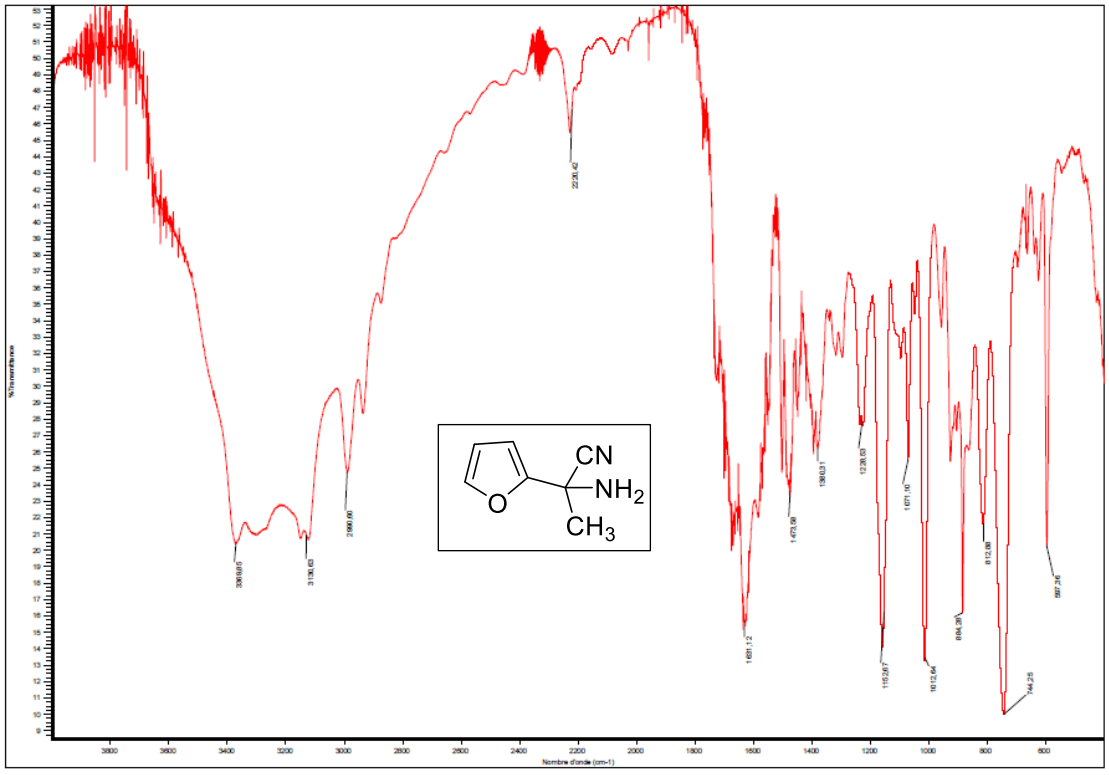


Figure 9. Infrared (film) spectrum of 2-amino-2-(furan-2-yl)propanenitrile

References

1 S. L. Deng and D. Z. Liu, Synthesis, **2001**, 2445–2449.
2 J.-C. Guillemin, W. Nasraoui, H. Gazzeh *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 5647-5650.
4 P. V. Ramachandran, D. Biswas, *Organic Letters* **2007**, *9(16),* 3025-3027.

Etude botanique et activité antioxydante de *Sarcocephalus latifolius*, une plante utilisée dans le traitement traditionnel des affections hépatiques au Mali

DOUMBIA Sékou[1], HAIDARA Mahamane[1], DIARRA Mamadou L[1], DEMBELE Daouda L[1], DENOU Adama[1], FOFIE N'guessan BY[3], SANOGO Rokia[1,2]

[1]*Université des Sciences des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Faculté de Pharmacie, BP 1805 Mali*
[2]*Département Médecine Traditionnelle, Bamako, BP 1746 Mali*
[3]*Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 01 BP V 34, 01 Abidjan*
***Email auteur correspondant** : s2doumbia@yahoo.fr*

Résumé
Les affections hépatiques constituent un réel problème de santé au Mali. De nombreuses plantes dont *Sarcocephalus latifolius* est utilisée dans le traitement des affections hépatiques. L'objectif était d'identifier les éléments microscopiques de la poudre des rameaux feuillés, des écorces de tronc et de racine de cette plante, de doser les tanins et d'évaluer l'activité antioxydante de leur extrait. La poudre fine des échantillons ont été montée en lame et lamelle puis observer au microscope. Les tanins ont été dosés par des méthodes colorimétriques en utilisant le chlorure ferrique et la vanilline. L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode de réduction du radical ABTS et la méthode FRAP. Les fragments d'épiderme avec ou sans stomates, des poils tecteurs unicellulaires, du xylème ont été les éléments microscopiques majeurs de la poudre des échantillons. Les extraits de feuilles ont été les plus riches en tanins condensés avec 75,4±1,04 mg/g. L'infusé d'écorces de tronc a montré la meilleure activité antioxydante avec une CE_{50} de 32,07±1,28 et 347±2,78 µg/mL respectivement dans le test ABTS et le test FRAP. L'activité antioxydante est en faveur d'une activité antiinflammatoire et hépatoprotectrice. En perspective, il s'agira d'évaluer les activités antiinflammatoires et hépatoprotectrice des extraits.
Mots clés : *Sarcocephalus latifolius*, Activité antioxydante, Affections hépatiques, Mali

Botanical study and antioxidant activity of *Sarcocephalus latifolius*, a plant used in the traditional treatment of liver disease in Mali

Abstract
Liver disease is a real health problem in Mali. Many plants including Sarcocephalus latifolius are used in the treatment of liver ailments. The objective was to identify the microscopic elements of the powder of the leafy twigs, stem and root barks of this plant, to measure the tannins and to evaluate the antioxidant activity of their extract. The fine powder of the samples was mounted in slides and coverslips and then observed under a microscope. Tannins were determined by colorimetric methods using ferric chloride and vanillin. The antioxidant activity was evaluated using the ABTS radical reduction and FRAP method. The fragments of epidermis with or without stomata, unicellular covering hairs, xylem were the major microscopic elements of the powder of the samples. The leaf extracts were the richest in condensed tannins with 75.4±1.04 mg/g. The infused of stem bark showed the best antioxidant activity with an EC50 of 32.07±1.28 and 347±2.78 µg/mL respectively in the ABTS test and the FRAP test. The antioxidant activity is in favor of an anti-inflammatory and hepatoprotective activity. In perspective, it will be a question of evaluating the anti-inflammatory and hepatoprotective activities of the extracts.
Keywords: *Sarcocephalus latifolius*, Antioxidant activity, Liver disease, Mali

Introduction
Les affections hépatiques sont des maladies se caractérisant par une lésion du foie, l'empêchant de fonctionner normalement. Elles constituent aujourd'hui un réel problème de santé publique au Mali et dans le monde.
L'OMS estime que l'hépatite B a provoqué 820000 décès et 296 millions de personnes vivaient avec le virus de l'hépatite B sous forme chronique (VHB) en 2019 (1). Au cours de la même année, 290000 décès étaient dus à l'hépatite C et 58 millions d'individus étaient des porteurs chroniques du virus de l'hépatite C (VHC) (2). En 2020, la région africaine représentait plus de 26 % de la charge mondiale de morbidité due aux hépatites B et C, avec 125000 décès associés (3). Selon le Scorecard hépatites de l'OMS 2019, le taux de prévalence du VHB au Mali était estimé à 8,5 % dans la population générale, ce taux était de 3,1 % pour le VHC (4).
Au Mali comme dans beaucoup d'autre pays au monde, les antirétroviraux constituent la base de la prise en charge des affections hépatiques (4). A ces médicament, s'ajoutent d'autres comme les

interférons, les hépatoprotecteurs, les cholérétiques et cholagogues. Outre leurs prix excessivement élevés, ces médicaments ont également montré leur limite dans la prise en charge des affections hépatiques et particulièrement des hépatites.
Dans ce contexte, le recours aux plantes médicinales constitue une importante voie alternative à explorer.
Au Mali, un grand nombre de personnes avec les affections hépatiques font recours aux ressources de la médecine traditionnelle. Il ressort d'une enquête menée au service d'hépato-gastro-entérologie de l'hôpital Gabriel Touré, que 62,3 % des patients avec les affections hépatiques utilisent les plantes médicinales dans la prise en charge de leurs maladies (5).
Une revue bibliographique a permis de sélectionner les plantes traditionnellement utilisées dans la prise en charge des affections hépatiques dont *S. latifolius* (6). Les premières études menées sur cette plante mis en évidence la présence des tanins (7).
Ainsi, l'objectif de cette étude était d'identifier les éléments microscopiques de la poudre des feuilles, des écorces de tronc et de racine de cette plante, de doser les tanins et d'évaluer l'activité antioxydante de leur extrait.

Matériel et méthodes

Matériel végétal

Il a été constitué des feuilles et des écorces de tronc et de racine de *S. latifolius*. Les échantillons ont été récoltés à kati (15 km de Bamako) et identifiés par le service ethnobotanique et matières premières du Département Médecine Traditionnelle (DMT). Un spécimen est disponible à l'herbier du DMT sous le numéro 1956/DMT. Les échantillons ont été séchés à l'ombre dans une salle bien aérée et ventilée pendant trois semaines avant d'être pulvérisés.

Etude botanique

Une ou deux gouttes de potasse alcoolique à 5 % ont été déposées sur lame porte-objet puis mélangées à de la poudre fine d'échantillon en petite quantité. L'ensemble a été ensuite recouvert de lamelle. L'examen microscopique a été effectué d'abord au faible grossissement (objectif x10 pour la mise au point) puis au fort grossissement (objectif x40). Les éléments caractéristiques ont été photographiés à l'aide d'une tablette incorporée au microscope de même marque « OPTIKA » (8).

Extraction

Les extraits préparés ont été des infusés.
100 grammes de poudre d'échantillon ont été introduits dans un erlenmeyer contenant 1000 mL d'eau distillée bouillante. L'ensemble a été laissé en contact pendant 15 minutes. La solution obtenue a été filtrée sur compresse après refroidissement. Les filtrats ont été ensuite concentrés et lyophilisés. Les rendements des extraits ont été calculés selon la formule suivante :

$$R\ (\%) = \frac{\text{Poids de l'extrait}}{\text{Poids de l'échantillon}} \quad X\ 100$$

Dosage des tanins

Tanins condensés

Ils ont été dosés avec de la vanilline en milieux acide selon la méthode rapportée par Dif *et al*. (2015) (9).
1 mL de solution méthanolique d'extrait a été ajouté à 2 mL d'une solution de vanilline à 1 % dans l'acide sulfirique à 70 %. L'ensemble a été placé dans un bain marie à 20° C pendant 15 minutes à l'abri de la lumière. L'absorbance a été ensuite mesurée au spectrophotomètre à 500 nm. Les tanins catéchiques ont été exprimés en mg/g d'extrait selon la formule suivante :
$TC\ (mg/g) = (5{,}2 \times 10^{-2} \times Abs \times V) \times 10 / P$
Avec : TC : tanins condensés, $5{,}2 \times 10^{-2}$: constante exprimée en équivalent de cyanidines, Abs : l'absorbance, V(mL) : volume de l'extrait utilisé, P(g/10 mL) : poids de l'échantillon

Tanins galliques

La méthode utilisée a été celle basée sur la réaction des tanins galliques avec le chlorure ferrique et rapportée par Belem-Kabré *et al*. (2020) (10).
1 mL d'extrait a été additionné à 3,5 mL d'une solution de chlorure ferrique à 0,01 M dans l'acide chlorhydrique à 0,001 M. 15 minutes après, l'absorbance a été mesurée au spectrophotomètre à 660 nm. Les tanins hydrolysables ont été exprimés en mg/g d'extrait selon la formule suivante :

TH (mg/g) = (A x PM x V x FD) / ε mole x P. avec A : Absorbance, ε mole : 2169 (de l'acide gallique), PM : poids moléculaire de l'acide gallique (170,12 g/mol), V(mL) : Volume d'extrait, P (g/10 mL) : poids de l'échantillon et FD : facteur de dilution

Activité antioxydante

Méthode utilisant le radical acide 2,2' azino-bis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)

Le cation radicalaire $ABTS^{\bullet+}$ de coloration bleu-vert est réduit en présence d'un composé antiradicalire qui le décolore.

Le protocole utilisé ici est celui de Long *et al* avec quelques modifications. Une quantité de 19,20 mg d'ABTS a été diluée dans 5 mL d'eau distillée avant d'ajouter 3,375 mg de persulfate de potassium. Le mélange obtenu a été conservé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 12 à 16 heures. Un volume de ce mélange a été diluée avec de l'éthanol jusqu'à l'obtention d'une absorbance égale à 0,7 à 734 nm. 1 mL de cette solution dilution a été ajouté à 100 µL d'extrait dilué dans l'éthanol à des concentrations différentes. L'ensemble a été incubé pendant 30 minutes à l'obscurité à la température ambiante, puis l'absorbance a été mesurée au spectrophotomètre à 734 nm (11). Un mélange de méthanol/eau a servi de blanc pour l'appareil. La vitamine C ont été utilisée comme produit de référence. Les absorbances obtenues ont permis le calcul des pourcentages d'inhibition du radical ABTS selon la formule suivante :

$$\textbf{\% inhibition} = \frac{(A - B)}{A} \times 100$$

A : Absorbance du contrôle

B : Absorbance de l'échantillon

L'activité anti ABTS a été évaluée par la détermination des concentrations inhibitrices 50 (CI_{50}) obtenues à partir des pourcentages d'inhibitions.

Ferric reducing antioxidant power (FRAP)

Le FRAP est une méthode basée sur la réduction du complexe d'ions ferriques (Fe^{3+})-ligand en complexe ferreux (Fe^{2+}) intensément bleu au moyen d'un antioxydant.

1 mL d'extrait à différentes concentrations a été mélangé à 2,5 mL du buffer phosphate et 2,5 mL de ferricyanide de potassium [$K_3Fe(CN)_6$] à 1 %. L'ensemble a été vortexé et incubé à 50°C pendant 20 minutes. 2,5 mL d'acide trichloroacétique à 10 % ont été ajoutés et le mélange a été centrifugé à 3000 tour par minute pendant 10 minutes. 2,5 mL du surnageant ont été ajouté à 2,5 mL d'eau distillée et 0,5 mL de chlorure ferrique à 0,1 % et l'ensemble a été lu au spectrophotomètre à 700 nm. L'appareil a été mis à zéro par un mélange eau distillée/buffer (12).

L'acide ascorbique a été utilisé comme produits de référence. L'activité antioxydante a été déterminée en calculant la CE_{50} (concentration efficace 50) qui est la concentration d'extrait permettant d'avoir une absorbance égale à 0,5. La CE_{50} a été calculée en traçant la courbe de tendance pour chaque extrait (13).

Résultats et discussion

Eléments microscopiques identifiés

Le xylème sous forme spiralé et les oxalates de calcium ont été observés dans les poudres des trois organes. Les sléreides et les grains d'amidon ont été retrouvés dans les deux écorces. Tandis que les fragments d'épiderme avec stomates de type paracytique et les poils tecteurs unicellulaires n'ont été présents que dans les feuilles (Figure 1).

Les éléments microscopiques identifiés peuvent être utilisés pour l'authentification des futurs échantillons de *S. latifolius*.

Fragment d'épiderme avec stomates de type paracytique (A_1), poils tecteur unicellulaire (A_2), xylème spiralé (A_3, B_3, C_4), macles d'oxalate de calcium (A_4), amas de fibres avec grains d'amidon (B_1), prisme d'oxalate de calcium (B_2, C_3), scléreides (B_4, C_2), grains d'amidon (C_1)

Rendement des extraits

Les extraits de feuilles ont présenté le plus grand rendement (22,85 %). Les constituants chimiques de cet organe sont donc plus hydrosolubles que ceux des autres. Les rendements des écorces de tronc et des racines ont été respectivement de 16,15 et 16,35 %.

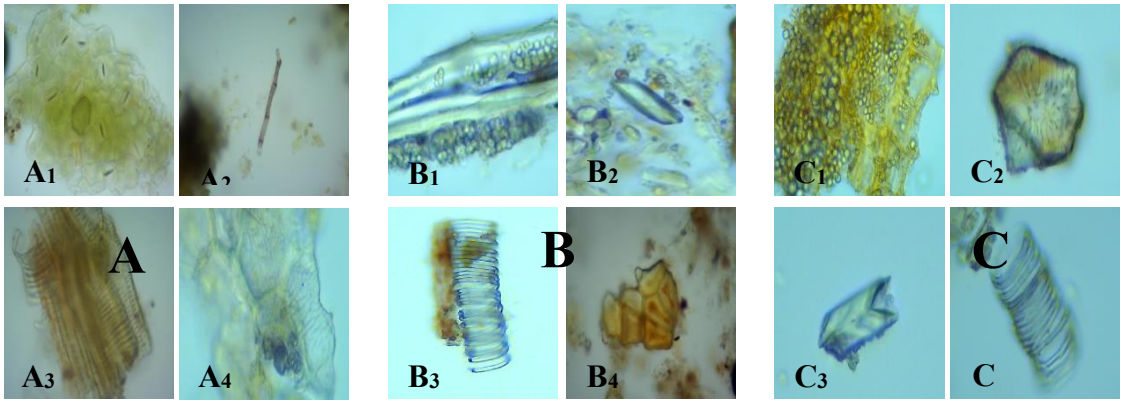


Figure 1 : éléments microscopiques identifiés dans les feuilles (A), les écorces de tronc (B) et les écorces de racines (C) de *S. latifolius*

Teneur en tanins

Les feuilles ont présenté la plus grande teneur en tanins condensés (0,75 ± 0,01 mg/g) tandis que la plus faible teneur était pour les écorces de tronc (0,27 ± 0,01 mg/kg). Seules les écorces de racines contiennent des tanins galliques avec une teneur de 0,26 ± 0,03 mg/g d'extrait (tableau I).

Les résultats obtenus sont semblables à ceux de Oise *et al*. (2014) qui ont démontré que les feuilles et les écorces de racine de *S. latifolius* contiennent des tanins (14). Ifemeje *et al*. (2014) ont également mise en évidence la présence des tanins dans les écorces de tronc (15). Cependant, Kubmarawa *et al*. (2007) n'ont pas de tanins dans les écorces de tronc de *S. latifolius* (16).

Tableau I : teneur (en mg/g d'extrait) en tanins des infusés de feuilles, d'écorces de tronc et de racine de *S. latifolius*

EXTRAIT (INFUSE)	Tanins condensés	Tanins galliques
Feuilles	0,75 ± 0,01	-
Ecorces de racine	0,55 ± 0,02[a]	0,26 ± 0,03
Ecorces de tronc	0,27 ± 0,01[a]	-

a (p < 0,001) : feuilles vs écorces de tronc et de racine

Activité antioxydante

Dans l'ensemble, les extraits de feuilles ont présenté la meilleure activité antioxydante avec une CI_{50} de 36,55 ± 2,78 µg/mL (ABTS) et une CE_{50} de 189,63 ± 4,96 µg/mL (FRAP). Les extraits d'écorce de racine ont présenté la plus faible activité dans les deux méthodes avec des CI_{50} et CE_{50} respectives de 49,59 ± 3,21 et 472,33 ± 2,57 µg/mL (tableau II).

Nos résultats sont semblables à ceux obtenus par d'autres auteurs qui également démontré l'activité antiradicalaire et antioxydante des extraits des différents organes de *S. latifolius* (17–19).

Plusieurs études ont montré que les tanins présentent des propriétés antioxydantes (20,21). Cela suggère que l'activité antioxydante démontré par les extraits pourrait être due en partie à la présence des tanins. L'activité antioxydante des extraits de *S. latifolius* pourrait contribuer à la prise en charge des affections hépatiques par cette plante. En effet, des données soutiennent que chez les patients atteints d'hépatites B et C, il y a une production accrus des ERO, une augmentation de la peroxydation des lipides et d'une diminution de la capacité antioxydante dans le foie (22). Cela suggère qu'une plante présentant une bonne activité antioxydant pourrait être efficace dans le traitement des hépatites.

Tableau II : concentration inhibitrice 50 et concentration efficace 50 des infusés des différents organes de *S. latifolius*

Extraits (infusés)	CI_{50} (ABTS)	CE_{50} (FRAP)
Feuilles	36,55 ± 2,78	189,63 ± 4,96
Ecorces de tronc	32,07 ± 1,28	347 ± 2,78[a]
Ecorces de racine	49,59 ± 3,21[a]	472,33 ± 2,57[a]
Vitamine C	19,38 ± 0,30	90,85 ± 0,81

a (p < 0,001) : feuilles vs écorces de tronc et de racine

Conclusion et perspectives

Les éléments microscopiques identifiés contribueront à l'authentification des futurs échantillons de *S. latifolius* et l'activité antioxydante des extraits pourront contribuer à la prise en charge des affections hépatiques par cette plante.

En perspective, il s'agira d'étudier l'activité hépatoprotectrice et antiinflammatoire des extraits des feuilles, des écorces de tronc et de racine de *S. latifolius*.

Références bibliographiques

1. OMS. Hépatite B [Internet]. 2020 juill [cité 24 juin 2023]. Disponible sur: https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/hepatitis-b
2. OMS. Hépatite C [Internet]. 2020 juin [cité 24 juin 2023]. Disponible sur: https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/hepatitis-c#:~:text=On%20estime%20%C3%A0%203%2C2,(cancer%20primitif%20du%20foie).
3. OMS. 91 millions d'Africains infectés par l'hépatite B ou C. [Internet]. Brazzaville; 2022 juill. Disponible sur: https://www.afro.who.int/fr/news/91-millions-dafricains-infectes-par-lhepatite-b-ou-c#:~:text=Il%20note%20que%20plus%20de,avec%20125%20000%20d%C3%A9c%C3%A8s%20associ%C3%A9s. Consulté le 24 juin 2023
4. CSLS-TBH. Plan Stratégique National Intégré 2021-2025 de lutte contre le VIH/ SIDA, la tuberculose et les hépatites virales du Mali. 2020 p. 125.
5. Diarra D. Plantes médicinales utilisées par les patients pour la prise en charge des affections hépatiques dans le district de Bamako [Pharmacie]. [Bamako/Mali]: USTTB; 2019.
6. Doumbia S, Denou A, Haidara M, Dembele DL, Sanogo R. A review on medicinal plants used in the management of liver diseases in West Africa. Journal of Pharmacy & Bioresources. 2023;20(2):56-73.
7. Doumbia S, Fofie YNB, Haidara M, Denou A, Sanogo R. Détermination des teneurs des constituants chimiques et activités antiradicalaires d'extraits de plantes utilisées dans le traitement traditionnel des affections hépatiques au mali. Pharmacopée et médecine traditionnelle africaine. 2021;20(2):80-8.
8. OUA. Organisation de l'unité africaine/commission scientifique technique et de la recherche (OUA/CSTR), Pharmacopée africaine. Méthodes générales d'analyses. Lagos; 1986 p. 241. Report No.: 2(3) Prémière édition.
9. Dif MM, Benchiha H, Mehdadi Z, Benali-Toumi F, Benyahia M, Bouterfas K. Étude quantitative des polyphénols dans les différents organes de l'espèce *Papaver rhoeas* L. Phytothérapie. 2015;13(5):314-9.
10. Belem-Kabré WLME, Ouédraogo N, Coulibaly AC, Traoré MN, Traoré TK, Koala M, 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.
11. Long LH, Kwee DCT, Halliwell B. The antioxidant activities of seasonings used in Asian cooking. Powerful antioxidant activity of dark soy sauce revealed using the ABTS assay. Free radical research. 2000;32(2):181-6.
12. Yen GC, Chen HY. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. Journal of agricultural and food chemistry. 1995;43(1):27-32.
13. El Jemli M, Kamal R, Marmouzi I, Zerrouki A, Cherrah Y, Alaoui K. Radical-scavenging activity and ferric reducing ability of *Juniperus thurifera* (L.), *J. oxycedrus* (L.), *J. phoenicea* (L.) and *Tetraclinis articulata* (L.). Advances in pharmacological sciences. 2016;2016:1-6.
14. Oise IE, Adesina AB, Oluwasegun AA. Comparative phytochemical, cytotoxic and growth inhibitory effects of the leaf and root barks of *Sarcocephalus latifolius* (JE Smith) EA Bruce (Rubiaceae). Inter J Biosci. 2014;4(4):162-9.
15. Ifemeje JC, Egbuna C, Udedi SC, Iheukwumere HI. Phytochemical and in vitro antibacterial evaluation of the ethanolic extract of the stem bark of *Entada africana* Guill. & Perr and *Sarcocephalus latifolus*. International Journal of Biochemistry Research & Review. 2014;4(6):584-92.
16. Kubmarawa D, Ajoku GA, Enwerem NM, Okorie DA. Preliminary phytochemical and antimicrobial screening of 50 medicinal plants from Nigeria. African Journal of Biotechnology. 2007;6(14):1690-6.
17. Konate A, Meda RNT, Dicko A, Kam ES, Koama BK, Belem H, et al. Polyphenols contents and antioxidant potential of *Nauclea latifolia* Smith (Rubiaceae) acetonic fractions from Burkina Faso. Journal of Drug Delivery and Therapeutics. 2021;11(6):101-7.
18. Ajiboye AT, Asekun OT, Ajiboye OFA, Asekun OT, Familoni OB. HPLC profile of phenolic contents, antioxidant and antidiabetic activities of Methanolic extract of the leaves of *Sarcocephalus latifolius* (Bruce, smith) grown in north central geopolitical zone, Nigeria. Jordan Journal of Chemistry (JJC). 2020;15(3):103-10.
19. Sombie EN, Tibiri A, N'do JYP, Traore TK, Ouedraogo N, Hilou A, et al. Ethnobotanical study and antioxidant activity of anti-hepatitis plants extracts of the COMOE province, Burkina Faso. International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2018;12(3):1308-19.

20. Benzidia B, Barbouchi M, Hammouch H, Belahbib N, Zouarhi M, Erramli H, et al. Chemical composition and antioxidant activity of tannins extract from green rind of *Aloe vera* (L.) Burm. F. Journal of King Saud University-Science. 2019;31(4):1175-81.
21. Zhou HC, Lin YM, Wei SD, Tam NF yee. Structural diversity and antioxidant activity of condensed tannins fractionated from mangosteen pericarp. Food Chemistry. 2011;129(4):1710-20.
22. Ivanov AV, Valuev-Elliston VT, Tyurina DA, Ivanova ON, Kochetkov SN, Bartosch B, et al. Oxidative stress, a trigger of hepatitis C and B virus-induced liver carcinogenesis. Oncotarget. 2017;8(3):3895.

Etude pharmacognosique de *Ficus sycomorus* L. (Moraceae), une plante médicinale utilisée dans la prise en charge du fibrome utérin au Mali

HAIDARA Mahamane[1*], DIARRA Birama[2], DENOU Adama[1], DIALLO Fatoumata[1] et SANOGO Rokia[1,2]
[1]*Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*
[2]*Département Médecine Traditionnelle de Bamako, Mali*
***Email auteur correspondant** : mahamanehaidara83@gmail.com*

Résumé
Ficus sycomorus syn. *Ficus gnaphalocarpa,* est utilisée au Mali dans le traitement de nombreuses maladies dont le fibrome utérin. L'objectif de l'étude était de déterminer les caractéristiques botaniques, les constantes physicochimiques et les constituants antiradicalaires de l'écorce de tronc de *Ficus sycomorus* récoltée dans le jardin du DMT. Les caractéristiques botaniques et les constantes physicochimiques de la poudre ont été déterminés selon les méthodes standards décrites dans la Pharmacopée Africaine. Les constituants chimiques et antiradicalaires ont été caractérisés par les réactions en tube et par la CCM en utilisant la méthode de réduction du radical DPPH. Le xylème spiralé à ponctué, le parenchyme contenant des cristaux d'oxalate de calcium, les fibres isolées, les cristaux d'oxalate de calcium et les poils tecteurs unicellulaires recourbés sont les éléments microscopiques caractéristiques de la poudre. La teneur en eau était inférieure de 8,5%. Les principaux constituants chimiques sont des flavonoïdes, tanins, anthracénosides, coumarines et saponosides. Les extraits sont riches en constituants antiradicalaires qui ont réduit le radical DPPH. Les constituants anti-radicalaires sont en faveur d'une activité antioxydante pouvant empêcher l'hypoxie des cellules du myomètre qui entraine le stress oxydatif et favorise le développement du fibrome utérin.
Mots clés : *Ficus sycomorus,* Fibrome utérin, Constituants antiradicalaires, Mali

Pharmacognosic study of *Ficus sycomorus* L. (Moraceae), a medicinal plant used in the treatment of uterine fibroids in Mali

Abstract
Ficus sycomorus syn. *Ficus gnaphalocarpa,* is used in Mali in the treatment of many diseases including uterine fibroids. The objective of the study was to determine the botanical characteristics, physicochemical constants and antiradical constituents of the stem bark of *Ficus sycomorus* harvested from the DMT garden. The botanical characteristics and the physicochemical constants of the powder were determined according to the standard methods described in the African Pharmacopoeia. The chemical and scavenging constituents were characterized by tube reactions and by TLC using the DPPH radical reduction method. The spiral to punctate xylem, parenchyma containing calcium oxalate crystals, isolated fibres, calcium oxalate crystals and recurved unicellular covering hairs are the characteristic microscopic elements of the powder. The water content was 8.5% lower. The main chemical constituents are flavonoids, tannins, anthracenosides, coumarins and saponosides. The extracts are rich in radical-scavenging constituents that reduced the DPPH radical. The radical scavenging constituents support antioxidant activity that can prevent myometrial cell hypoxia that leads to oxidative stress and promotes the development of uterine fibroids.
Keywords : Ficus sycomorus, Uterine fibroid, Antiradical constituents, Mali

Introduction
Les fibromes utérins (aussi appelés myomes ou léiomyomes) sont les tumeurs de l'appareil reproducteur féminin les plus fréquentes. Ce sont des tumeurs monoclonales bénignes du muscle lisse utérin. Les fibromes utérins touchent plus de 70 % des femmes au moment où elles atteignent la ménopause. Ils touchent 20 à 40 % des femmes en âge de procréer (ils régressent souvent après la ménopause), et sont 3 à 9 fois plus fréquent chez les femmes noires que chez les femmes blanches (1,2). Au Mali, 4,55% des patients admis en consultation au service de Gynécologie de l'hôpital du Point G étaient atteints de fibrome utérin avec une prédominance de la maladie dans la tranche d'âge 35-44 ans (53%) et 45-54 ans (36%) (3).
Les fibromes se trouvent le plus souvent dans l'utérus ou autour de l'utérus. Selon leur emplacement, les fibromes sont caractérisés comme sous-séreuse, intramurale, sous-muqueuse, ou pédonculé (1).
Les léiomyomes sont souvent asymptomatiques chez de nombreuses femmes, et diagnostiquées fortuitement à l'examen clinique ou à l'imagerie pelvienne (2). Cependant, les myomes peuvent entraîner une morbidité importante, notamment les saignements menstruels abondants ou prolongés, des douleurs abdominales, des complications de la grossesse, de la dysménorrhée, la ménorragie, l'anémie, l'incontinence urinaire, le travail prématuré et l'infertilité. Ces symptômes sont exacerbés par la position du fibrome dans l'utérus (1). Les fibromes asymptomatiques ne nécessitent aucune intervention ou autre

enquête. Pour les fibromes symptomatiques, la prise en charge peut être médicamenteuse (AINS, progestatifs, contraceptifs oraux, antifibrinolytiques…) ou chirurgicale (4). Ces traitements sont souvent très couteux avec un taux de réussite très faibles.
Les plantes médicinales constituent un recours thérapeutique très utilisé au Mali pour la prise de charge nombreuses maladies dont le fibrome utérin. L'une des plantes les plus fréquemment utilisée traditionnellement dans la prise en charge dans du fibrome utérin au Mali est *Ficus sycomorus*. Les écorces de tronc sont utilisées en décoction dans la prise en charge du fibrome utérin (5). Les extraits des écorces ont montré de nombreuses propriétés pharmacologiques dont la propriété antioxydante (6,7). La présente étude a été initiée pour confirmer le potentiel antioxydant des extraits des écorces de tronc de cette plante, récoltées au Mali. Les paramètres de qualité botanique et physicochimiques ont aussi été déterminés dans la perspective de rédiger la monographie de cette plante et mise au point d'un médicament traditionnel amélioré (MTA) pouvant être utilisé dans la prise ne charge du fibrome utérin.

Matériel et Méthodes

1. Matériel végétal

Il était constitué par les écorces de tronc de *Ficus sycomorus*, récoltées dans le jardin botanique du département médecine traditionnelle (DMT) à Bamako-Sotuba. Un spécimen d'herbier est déposé dans l'herbier du DMT sous le numéro 0139/DMT. Les écorces de tronc ont été séchées à l'ombre pendant deux semaines puis pulvérisées à l'aide d'un moulin. La poudre obtenue a servi pour les analyses botaniques, la préparation des extraits et les analyses physicochimiques.

2. Détermination des caractères organoleptiques

Les caractères organoleptiques ont été déterminés au moyen d'organes sensoriels. Les caractères organoleptiques tels que la couleur (appréciation à l'œil nu pour noter la couleur de la poudre) l'odeur (en approchant la poudre aux narines), le goût (en mettant sur le bout de la langue 2 g de poudre pendant 10 à 30 minutes) ont été évaluées (8).

3. Micrographie de la poudre

Une petite quantité de chaque échantillon de poudre a été triturée avec le réactif de Gadzet du Chatelier, montée entre lame et lamelle. Les éléments microscopiques ont été identifiés au microscope binoculaire. Les éléments caractéristiques ont été photographiés (9).

4. Analyses physicochimiques

Les teneurs en eau, cendres totales et en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique ont été déterminées en utilisant les méthodes décrites dans la Pharmacopée Africaine (10).

5. Préparation des extraits

- **Infusion :** Cinq grammes de poudre ont été infusés dans 100 mL d'eau distillée bouillante pendant 15 minutes. Après filtration sur du coton, l'infusé obtenu a été concentré avec un évaporateur rotatif à 50 °C puis congelé et lyophilisé.
- **Décoction :** Cinq grammes de poudre ont été bouillis dans 10 mL d'eau distillée pendant 15 minutes. Après filtration sur du coton, le décocté obtenu a été concentré avec un évaporateur rotatif à 50 °C puis congelé et lyophilisé.
- **Macération :** Dix grammes de poudre ont été macérés dans 100 mL d'éthanol 70 % pendant 24 heures. Après filtration sur du coton, le macérat obtenu a été concentré avec un évaporateur rotatif à 50 °C puis congelé et lyophilisé.

6. Criblage phytochimique

Les constituants chimiques ont été caractérisés par les réactions en tube. Les réactifs de caractérisation classiques ont été utilisés pour mettre en évidence les groupes chimiques suivants : alcaloïdes (réactif de Dragendorff), anthracénosides (réaction de Bornträger), polyphénols et tannins (chlorure ferrique), flavonoïdes (réaction de la Cyanidine), stérols et terpènes (réaction de Lieberman), saponosides (présence de mousse persistante) etc. (11).

7. Evaluation de l'activité antiradicalaire

L'activité antiradicalaire des extraits a été évaluée en utilisant le test de réduction du radical DPPH après chromatographie sur couche mince (CCM). Les extraits en solution (10 mg / mL), ont été déposés sur des plaques silicagel 60F254. Les plaques ont été migrées dans le système de solvants Acétate d'éthyle – Butanone – Acide formique – Eau (50 – 30 – 10 – 10). Après migration, la plaque a été révélée avec une solution méthanolique de DPPH (2 mg/mL). Les constituants antiradicalaires apparaissent sous forme de taches de couleur jaune sur fond violet (12).

Résultats et discussion

1. Caractères organoleptiques et éléments micrographiques

La poudre des écorces de tronc de *Ficus sycomorus* était de couleur acajou avec un goût amer et une odeur non caractéristique**.** La micrographie de la poudre des écorces de tronc de *Ficus sycomorus* a révélé la présence abondante de xylème spiralé à ponctué (A), de parenchyme contenant des cristaux d'oxalate de calcium (B), des fibres isolées (C), des cristaux d'oxalate de calcium (D) et des poils tecteurs unicellulaires recourbés (E) (Figure 1). Ces informations pourraient contribuer à l'authentification des futurs échantillons des écorces de tronc de *Ficus sycomorus.*

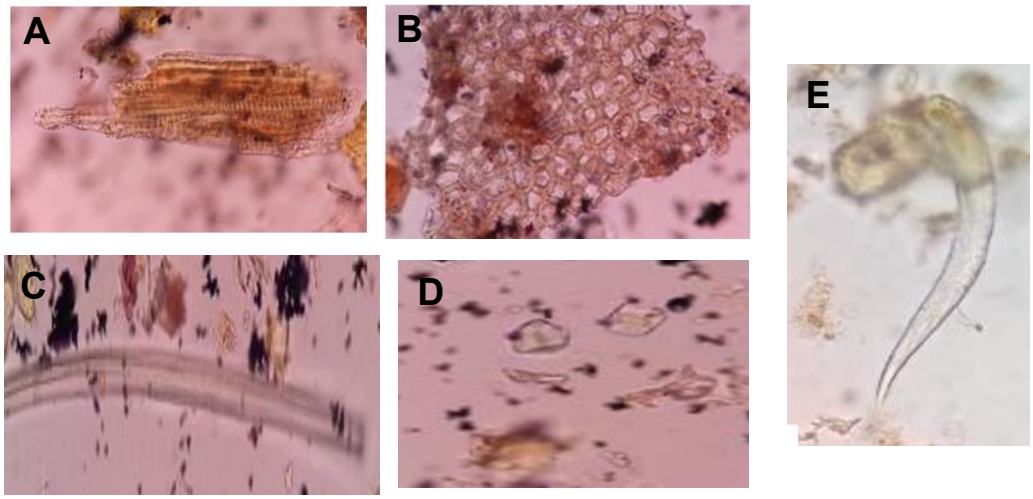


Figure 1 : Eléments microscopiques de la poudre des écorces de tronc de *F. sycomorus*

2. Paramètres physicochimiques

La teneur en eau dans la poudre des écorces de tronc a été de 8,5%. Une teneur en eau inférieure ou égale à 10% est en faveur d'une bonne conservation, en effet une teneur en eau élevée favorise les réactions d'oxydation, de fermentation et le développement des moisissures qui sont des phénomènes pouvant altérer la qualité des principes actifs au cours de la conservation (13). Les teneurs en cendres totales et en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique ont été respectivement de 14,2% et 0,5%.
La faible teneur en cendres insoluble dans l'acide chlorhydrique suggère une faible contamination de la poudre par les éléments siliceux tels que le sable et la poussière. La forte teneur en cendres totales couplée à une faible teneur en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique suggère que la poudre des écorces de tronc de *Ficus sycomorus* est riche en éléments minéraux (8).

3. Constituants chimiques

Le criblage phytochimique a mis en évidence la présence des flavonoïdes, tanins, leucoanthocyanes, anthracénosides, coumarines, saponosides et oses et holosides dans la poudre des écorces de tronc de *Ficus sycomorus*. Par contre les alcaloïdes, les anthocyanosides, les mucilages, les stérols et triterpènes, les composés réducteurs et les hétérosides cardiotoniques étaient absents. Ce résultat est légèrement différent des études phytochimiques menées sur des écorces de tronc de *Ficus sycomorus*, récoltées dans d'autres pays. Dans ces études les auteurs ont mis en évidence la présence des alcaloïdes (14–16).

4. Activité antiradicalaire

L'apparition de spots jaunâtres sur fond violet sur le chromatogramme des extraits révélée par une solution de DPPH indique une activité antiradicalaire. Tous les extraits ont montré une bonne activité

antiradicalaire DPPH (Figure 2). Ceci est en accord avec les résultats précédemment décrits par d'autres auteurs (6,7). L'activité antiradicalaire va contribuer à la lutte contre le stress oxydatif impliqué dans la pathogénèse et ou les complications de nombreuses maladies incluant les maladies inflammatoire (17). Les constituants antiradicalaires sont en faveur d'une activité antioxydante pouvant empêcher l'hypoxie des cellules du myomètre qui entraine le stress oxydatif et favorise le développement du fibrome utérin (18).

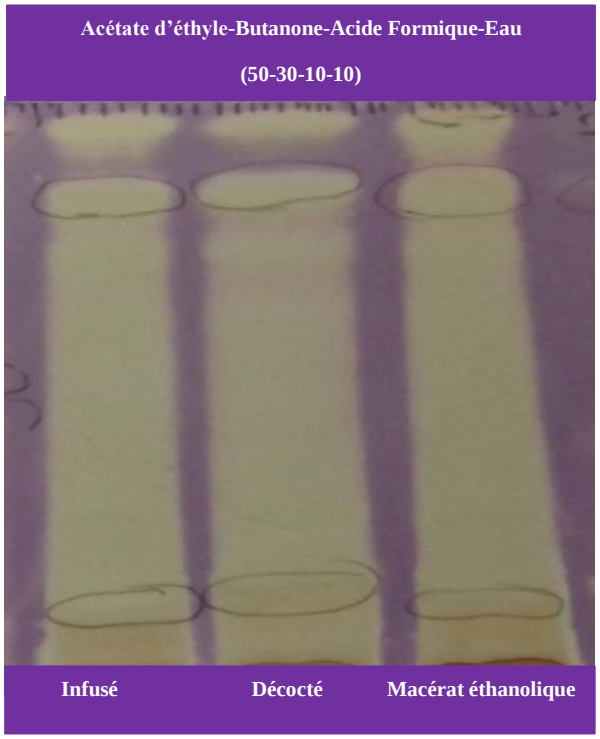


Figure 2 : Profil chromatographique des extraits après révélation par une solution de DPPH

Conclusion

La poudre des écorces de tronc de *Ficus sycomorus* récoltées au Mali, contient des éléments microscopiques pouvant contribuer à son identification et des constituants chimiques responsables de l'activité antiradicalaire. Cette activité antiradicalaire est en faveur d'une activité antioxydante, antiinflammatoire et antalgique qui peuvent en partie justifier l'utilisation des écorces de tronc de *Ficus sycomorus* dans la prise en charge symptomatique des fibromes utérins. Les résultats de cette étude contribueront à la rédaction d'une monographie de cette plante récoltée au Mali.

Références :

1. Alali OM, Churnosov MI. The etiopathogenesis of uterine leiomyomas: A review. Gynecology. 2023 ;25(1):22-30.
2. Coulibaly MB, Traoré A, Camara MA, Sangaré A, Ongoiba I, Keïta M, et al. Uterine Leiomyomas Surgery: Assessment of Five Years in the Gynecology Department of Hôpital du Mali. Open Journal of Obstetrics and Gynecology. 2021 ;11(9):1161-71.
3. Magassouba D. Etude épidemio-clinique et thérapeutique du fibrome utérin dans le service de gynécologie obstétrique du CHU du point-g [Thèse de doctotat d'Etat en Médecine]. [Bamako, Mali]: USTTB, Mali; 2008.
4. Vilos GA, Allaire C, Laberge PY, Leyland N, Vilos AG, Murji A, et al. The management of uterine leiomyomas. Journal of Obstetrics and Gynaecology Canada. 2015;37(2):157-78.
5. Arbonnier M. Arbres, arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'ouest, Quæ Muséum national d'histoire naturelle. F-75005 Paris ; 2009. 573 p.
6. Erhirhie EO, Ilodigwe EE, Ihekwereme CP. Ficus Sycomorus L (Moraceae): A review on its Phytopharmacology and toxicity profile. Discovery Phytomedicine. 2018;5(4):64-71.
7. Suliman S, Yagi S, Elbashir AA, Mohammed I, Hussein A, Ak G, et al. Phenolic profile, enzyme inhibition and antioxidant activities and bioinformatics analysis of leaf and stem bark of Ficus sycomorus L. Process Biochemistry. 2021;101:169-78.

8. Chanda S. Importance of pharmacognostic study of medicinal plants: An overview. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2014;2(5):69-73.
9. Evans WC. Trease and Evans' pharmacognosy. 16e édition. London New York Philadelphia St Louis Sydney Toronto: Saunders Elsevier, London New York Philadelphia St Louis Sydney Toronto, USA; 2009. 614 p.
10. OUA. Pharmacopée africaine. Méthodes générales d'analyses. Vol. 1. Lagos: Lagos (Nigeria), CSTR/OUA; 1988. 264 p.
11. Bruneton J. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 5e édition. Lavoisier, Paris: Technique et Documentation, Lavoisier Paris, France; 2016. 1487 p.
12. Marston A. Thin-layer chromatography with biological detection in phytochemistry. Journal of Chromatography A. 2011;1218(19):2676-83.
13. Haïdara M, Dénou A, Diarra ML, Tembely AD, Sanogo R. Etude pharmacognosique de Prosopis africana et Tamarindus indica, deux plantes utilisées dans la prise en charge de la dysfonction érectile au Mali. Pharmacopée et médecine traditionnelle africaine. 2021;20(2):89-96.
14. Ahmad AS, Dahiru A, Muhammad AT, Idris H, Gautam K. Phytochemical Screening and Antimicrobial Activity of Ficus sycomorus Extracts of the Stem Bark and Leaves on Some Pathogenic Microorganisms. American Chemical Science Journal. 2016;13(3):1-5.
15. Namadina MM, Haruna H, Sanusi U. Pharmacognostic, antioxidant and acute toxicity study of Ficus sycomorus (linn)(moraceae) root and stem bark. Fudma journal of sciences. 2020;4(2):605-14.
16. Sandabe UK, Onyeyili PA, Chibuzo GA. Phytochemical screening and effect of aqueous extract of Ficus sycomorus L.(Moraceae) stembark on muscular activity in laboratory animals. Journal of ethnopharmacology. 2006;104(1-2):283-5.
17. Saeidnia S, Abdollahi M. Toxicological and pharmacological concerns on oxidative stress and related diseases. Toxicology and applied pharmacology. 2013;273(3):442-55.
18. AlAshqar A, Lulseged B, Mason-Otey A, Liang J, Begum UAM, Afrin S, et al. Oxidative Stress and Antioxidants in Uterine Fibroids: Pathophysiology and Clinical Implications. Antioxidants. 2023;12(4):807.

Etude phytochimique et activité diurétique de *Portulaca oleracea* L. (Portulacaceae), une plante médicinale utilisée dans la prise en charge de l'hypertension artérielle au Mali

HAIDARA Mahamane[1*], DENOU Adama[1], MAIGA Ababacar[1] et SANOGO Rokia[1,2]

[1]*Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*
[2]*Département Médecine Traditionnelle de Bamako, Mali*
***Email auteur correspondant** : mahamanehaidara83@gmail.com*

Résumé
L'hypertension artérielle (HTA) est un problème de santé publique au Mali. Les plantes constituent un recours thérapeutique très utilisé surtout pour la population rurale. De nombreuses plantes dont *Portulaca oleracea,* est utilisée traditionnellement pour la prise en charge de l'HTA. L'objectif de l'étude était de déterminer les constituants chimiques et d'évaluer l'activité diurétique de l'extrait infusé de la plante entière de *Portulaca oleracea* récoltée dans le jardin du DMT. Les constituants chimiques ont été caractérisés par les réactions en tube. L'activité diurétique a été évaluée chez des souris mises en surcharge saline. Les principaux constituants chimiques sont des flavonoïdes, coumarines, saponosides et les mucilages. L'infusé (37,5 mg/kg per os) de la plante entière de *Portulaca oleracea* a montré une importante activité diurétique avec une excrétion urinaire volumétrique de 163,10 % chez des souris mises en surcharge saline. L'activité diurétique de l'extrait infusé de la plante entière de *Portulaca oleracea* pourrait justifier son utilisation traditionnelle dans la prise en charge de l'HTA.
Mots clés : *Portulaca oleracea,* hypertension artérielle, Activité diurétique, Mali

Phytochemical study and diuretic activity of *Portulaca oleracea* L. (Portulacaceae), a medicinal plant used in the management of arterial hypertension in Mali

Abstract
high blood pressure (HBP) is a public health problem in Mali. Plants are a widely used therapeutic remedy, especially for the rural population. Many plants, including *Portulaca oleracea*, are traditionally used for the management of high blood pressure. The objective of the study was to determine the chemical constituents and to evaluate the diuretic activity of the infused extract of the whole plant of *Portulaca oleracea* harvested from the DMT garden. The chemical constituents were characterized by tube reactions. Diuretic activity was assessed in salt-overloaded mice. The main chemical constituents are flavonoids, coumarins, saponosides and mucilages. The infused (37.5 mg/kg per os) of the whole plant of *Portulaca oleracea* showed significant diuretic activity with a volumetric urinary excretion of 163.10% in mice subjected to saline overload. The diuretic activity of the infused extract of the whole plant of *Portulaca oleracea* could justify its traditional use in the management of high blood pressure.
Keywords: *Portulaca oleracea*, high blood pressure, diuretic activity, Mali

Introduction
L'hypertension artérielle (HTA) constitue un problème de santé. Le nombre de personne d'HTA dans le monde est estimé à 1,4 milliard (1). Au Mali une estimation de la prévalence de l'hypertension artérielle a été effectuée chez des sujets âgés de 15 à 65 ans en milieu rural et urbain. La prévalence était de 21,1 et 24,7 %, respectivement en milieu rural et urbain (2). Les principales classes de médicaments utilisées en première intention dans la prise en charge de l'HTA, sont entre autres, les diurétiques, les inhibiteurs calciques, les inhibiteurs de l'enzyme de conversion de l'angiotensine et les antagonistes des récepteurs de l'angiotensine (1). La prise en charge de l'HTA par les médicaments conventionnels est très couteuse amenant plusieurs patients à faire recours à l'usage des plantes. Plusieurs plantes sont utilisées dans la prise en charge de l'HTA (3–5). Les travaux du Département Médecine Traditionnelle (DMT) de Bamako sur les plantes utilisées dans la prise en charge de l'HTA ont permis de proposer un médicament traditionnel amélioré (MTA) appelé « DIUROTISANE© » à base de *Vepris heterophylla* et *Cymbopogon giganteus* (6). C'est dans le but de contribuer à la recherche d'un nouveau MTA pouvant être utiliser dans la prise en charge de l'HTA, que notre étude a porté sur *Portulaca oleracea,* une plante alimentaire utilisée comme diurétique (7). Les extraits de cette plante ont montré entre autres des activités antioxydantes (8,9), antihyperglycémiques (10,11), antihyperlipidémiques (12) et vasodilatatrices (13). La présente étude visait à évaluer l'activité diurétique de l'extrait de la plante entière de *Portulaca oleracea,* récoltée au Mali.

Matériel et méthodes

1. Matériel vegetal

Il était constitué par la plante entière de *Portulaca oleracea*, récoltée dans le jardin botanique du département médecine traditionnelle (DMT) à Bamako-Sotuba. Un spécimen d'herbier est déposé dans l'herbier du DMT sous le numéro 1934. Les parties aériennes ont été séchées à l'ombre pendant deux semaines puis pulvérisées à l'aide d'un moulin. La poudre obtenue a servi pour la préparation des extraits et les analyses physicochimiques. Les extraits ont servi pour les tests biologiques.

2. Matériel animal

Il était constitué par des souris albinos Swiss mâles et femelles de poids comprise entre 22 – 26 g. Les animaux ont été maintenus dans des conditions standards et constantes de laboratoire (23-25 °C et des cycles lumière / obscurité de 12 h) avec un accès libre à la nourriture et à l'eau de robinet. Les exigences en matière de bien-être des animaux ont été strictement prises en compte.

3. Analyses physicochimiques

Les teneurs en eau, cendres totales et en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique ont été déterminées en utilisant les méthodes décrites dans la Pharmacopée Africaine (14).

4. Préparation de l'extrait

Cinq grammes de poudre ont été infusés dans 100 mL d'eau distillée bouillante pendant 15 minutes. Après filtration sur du coton, l'infusé obtenu a été concentré avec un évaporateur rotatif à 50 °C puis congelé et lyophilisé.

5. Criblage phytochimique

Les constituants chimiques ont été caractérisés par les réactions en tube. Les réactifs de caractérisation classiques ont été utilisés pour mettre en évidence les groupes chimiques suivants : alcaloïdes (réactif de Dragendorff), anthracénosides (réaction de Bornträger), polyphénols et tannins (chlorure ferrique), flavonoïdes (réaction de la Cyanidine), stérols et terpènes (réaction de Lieberman), saponosides (présence de mousse persistante) etc. (15).

6. Evaluation de l'activité diurétique

L'activité diurétique de l'infusé a été évaluée chez des souris mises en surcharge saline (16). Les souris ont été réparties au hasard en 5 lots de 6 souris puis mises en jeun pendant 16h avec accès libre à l'eau. Les souris ont été mises en surcharge saline par administration de 50 mL/kg de NaCl à 1,8% dans l'eau distillée puis traitées immédiatement soit par l'eau distillée, utilisée comme contrôle négatif soit par le furosémide (20 mg/kg per os), utilisé comme contrôle positif, soit par l'infusé des parties aériennes à différentes doses (12,5 - 25 et 37,5 mg/kg). Six heures après l'administration produits d'étude, les urines ont été recueillies dans une éprouvette graduée, le volume a été noté. L'excrétion urinaire volumétrique (EUV) est donnée par la formule suivante :

$$\mathbf{EUV} = \frac{\mathbf{Volume\ excrété} \times \mathbf{100}}{\mathbf{Volume\ administré}}$$

L'activité diurétique a été estimée selon la valeur de l'excrétion urinaire volumétrique selon Kau et al. (17). Des Valeurs de EUV < 80% = activité antidiurétique ; EUV comprise entre 80 – 110% = Pas d'activité ; EUV comprise entre 110-130% = Faible activité ; EUV comprise entre 130-150% = Modeste activité et EUV > 150% = Importante activité.

Résultats et discussion

1. Paramètres physicochimiques

La teneur en eau dans la poudre des écorces de tronc a été de 5,8%. Une teneur en eau inférieure ou égale à 10% est en faveur d'une bonne conservation, en effet une teneur en eau élevée favorise les réactions d'oxydation, de fermentation et le développement des moisissures qui sont des phénomènes pouvant altérer la qualité des principes actifs au cours de la conservation (18). Les teneurs en cendres totales et en cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique ont été respectivement de 19,5% et 4,7%. La forte teneur en cendres insoluble dans l'acide chlorhydrique pourrait être due à une contamination de la poudre par les éléments siliceux tels que le sable et la poussière. La forte teneur en cendres totales

suggère que la poudre de la plante entière de *Portulaca oleracea* est riche en éléments minéraux (19). Des études ont montré que les feuilles de *Portulaca oleracea* sont riches en éléments minéraux tels que le potassium et le magnésium (20,21). Il a été montré que le potassium et le magnésium réduisent la pression artérielle (22).

2. Constituants chimiques

Le criblage phytochimique a mis en évidence la présence des coumarines, flavonoïdes, leucoanthocyanes, saponosides, oses et holosides et mucilages dans la poudre de la plante entière de *Portulaca oleracea*. Par contre les alcaloïdes, les anthocyanosides, les stérols et triterpènes, les composés réducteurs et les tanins étaient absents. Ce résultat est légèrement différent des études phytochimiques menées sur la plante entière de *Portulaca oleracea*, récoltée dans d'autres pays. Dans ces études les auteurs ont mis en évidence la présence des alcaloïdes, des tanins et des triterpènes (23–25). La présence de certains composés tels que les coumarines, les mucilages et les saponosides pourrait être bénéfique dans la prise en charge de l'hypertension artérielle. En effet les coumarines sont douées de propriété vasodilatatrice, les mucilages réduisent le taux de cholestérolémie et de lipidémie, les flavonoïdes et saponosides sont doués de propriété diurétique (15).

3. Activité diurétique

Les résultats de l'activité diurétique sont présentés dans la figue 1. L'infusé a montré une activité diurétique avec une importante activité diurétique pour la dose de 37,5 mg/kg. Ce résultat est proche de celui du furosémide utilisé comme témoin positif (voir figure 1). Cette activité diurétique pourrait être due à la présence des composés comme les saponosides et les flavonoïdes qui sont connus pour leur effet diurétique (15).

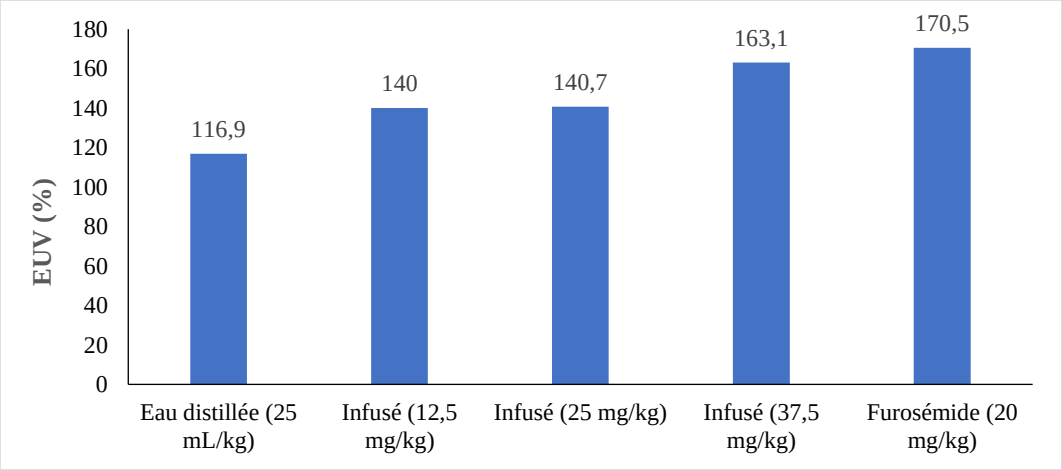


Figure 1 : Activité diurétique de l'extrait infusé de la plante entière de *Portulaca oleracea*

Conclusion

Il ressort de cette étude, que la plante entière de *Portulaca oleracea* contient des constituants chimiques tels que les flavonoïdes, leucoanthocyanes, coumarines, mucilages et les saponosides qui peuvent être bénéfique dans la prise en charge de l'HTA. L'infusé de la plante entière de *Portulaca oleracea* est doué de propriété diurétique. Les résultats de cette étude et ceux de la littérature pourraient justifier en partie l'utilisation traditionnelle dans la prise en charge de l'hypertension artérielle. En perspective, il s'agira de déterminer la toxicité chronique de l'extrait infusé de cette plante.

Références

1. Organisation Mondiale de la Santé. Lignes directrices pour le traitement pharmacologique de l'hypertension chez l'adulte. 2022;
2. Bâ HO, Camara Y, Menta I, Sangaré I, Sidibé N, Diall IB, et al. Hypertension and associated factors in rural and urban areas Mali: Data from the step 2013 survey. International journal of hypertension. 2018;2018:1-7.

3. Konaré MA, Diarra N, Cissé C, Sanogo R. Enquête ethnobotanique sur les fruits de cueillette vendus dans quatre marchés des zones soudaniennes et sahéliennes du Mali. International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2022;16(1):227-41.
4. Kouakou DKR, Piba SC, Yao K, Koné MW, Bakayoko A, Bi FHT. Evaluation des connaissances des populations de la région de n'zi sur l'utilisation des plantes alimentaires dans le traitement du diabète de type 2, de l'hypertension artérielle et de l'obésité (Centre-Est De La Côte d'Ivoire). Eur Sci J. 2020;15:1857-7881.
5. Organisation Ouest Africaine de la Santé. Pharmacopée d'Afrique de l'Ouest. OOAS. 2013;1:268p.
6. Wangensteen H, Diallo D, Paulsen BS. Medicinal plants from Mali: Chemistry and biology. Journal of ethnopharmacology. 2015;176:429-37.
7. Hwess H, Ayadi R, Mahouachi W, Rezgui M, Balti H, Hamrouni L. Notes ethnobotanique et ethnopharmacologique sur Portulaca oleracea (L.). Phytothérapie. 2018;1-5.
8. Uddin MK, Juraimi AS, Ali ME, Ismail MR. Evaluation of antioxidant properties and mineral composition of purslane (Portulaca oleracea L.) at different growth stages. International journal of molecular sciences. 2012;13(8):10257-67.
9. Mohamed AD, Ahmed EAM, Saleh AQ, Reda AS. Antioxidant effect of purslane (Portulaca oleracea) and its mechanism of action. Journal of Medicinal Plants Research. 2011;5(9):1589-93.
10. Gu J fei, Zheng Z yin, Yuan J rui, Zhao B jie, Wang C fei, Zhang L, et al. Comparison on hypoglycemic and antioxidant activities of the fresh and dried Portulaca oleracea L. in insulin-resistant HepG2 cells and streptozotocin-induced C57BL/6J diabetic mice. Journal of ethnopharmacology. 2015;161:214-23.
11. Ramadan BK, Schaalan MF, Tolba AM. Hypoglycemic and pancreatic protective effects of Portulaca oleracea extract in alloxan induced diabetic rats. BMC complementary and alternative medicine. 2017;17:1-10.
12. Won HR, Kim SH. Antihyperlipidemic effect of diet containing Portulaca oleracea L. ethanol extract in high fat diet-induced obese mice. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition. 2011;40(40):538-43.
13. Sutjiatmo AB, Azhari F, Vikasari SN. Vasodilatation Effects of Portulaca Oleracea L. Ethanol Extract on Animal Models. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing; 2022. p. 012015.
14. OUA. Pharmacopée africaine. Méthodes générales d'analyses. Vol. 1. Lagos: Lagos (Nigeria), CSTR/OUA; 1988. 264 p.
15. Bruneton J. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 5e édition. Lavoisier, Paris: Technique et Documentation, Lavoisier Paris, France; 2016. 1487 p.
16. Rokia S, Halimatou KA, Ouassa D, Drissa D. Activité diurétique et salidiurétique d'une recette utilisée en médecine traditionnelle pour le traitement de l'hypertension artérielle. MALI MEDICAL. 2009;24(4).
17. Kau S, Keddie J, Andrews D. A method for screening diuretic agents in the rat. Journal of pharmacological methods. 1984;11(1):67-75.
18. Haïdara M, Dénou A, Diarra ML, Tembely AD, Sanogo R. Etude pharmacognosique de Prosopis africana et Tamarindus indica, deux plantes utilisées dans la prise en charge de la dysfonction érectile au Mali. Pharmacopée et médecine traditionnelle africaine. 2021;20(2):89-96.
19. Chanda S. Importance of pharmacognostic study of medicinal plants: An overview. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2014;2(5):69-73.
20. Asadi Gharneh HA, Reza Hassandokht M. Chemical composition of some Iranian purslane (Portulaca oleracea) as a leafy vegetable in south parts of Iran. In: International Symposium on Vegetable Production, Quality and Process Standardization in Chain: a Worldwide Perspective 944. 2008. p. 41-4.
21. Santiago-Saenz YO, Hernández-Fuentes AD, Monroy-Torres R, Cariño-Cortés R, Jiménez-Alvarado R. Physicochemical, nutritional and antioxidant characterization of three vegetables (Amaranthus hybridus L., Chenopodium berlandieri L., Portulaca oleracea L.) as potential sources of phytochemicals and bioactive compounds. Journal of Food Measurement and Characterization. 2018;12:2855-64.
22. ALAOUI L, JAONINA MG, Keba N. Rôles des minéraux (Sodium, Potassium, Calcium et Magnésium) dans la prévention et la prise en charge de l'hypertension artérielle. Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires. 2020;8(2).
23. Okafor IA, Ezejindu DN. Phytochemical studies on Portulaca oleracea (purslane) plant. GJBAHS. 2014;3(1):132-6.
24. Kumar BSA, Prabhakarn V, Lakshman K, Nandeesh R, Subramanyam P, Khan S, et al. Pharmacognostical studies of Portulaca oleracea Linn. Revista Brasileira de Farmacognosia. 2008;18:527-31.
25. Londonkar R, Nayaka HB. Phytochemical and antimicrobial activities of Portulaca oleracea L. Journal of Pharmacy Research. 2011;4(10):3553-5.

Biomolécules identifiées de Parkia biglobosa (Mimosaceae) une plante médicinale utilisée au Bénin

Kossi Jean Marie D. Tokoudagba[1], Gouton Alban. Houngbèmè[1] , Yves Champavier[2], Ayidé C. Ahouansou [1], Urbain C. Kasséhin[1]. Fernand A. Gbaguidi[1]

1 Laboratoire de Chimie Pharmaceutique Organique, UFR Pharmacie, Faculté des Sciences de la Santé, Université d'Abomey-Calavi, Campus du Champ de Foire 01BP 188 Cotonou Bénin
Tokoudagba Jean-Marie: tokusj@yahoo.fr +22996844511
[2] Centre de Biologie et de Recherche en Santé, Limoges France

RESUMÉ
Parkia biglobosa (Mimosaceae) est une plante béninoise utilisée contre l'hypertension artérielle et des affections bactériennes [1]. Ce travail vise généralement à identifier des molecules de la fraction d'acetate d'éthyle de l'extrait hydro-éthanolique des feuilles de cette plante. Pour ce faire, l'extrait brut hydro-éthanolique est fractionné avec des solvants de polarité croissante. La fraction acetate d'éthyle a été purifiée par une série de méthodes +chromatographiques [2] jusqu'à l'obtention de composés actifs qui sont soumis aux analyses spectrométriques en vue de la determination de leurs structures [3]. Les interprétations des différents spectres enregistrés (SM, RMN^{1}H et RMN ^{13}C) ont permis d'aboutir à deux molécules que sont **l'acide 4-méthoxybenzoique** (acide anisique) et **l'acide 5-O-(3,4-dihydroxycinnamoyl) -L-quinique** (acide chlorogénique), lesquelles ont été caractérisées par l'état physique, la couleur et la température de fusion. En somme la valeur ajoutée de ce travail réside dans le fait que ces deux molécules n'ont été jamais identifiées auparavant dans cette plante. La recherche d'autres molécules actives de cette plante s'avère indispensable pour mettre au point une chimiothèque naturelle de lutte contre les infections microbiennes.

Mots clés : *Parkia biglobosa*, purification, spectres, composés actifs

Introduction

Parkia biglobosa (Mimosaceae) est un arbre de 10 m à 15 m de haut à port en parasol, à feuilles bipennées alternes utilisé traditionnellement dans les états fébriles et les bronchites pour les feuilles en décoction. Les feuilles pilées en application sur les lèvres feraient disparaître rapidement les boutons de Fièvre. Les folioles légèrement grillées, puis écrasées sont appliquées sur les plaies par brûlure.
La fraction d'acétate d'éthyle de l'extrait hydro éthanolique des feuilles séchées de *Parkia biglobosa* s'est révélée active sur certaines bactéries (Tokoudagba et al 2022). Nous avions jugé indispensable de rechercher des molécules responsables de cette activité microbienne. C'est dans ce cadre que ce travail a été initié et vise à isoler et identifier les molécules bioactives à partir de la fraction d'acétate d'éthyle de cette plante.

MATERIEL ET METHODE

1- Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de feuilles séchées de *Parkia biglobosa* récoltées en décembre 2020 au niveau d'Abomey-Calavi et identifié à l'herbier National de l'Université d'Abomey Calavi. Les feuilles de la plante récoltées ont été lavées puis séchées à la température ambiante au laboratoire de Pharmacognosie pendant deux semaines avant d'être réduites en poudre

2- Préparation de l'extrait brut

L'extraction a été faite à partir de la poudre de feuilles séchées de *Parkia biglobosa* par malaxage de 50g de poudre dans 500 ml d'un mélange hydro éthanolique (40V/60V respectivement) pendant 48 heures. Le filtrat obtenu a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C. Le résidu de ce filtrat a été séché à l'étuve pendant 48H à 40°C pour obtenir un extrait sec

3- Fractionnement liquide -liquide

L'extraction liquide – liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans une ampoule à décanter. La solution est constituée de l'extrait brut dissout dans 50 mL d'eau distillée. Nous avons utilisé de façon successive durant l'extraction 500 mL de cyclohexane, de dichlorométhane, d'acétate d'éthyle et du méthanol Les différentes fractions (phase issue de l'opération contenant les solutés extraits) collectées sont évaporées au rotavapor à 40°C.

4- Purification et isolement

Nous avons réalisé un fractionnement de l'extrait d'acétate d'éthyle et de ses sous fractions par la technique de chromatographie liquide-solide sur colonne à pression atmosphérique (CPA). Les phases stationnaires que nous

avons utilisé sont successivement le gel de silice R P 18 (40-63µm) ; le gel de silice normal (60 PF 254) et le gel de Sephadex LH 20 ; Ces différents gels ont été solubilisé dans du Méthanol (30g dans 150 mL de méthanol) puis coulé dans une colonne de verre. L'éluant sous la pression atmosphérique, entre par une extrémité et sort par l'autre. Il peut être un solvant unique ou un mélange de solvant pour les différents gradients. Les conditions chromatographiques de la partition pour la fraction d'acétate d'éthyle et de ces sous fractions sont présentées ci-dessous :

Dichlorométhane : 100% (conditionnement de la colonne)
Dichlorométhane – Acétate d'éthyle : 90 – 10
Dichlorométhane – Acétate d'éthyle : 70- 30
Acetate d'éthyle - MeOH : 50 – 50
Acetate d'éthyle - MeOH : 20 – 80
MeOH 100 %
Elution : 200 mL des gradients de solvants
Debit de collecte : 5mL/tube à 1 goutte / seconde
Depôt : 200 mg de fraction solubilisée dans 10 mL MeOH

L'analyse des sous fractions obtenues a été effectué par chromatographie sur couche mince avec comme phase mobile les solvants Acétate d'éthyle/MeOH/ H_2O(v/v/v) 81-11-8 et comme révélateur la potasse alcoolique à 10% qui met en évidence la présence des acides phénols, les flavonoïdes et les quinones (Bruneton 1999). Les sous fractions regroupées après la CCM analytique ont été soumises à nouveau à des fractionnements ultérieurs sur CPA. Les fractions en fin de purification sont passés sur une colonne SPE avec le gel de Sephadex pour la chromatographie d'exclusion qui sépare les composés en fonction de leur taille et de leur poids moléculaire (Houngbeme et al, 2015). Les figures 1 et 2 ci-dessous décrivent les étapes de deux sous fractions majeures collectées et à partir desquelles nous avons pu isoler les molécules.

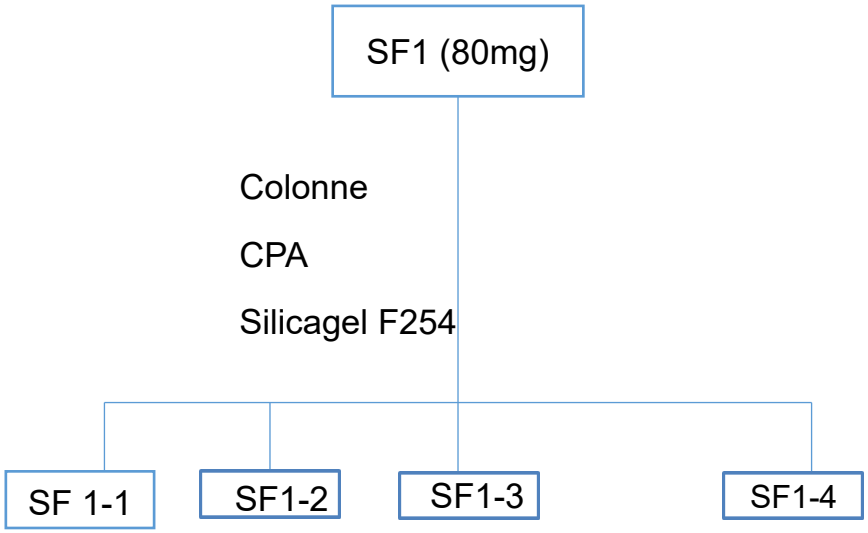


Figure 1 : Schémas montrant les étapes de la purification de la sous fraction SF1

La fraction S/F1 sélectionnée a été à nouveau purifié sur du gel de silice F 254 et a donné 4 sous fractions SF-1 ; SF-2 ; SF-3 ; SF-4
La sous fraction SF-1 révèle deux spots bien séparés à l'UV 254 nm. Ainsi nous avons appliqué la CCM préparative pour gratter les spots majoritaires. Les spots majoritaires grattés sont ensuite séparés par Chromatographie d'exclusion (figure 2)

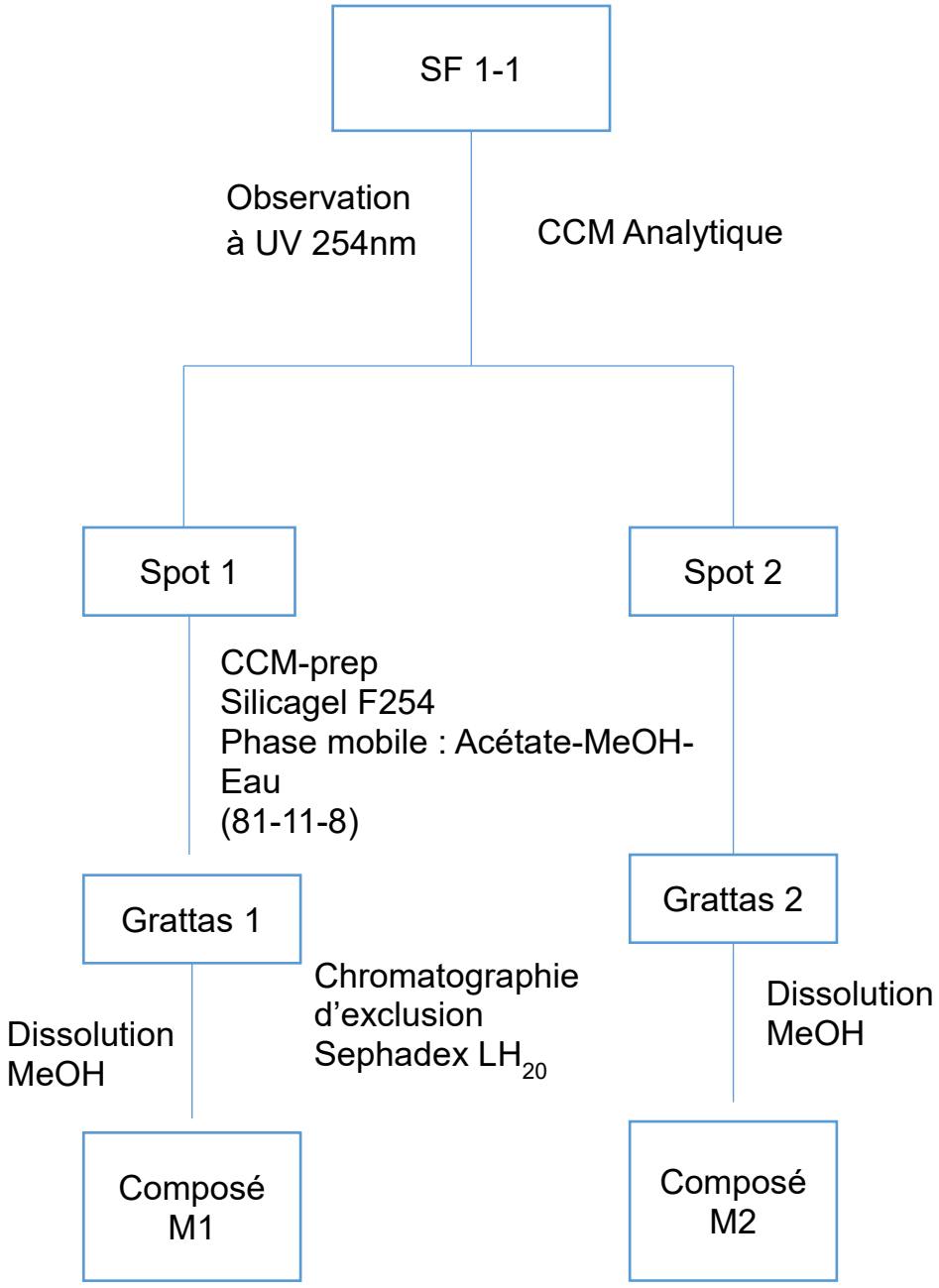


Figure 2 : Schémas montrant les étapes de la purification da la sous fraction SF 1-1

Résultats

1 Rendement extraction

Tableau 1 Rendement des extractions

Matériel végétal	Extrait	Masse	Rendement
Extrait brut (20g)	Extrait C_6H_{12}	0,25 g	1,25%
	Extrait CH_2CL_2	0,29 g	1,45%
	Extrait AcOEt	3,58 g	17,9%
	Extrait MeoH	3,4 g	17%
	Extrait Aqueux	9,25 g	46,2%

2 Collecte des sous fractions

Les différentes sous fractions sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Répartition des tubes collectés après CCM et Révélation

Sous - fractions	Tubes regroupés	Masse obtenus(mg)
S/F1	T 1-13	80
S/F2	T 14- 20	50
S/F3	T 21-40	20
S/F4	T 41 -60	14
Total / Rendement		119/59,5%

3 Structure des molécules isolées

Le traitement des informations issues de différents spectres, a permis d'élucider la structure des composés isolées.

Données spectrométriques du composé M1

- **MS (m/z) :** 153, 157 ($[M+H]^+$) ; 122, 157 ($[M+H]^+$-OCH_3) ; 92, 157 ($[M+H]^+$-COOH).

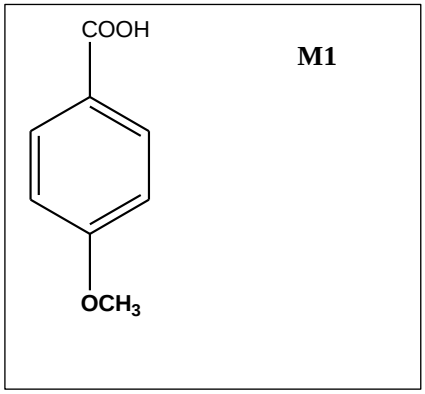
- **1H NMR (CD3OD, 400MHz, δ en ppm)** : δ 6,97 (d, H-aromatique) ; δ 7,96 (d, H-aromatique) ; δ 3,84 (S, H-méthoxy) ; δ 3,34 (dd, H-méthylène) ; δ 10,56 (S, H-carboxylique).

- **13C NMR (CD3OD, 100MHz, δ en ppm) :** δ 170,028 (-COOH) ; δ 165,177 (O-C aromatique) ; δ 132,943 (C aromatique) ; δ 114,814 (C aromatique) ; δ 56,110 (C-méthoxy) ; δ 49,313 (C-méthylène)

Le spectre de masse du composé M1 montre que la formule brute du composé M1 est $C_9H_{10}O_3$ ce qui correspond à la masse moléculaire de 152, 157 g/mol. Les différents fragments majeurs montrent la présence des groupes methoxy et COOH.

Les protons aromatiques ont un déplacement chimique entre 6 et 7 ppm (Houngbeme et al.,2015 ; Harbone,1993, Fatondji et al., 2010). Le spectre RMN H montre 4 hydrogènes aromatiques ayant des déplacements chimiques identiques deux à deux. Cela signifie que le composé aromatique est para disubstitué. Le spectre RMN 13C confirme la présence de carbones aromatiques, de carbone du groupe carboxyle et de carbone méthoxy.

Toutes ces informations sont en accord avec la structure suivante :



Le composé M1 est par conséquent **l'acide 4-méthoxybenzoique (acide anisique)**. C'est un composé de couleur beige et se présente sous forme d'une poudre

Données spectrométriques du composé M2

- **MS (m/z) :** 355,306 ($[M+H]^+$) ; 338,306 ($[M+H]^+$-OH) ; 294,306 ($[M+H]^+$-COOH).

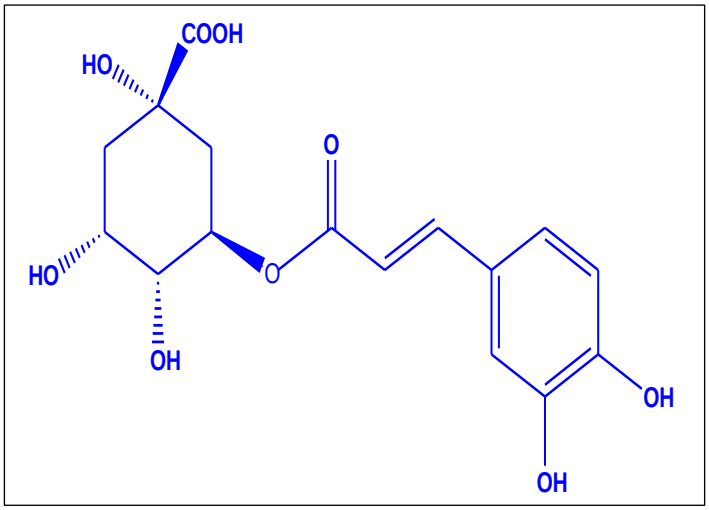
- **1H NMR (CD3OD, 400MHz, δ en ppm)** : δ 2,21-2,24 (m, H méthylène cyclohexane substitué) ; δ 3,30-3,34 (m, H méthyne cyclohexane substitué) ; δ 4,84 (S, pic du solvant) ; δ 5,31-5,35 (dd, H-phénolique) ; δ 6,94-6,96 (d, H-aromatique), ; δ 7,57 (d, H-éthylénique), ; δ 10,85 (S, H-carboxyle)

- **13C NMR (CD3OD, 100MHz, δ en ppm) :** δ 177,310 (-COOH) ; δ 168,879 (COO) ; δ 146,903-149,689 (C phénolique) ; δ 115,35-127,924 (C aromatique) ; δ 71,46-76,321 (CH-methyne cyclohexane) ; δ 38,34-49,992 (CH2-méthylène cyclohexane)

Le spectre de masse du composé **M2** montre que la formule brute du composé **M2** est **$C_{16}H_{18}O_9$** ce qui correspond à la masse moléculaire de 354,306 g/mol. Les différents fragments majeurs montrent la présence des groupes hydroxy, phénol et acide carboxylique.

Le spectre RMN H montre des hydrogènes méthyne et méthylène du cyclohexane et des hydrogènes aromatiques. Le spectre RMN 13C confirme la présence de carbones aromatiques, phénolique, carboxylique et éthylénique (Rajput AP and Rajput T A. 2012 ; Portet, 2007)

La structure probable qui est en accord avec ces informations est celle de l'acide chlorogénique qui est un acide phénol qui réagit avec le KOH alcoolique.



M2

La température de fusion du composé M2 mesurée au banc Kofler est de (208,35 +/- 0,5). Cette valeur est très proche de celle de l'acide chlorogénique standard (207-209).

Le composé **M2** est par conséquent **l'acide 5-O-(3,4-dihydroxycinnamoyl) -L-quinique** (**l'acide chlorogénique)**. Ce composé a la forme d'une poudre de couleur blanche.

CONCLUSION

Nous avons isolé deux molécules de la fraction d'acétate d'éthyle de l'extrait hydro éthanolique des feuilles séchées de *Parkia biglobosa* (Mimosaceae) :

l'acide 4-méthoxybenzoïque (acide anisique) et l'acide 5-O-(3,4-dihydroxycinnamoyl)-L-quinique (acide chlorogénique

La valeur ajoutée de ce travail réside dans le fait que ces deux molécules n'ont été jamais identifiées auparavant dans cette plante

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Kossi Jean Marie D. Tokoudagba**,** Ayide C. Ahouansou, Fernand A. Gbaguidi **[** Phytochemical and Antibacterial Activity of Fractions of Hydroethanolic Extracts of *Parkia biglobosa* (Mimosaceae) and *Carissa edulis* (Apocynaceae)] *International Journal of Science and Academic Research* 2021, 2(12) 3241-3245

Fatondji HR, Gbaguidi F, Kpoviéssi S, Sonounameto E, Lagnika L, Ambaliou S, Moudachirou M, Poupaert J, Accrombessi G: Synthèse, caractérisation et études de propriété antimicrobiennes de la semicarmazone et de thiosemicarbazone de la carvone. J.Soc.ouest-Afr.Chim ; 2010.030 :11-17

Harborne JB: *The flavonoids: advances in research since 1986*. Chapman & Hall / CRC.1993 London.

Houngbèmè AG, Ganfon HMY, Medegan S, Yèhouènou B, Bambola B, Gandonou C, Gbaguidi FA : Antimicrobial activity of compounds from *Acanthospermum hispidum* DC and *Caesalpinia bonduc* (L.) ROXB: Beninese plants used by healers against HIV-associated microbial infections. Journal Applied Pharmaceutical Science Vol.5(06) :2015

AG Houngbeme. C. Gandonou. B Yehouenou. SDS Kpoviessi D Sohounhloue. M. Moudachirou and F. Gbaguidi Phtochemical analysis, toxicity and antibactérial activity of benin medicinal plants extracts used in the treatement of sexually transmitted infections associated with hiv/aids. Int J Pharm Sci Res 2014 ; Vol 5(08) ; 073-081

Portet B: Recherche bioguidée de molecules antipaludiques d'une plante guyanaise: *Piper hostmanianum var. berbicense*. Thèse de doctorat. 2007.Université de Toulouse.

Bruneton J.(1999) Pharmacognosie. Phytochimie et Plantes médicinales ;4ème édition ; Edition médicale internationale ; Paris ;p364-1043

Rajput AP and Rajput TA: Isolation of stigmasterol and betasitostérol from chloroform extract of leaves of *corchorus fascicularis* Lam. International Journal of biological chemistry; 2012. 6(4): 130-135

De nouveaux dérivés d'hydrazones et d'arylidènes maloniques : précieux synthons pour la synthèse de molécules biologiquement actives et d'intérêt pour les fibres kératiniques

TIMOTOU Adéyolé[1, 2] ; ZON Doumadé[1, 2] ; KABLAN Ahmont Landry Claude[1, 2] ; OUATTARA Logopho Hyacinthe[1] ; N'GOUAN Aka Joseph [3] ; ADJOU Ané[2].

1. Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côt'e d'Ivoire.
2. Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT- BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.
3. Laboratoire de Cristallographie et Physique Moléculaire,UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT- BOIGNY de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'ivoire.

Résumé : La synthèse de molécules actives est un enjeu important pour la recherche de nouveaux médicaments efficaces contre de nombreuses pathologies. Ce travail de recherche décrit la synthèse de nouveaux dérivés de d'hydrazones et d'arylidènes maloniques. Ces composés ont été synthétisés en concevant d'abord des dérivés de benzaldéhyde N-substitués par l'action d'une amine cyclique avec le 2-chloro-5-nitrobenzaldéhyde. La condensation de ces aldéhydes avec la tosylhydrazine conduit dans un premier temps aux dérivés d'hydrazones [1]. Ensuite, ces mêmes aldéhydes réagissent avec le cyanoacétate d'éthyle ou malononitrile par application de la réaction de KNOEVENAGEL pour conduire aux arylidènes malonique souhaités [2,3,4]. Ces composés hydraziniques et arylidènes maloniques sont des synthons indéniables dans la synthèse des molécules hétérocycliques à fort potentiel biologique et d'intérêt pour les fibres kératiniques. Les structures de ces composés synthétisés ont été caractérisées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{1}H, ^{13}C et analyse par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). Certains d'entre eux ont été identifiés par cristallographie aux rayons X. Cette étude nous permis de synthétiser de nouveaux arylidènes malonique. Ces différentes molécules seront testées afin d'évaluer leurs activités antibactérienne, antifongique, anticancéreuse et leur cytotoxicité.
Mots-clés : N-substitués aldéhydes, Hydrazone, arylidènes malonique, cristallographie aux rayons X

New derivatives of hydrazones and malonic arylidenes: valuable building blocks for the synthesis of biologically active molecules and interest for keratin fibers

Abstract: The synthesis of active molecules is an important issue in the search for new drugs effective against many diseases. This research work describes the synthesis of new derivatives of hydrazones and malonic arylidenes. These compounds were synthesized by first designing N-substituted benzaldehyde derivatives by the action of a cyclic amine with 2-chloro-5-nitrobenzaldehyde. Condensation of these aldehydes with tosylhydrazine initially leads to hydrazone derivatives [1]. Then these same aldehydes react with ethyl cyanoacetate or malononitrile by application of the KNOEVENAGEL reaction to lead to the desired malonic arylidenes [2,3,4]. This malonic hydrazine and arylidene compounds are undeniable building blocks in the synthesis of heterocyclic molecules with high biological potential and interest for keratin fibers. The structures of these compounds synthesized were characterized by ^{1}H, ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and high-resolution mass spectrometry (HRMS) analysis. Some of them were identified by X-ray crystallography. These different compounds will be tested to evaluate their antibacterial, antifungal, anticancer and cytotoxic activities.
Key-words : N-substituted aldehydes, hydrazones, malonic arylidenes, X-ray crystallography

I.INTRODUCTION

Face à la résistance de plus en plus importante que développe les agents pathogènes vis-à-vis des médicaments censés les combattre, il devient impérieux d'orienter la recherche vers la L'élaboration de nouvelles entités chimiques bioactives plus efficaces. Cela demande la plupart du temps la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone (C-C) qui s'inscrivent dans de nombreuses synthèses organiques. Pour ce faire il faut cibler des synthons qui peuvent satisfaire convenablement à cette exigence du point de vue chimique. Pour répondre à la mise au point de nouveaux hétérocycles à propriétés biologiges, nous nous sommes intéressants à deux types de squelette de base que sont les hydrazones et les arylidènes maloniques. Les hydrazones sont des composés organiques particuliers issus de la famille des bases de Schiff et comprenant la chaîne -C=NN- . Ils constituent une classe importante d'intermédiaires chimiques, qui peuvent agir comme électrophiles ou nucléophiles dans nombreuses Elles possèdent également un large éventail de propriétés biologiques. Quant aux dérivés d'arylidène

maloniques qui sont obtenus à partir des composés à méthylènes activés sont des intermédiaires très utiles pour la synthèse d'une variété de composés hétérocycliques
Ils leur est reconnu également des propriétés thérapeutiques indéniables. Des méthodes se synthèse de ces composés ont été largement présentées dans la littérature **[1,2,3,4]**.
Ce travail présente la synthèse de nouvelles hydrazones et d'arylidène maloniques à partir d'aldéhydes aromatiques fonctionnalisés.

II. MATERIEL ET METHODES

II.1. Matériel de laboratoire et produits chimiques

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone 13 ont été enregistrés respectivement à 300 et 75 MHz sur un spectromètre BRÜKER ADVANCE DPX 300, en prenant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS) L'attribution des déplacements chimiques des protons et des carbones a été effectuée par DEPT 135, DEPT 90 ainsi que par la RMN bi dimensionnelle (Cosy H-H ou HMQC).
Les points de fusion (F°) ont été déterminés avec un appareil banc de Kofler.
Les spectres de masse haute résolution (SM-HR) ont été réalisés en utilisant un appareil HP5989X. Les purifications sur colonne ont été réalisées avec la silice de granulométrie 40-60 µm. Toutes les analyses spectroscopiques ont été effectuées au laboratoire CEISAM de l'Université de Nantes.
Les solvants utilisés sont le dioxane, le DMF, l'acétate d'éthyle, l'éthanol, lé dichlorométhane et les produits de synthèse.

II.2. Synthèse chimique

II.2.1. Méthode de synthèse des arylhydrazones 4

Elle se fait en trois étapes :

- Synthèse du **2-chloro-5-nitro benzaldéhyde 2**
  Au 2-chlorobenzaldéhyde (**1**) (1 eq, 71,4 mmol), un mélange de H2SO4 (40 mL) et de HNO3 (40 mL) a été ajouté goutte à goutte à 0°C pendant environ 10 min à l'aide d'une ampoule à brome. Après agitation à température ambiante pendant 24 heures, le Le mélange réactionnel a été versé lentement dans 1 L d'eau glacée et laissé cristalliser pendant une nuit à température ambiante. Le les cristaux obtenus sont filtrés, lavés et recristallisés dans un mélange éthanol/eau (80/20). Le **composé 2** était obtenu sous forme de cristaux blancs (11,42 g, 71,4 mmol) avec un rendement de 86 %. p.f. = 76-78 °C.
-
- Synthèse du **5-nitrobenzaldéhyde N-substitué 3a-c**
  Au **2-chloro-5-nitrobenzaldéhyde (2)** (1 éq, 43 mmol) dissous dans 120 mL d'éthanol distillé ont été ajoutés des cycliques amine pyrrolidine, pipéridine et morpholine (1,5 eq, 64,5 mmol), et hydrogénocarbonate de sodium (1,5 eq, 64,5 mmol). Le mélange a été laissé au reflux de l'éthanol pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange est versé dans 150 ml de dichlorométhane, et lavé avec de l'eau (2 x 50 ml). La couche organique a été séchée sur du magnésium sulfate, filtré et concentré sous pression réduite. Le résidu a été purifié par colonne de gel de silice chromatographie (éluant : dichlorométhane/hexane : 40/60).

- Synthèse des **arylhydrazones**
- **Aux composés (4a-c)** (1 eq, 22 mmol) en suspension dans 150 mL d'éthanol distillé, tosylhydrazine (1 eq, 22 mmol) a été ajouté et le mélange a été laissé au reflux de l'éthanol. Au bout d'une heure, le mélange est refroidi à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois à l'éthanol. Le brut était recristallisé dans l'éthanol.

II.2.1. Méthode de synthèse des arylidène maloniques 5 et 6

- Aux composés **aldéhydes N-substitués (3a-c**) (1 éq, 10 mmol) dissous dans 25 ml d'éthanol distillé, on a ajouté soit du malononitrile, soit du cyanoacétate d'éthyle (1,2 éq, 12 mmol). Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique à température ambiante puis 4 mL de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte. Le mélange a été chauffé au reflux pendant 2 à 5

heures, puis refroidi à température ambiante. Après cela, le précipité obtenu a été filtré, lavé plusieurs fois et recristallisé dans l'éthanol.

-

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Les arylhydrazones

Les nouvelles **arylhydrazones** (**4a-c**) ont été synthétisées en préparant d'abord trois dérivés de benzaldéhyde **N-substitués (3a-c).** Le précurseur de ces composés, le 2-chloro-5-nitro benzaldéhyde 2, était auparavant synthétisé à partir du 2 chloro benzaldéhyde 1. Ce dernier réagissait dans un mélange d'acide nitrique (HNO3) et d'acide sulfurique (H2SO4) à 0 °C puis à température ambiante. température pour donner le 2-chloro-5-nitro benzaldéhyde 2 avec un rendement de 86 %. La fixation d'un groupe nitro (NO2) à la position -4 du benzène a permis de remplacer facilement le chlore dans le cycle benzénique. Ainsi, la réaction du 2-chloro5-nitrobenzaldéhyde 2 avec diverses amines hétérocycliques (morpholine, pipéridine et pyrrolidine) en milieu basique conduit aux composés 3a-c avec des rendements allant de 67% à 86%. Leur condensation de ceux-ci avec la tosylhydrazine sous reflux d'éthanol a donné des hydrazones (**4a-c**) avec des rendements compris entre 80 et 87 % (schéma 1).

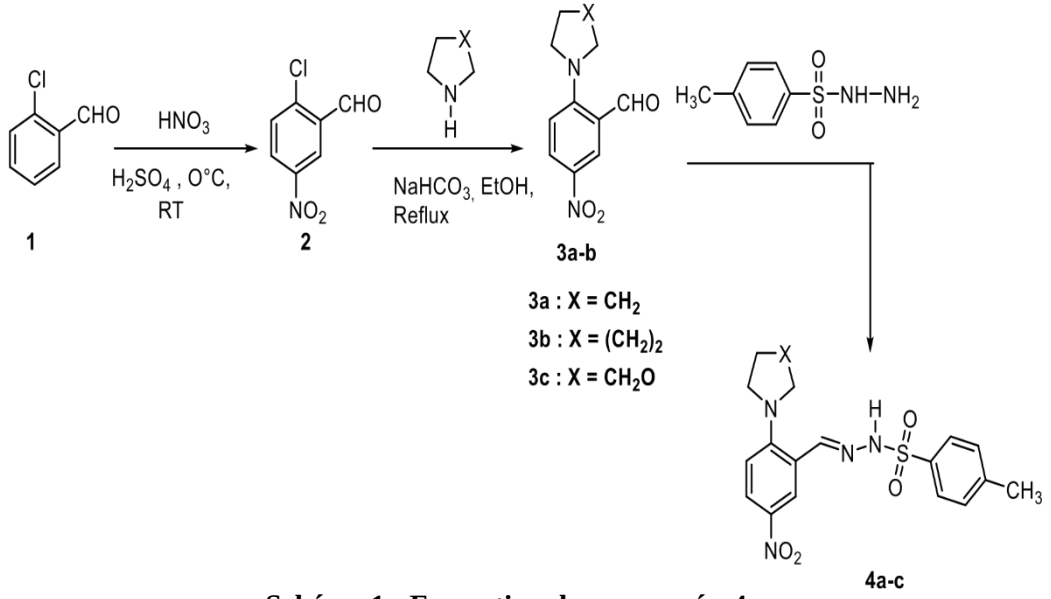


Schéma 1 : Formation des composés 4a-c

Les structures des divers composés ont été confirmées par spectroscopie RMN 1H, 13C et analyse HRMS. Les composés 3a-c ont été caractérisés par la présence d'échafaudages de pyrrolidine, de pipéridine et de morpholine. En effet, ces anneaux apportent de nouveaux déplacements chimiques par rapport à leur précurseur le 2-chloro-5-nitro benzaldéhyde 2. En effet, dans les spectres RMN 1H, on a vu la présence de signaux entre 1,70 - 3 ppm, caractéristiques des protons du méthylène des composés 3a et 3b. Ceux liés à l'azote sont plus déblindés et ressortent à environ 3 ppm. Pour le composé 3c, les protons méthylène liés à l'azote apparaissent autour de 3,3 ppm, et ceux liés à l'oxygène apparaissent autour de 3,7 ppm. Quant aux composés **4a-c**, ils étaient caractérisés par la présence d'une chaîne hydrazone (-CH=N-NH-) et d'un méthyle présent sur le groupement tosyle. Les spectres RMN 1H montrent un singulet autour de 8 ppm caractéristique du proton imine (HC=N-). Une autre apparaît autour de 11,40 à 11,70 ppm caractéristique du proton NH et, enfin une autour de 2,35 ppm caractéristique du groupe méthyle. Trois des composés synthétisés, 3a, 3b et 4b, ont fait l'objet de données cristallographiques. Cette étude a non seulement confirmé la structure des composés mais a également montré la disposition des différents atomes dans l'espace. La structure cristalline du composé **3a (figure 1)** réaliséé montre que la fraction pyrrolidine est désordonnée, comme d'habitude selon certains auteurs Les atomes de ce cycle sont désordonnés à deux positions, à l'exception de l'azote N2, donnant naissance à deux conformères. Le cycle pyrrolidine adopte une conformation en coquille dans les deux conformères par rapport aux atomes de carbone C91 et C92 situés hors du plan formé par les quatre atomes restants.

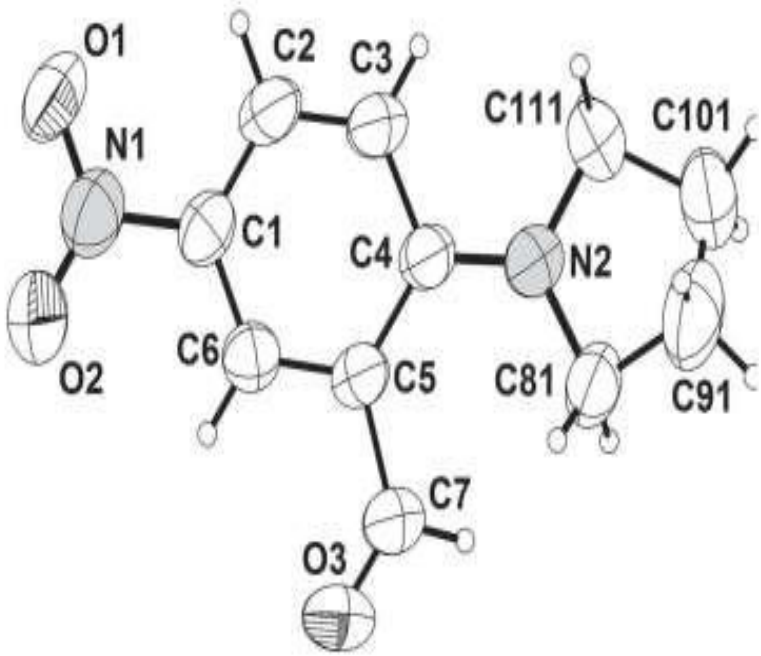


Figure 1 : Diagramme ORTEP de la structure moléculaire du composé 3a

Quant à la structure cristalline du composé 4b, la disposition des substituants autour de la liaison C=N indique que le composé isolé 4b n'est pas plan (**figure 2**). Le cycle pipéridine, représenté par la chaîne N4C7C8C9C10C11 les atomes ont une conformation de chaise. L'azote N4 et le carbone C9 s'écartent du plan défini par la atomes C7C8C10C11, de -0,6822 à -0,6540 Å, respectivement. Le plan du cycle pipéridine forme un angle de 41,62 °C avec le plan du cycle aromatique (C1C2C3C4C5C6

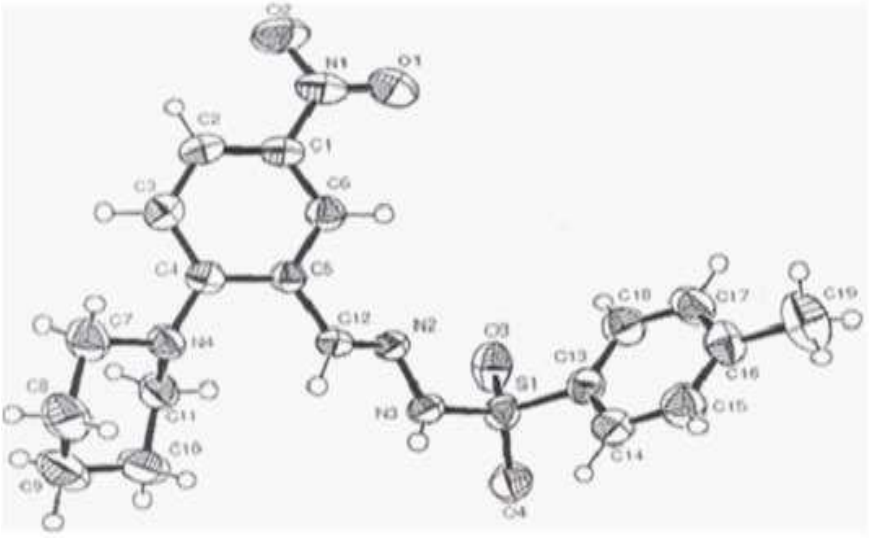


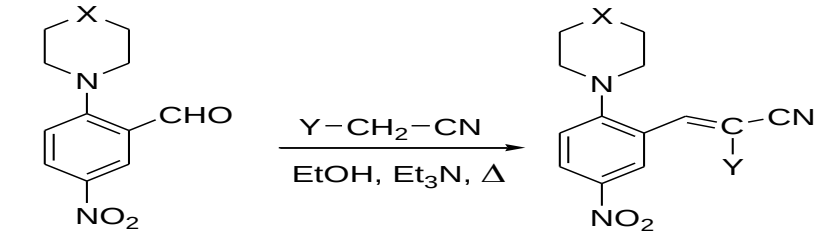
Figure 2 : Diagramme ORTEP de la structure moléculaire du composé 4b

Le mécanisme réactionnel d'obtention des dérivés 4 à partir des composés 3 celui d'une réacion de condensattion usuelle entre une fonction amine et fonction aldehyde avec une éliminaion d'eau.

III.1. Les arhylidènes maloniques

La synthèse des nouveaux benzylidene acrylonitrile **5a-c et 6a-c** a été réalisée en faisant réagir les composés **3a-c** préalablement synthétisés avec le cyanoacétate d'éthyle ou de malononitrile au reflux de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique de triéthyleamine pour aboutir aux arylidènes

maloniques attendus avec des rendements compris entre 66 et 92%. (**Schéma 2**). C'est la réaction de KNOEVENAGEL impliquant les composés à méthylènes activés.



3a-c **3a-f**

3a : X = $(CH_2)_0$
3b : X = CH_2
3c : X = O

5a : X = $(CH_2)_0$, Y= CN
5b : X = CH_2 , Y = CN
5c : X = O , Y = CN
6a : X = $(CH_2)_0$, Y = CO_2Et
6b : X = CH_2 , Y = CO_2Et
6c: X = O , Y = CO_2Et

Schéma 2 : Formation des composés 5a-c et 6a-c

La formation des arylidènes **5** et 6 est mise en évidence par la présence en RMN1H pour la présence pour les six composés du proton éthylénique qui apparait sous forme de singulet autour 8,4 ppm. On note la disparition du signal correspondant au proton de la fonction aldéhyde. Les pics moléculaires ont été observés en spectroscopie de masse.

En tenant compte de la configuration des composés on devrait s'attendre à deux isomères **E** et ***Z*.** Nous avons isolé un seul composé au cours des manipulations. Pour expliquer cela nous avons regardé de plus près l'analyse spectroscopiques aux rayons X (**figure 3**) faite sur l'un des composés à savoir **6a.**

L'on s'aperçoit que la structure moléculaire du composé est dans une conformation **E** en tenant compte de la position des substituants sur la double liaison **C=C.** Cela confirme l'obtention d'un seul composé au cours de la réaction. Dans cette structure le cycle pyrrolidine est dans une conformation chaise. Il n'est pas coplanaire du cycle aromatique.

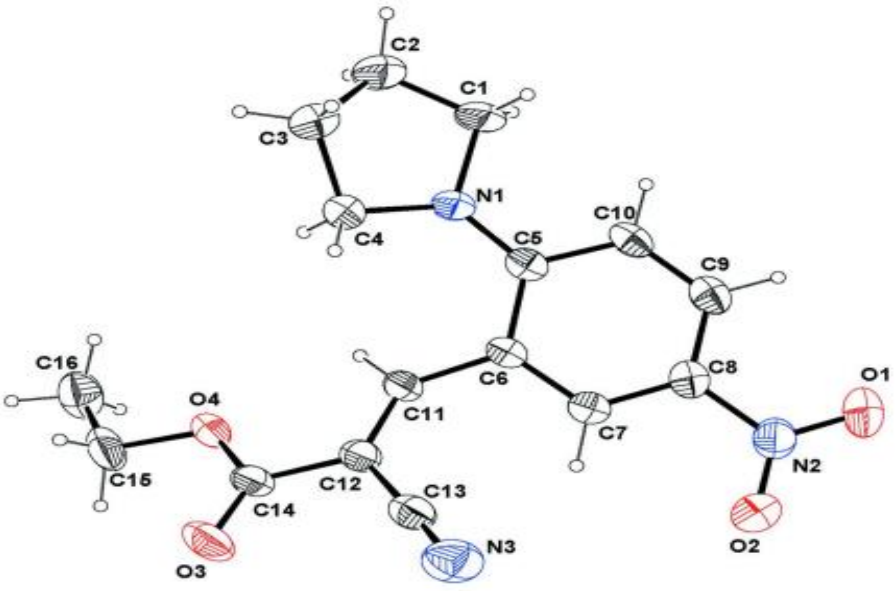


Figure 3 : Diagramme ORTEP de la structure moléculaire du composé 6b

IV. CONCLUSION

Dans ce travail, des dérivés d'arylidènes maloniques et d'arylhydraones ont été élaborés à partir d'aldéhyde fonctionnalisés préalablement synthétisés. Ces synthons ont été utilsés dans des travaux

suivants pour accéder à de nouveaux hétérocycles potentiellement actifs. Tous les composés ont été obtenus avec de bons rendements et leurs structures ont été confirmées par les analyses spectroscopiques RMN ^{1}H, ^{13}C et la spectroscopie de masse. Un composé a fait l'objet de détermination de sa structure aux RX et cela permis de confirmer la conformation E de l'arylidène malonique **6d**. En perspectives il s'agira de faire varier la structure de ces deux familles de composés et d'en faire usage sur le plan chimique et biologique.

References:

[1] Jones, G. *Organic Reactions, Adams, R, Ed., John Wiley & Sons : New York*, **1967**, 15, 204–599.
[2] Zengin, N., Burhan, H., Şavk, A., Göksu, H., Şen, F. Synthesis of benzylidenemalononitrile by Knoevenagel condensation through monodisperse carbon nanotube-based NiCu nanohybrids. *Scientific Reports*, **2020**, 10(1).
[3]. Manabe, K., Oyamada, H., Sugita, K., Kobayashi, S. Use of Acylhydrazones as Stable Surrogates of Unstable Imines in Allylation, Mannich-Type, and Cyanide Addition Reactions. J. Org. Chem., 64(21), 1999, 8054-8057.
[4]. Keith, J. M., Gomez, L. Exploration of the Mitsunobu Reaction with Tosyl- and Boc-Hydrazones as Nucleophilic Agents. J. Org. Chem., 2006, 71(18), 7113-7116.

Etude chimique des feuilles de *Turraea heterophylla*, une plante médicinale de Côte d'Ivoire

Kouadio Kouassi Blaise[1,3*] , Oussou Kouamé Raphael[1] ; Kablan Ahmont Landry Claude[2]; Konan Dibi Jacques[3]
Attioua Koffi Barthélemy[3] ; Dongui Bini kouamé[1]

[1]*Laboratoire de Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE, Daloa, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2] *Département de Mathématiques, Physique et chimie, UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
[3] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
(*) : ***Auteur de correspondance*** *:* **Kouadio Kouassi Blaise :** kouassiblaisekoua434@gmail.com

Turraea heterophylla est une plante médicinale de Côte d'Ivoire utilisée pour traiter le paludisme. L'objectif de cette étude est d'identifier des limonoïdes présents dans les feuilles de cette espèce végétale 20 g de broyât des feuilles de *T. heterophylla* ont été macérés dans le méthanol pendant 24h. La mise en évidence des grandes familles a été faite par la méthode de Attioua et *al.*, 2012 [1]. L'étude dereplicative des molécules a été réalisée par la spectroscopie ultraviolet (UV) et la chromatographie liquide haute performance couplée à la spectroscopie de masse tandem (HPLC-ESI-QTOF-MS/MS) selon la méthode décrite par Konan et *al*., 2019 [2]. L'étude phytochimique menée en combinant les méthodes d'extractions et les méthodes spectrales (UV et HPLC-ESI-QTOF-MS/MS) de l'extrait méthanolique des feuilles a permis d'identifier les structures de trois limonoïdes : la 1,2-dihydroazadirone, 28-nor-4α-carbométhoxy et le mzikonol, déjà isolés de l'espèce *Turraea robusta* [3]. Par contre, ces molécules sont identifiées pour la première fois dans les feuilles de *Turraea heterophylla* de Côte d'Ivoire. Les feuilles de *T. heterophylla* sont riches en limonoïdes, nous souhaitons poursuivre cette étude afin d'isoler et de caractériser de nouveaux limonoïdes des différents organes de cette plante.
Mots Clés : *Turraea heterophylla* ; étude deréplicative ; limonoïdes

Chemical study of leaves of *Turraea heterophylla,* a medicinal plant from Côte d'Ivoire

Turraea heterophylla is a medicinal plant from Côte d'Ivoire used to treat malaria. The objective of this study was to identify limonoids present in the leaves of this plant species. 20 g of crushed leaves of *T. heterophylla* were macerated in methanol for 24 hours. The identification of the main families was done by the method of Attioua et al. 2012 [**1**]. The dereplicative study of the molecules was carried out by ultraviolet (UV) spectroscopy and high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectroscopy (HPLC-ESI-QTOF-MS/MS) according to the method described by Konan et al, *al*., 2019 [**2**]. The phytochemical study carried out by combining extraction and spectral methods (UV and HPLC-ESI-QTOF-MS/MS) of the methanolic extract of the leaves allowed the identification of the structures of three limonoids: 1,2-dihydroazadirone, 28-nor-4α-carbométhoxy and mzikonol, already isolated from *Turraea robusta* species [**3**]. However, these molecules were identified for the first time in the leaves of *Turraea heterophylla* from Côte d'Ivoire. The leaves of *T. heterophylla* are rich in limonoids, we wish to continue this study in order to isolate and characterize new limonoids from the different organs of this plant.
Keywords: *Turraea heterophylla*, deplicative study, limonoids

1. Introduction

La famille des Meliaceae est largement utilisée en médecine traditionnelle ivoirienne. Les espèces de cette famille sont utilisées pour traiter le paludisme, les crises hémorroïdaires, l'hypertension artérielle et l'ulcère de Buruli **[1,2].** Cependant, leur composition chimique qui peut garantir leur utilisation, n'est pas suffisamment établie. Afin de contribuer à la connaissance de la composition chimique des espèces de cette famille, nous avons choisi d'étudier *Turraea heterophylla* Smith (Meliaceae), un arbuste distribué dans les régions tropicales et centrales du monde [**3**]. En Côte d'Ivoire, cette espèce est connu comme un puissant aphrodisiaque [**4**]. Elle est également utilisée pour traiter l'asthme, l'emphysème, les lombalgies et les céphalées [**5**]. Concernant la chimie de cette espèce, la littérature rapporte la présence de tanins, saponines, terpènes, stéroïdes et limonoïdes dans l'écorce des racines [**4** ; **6**]. La présente étude concerne les feuilles de cette espèce, et elle vise à réaliser un criblage phytochimique, puis identifier des limonoïdes par la méthode HPLC-ESI-QTOF-MS/MS.

2. Matériel et Méthodes

Les feuilles de *T. heterophylla ont* été collectées en avril 2016 à Gadouan (Daloa, Côte d'Ivoire). Elles ont été séchées à l'abri de la lumière du soleil au laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière de l'UFHB à température ambiante à 25°C pendant deux semaines. La matière sèche obtenue a été pulvérisée à l'aide d'un broyeur électrique pour faciliter l'extraction des principes actifs.

2.1. Préparation de l'extrait méthanolique des feuilles de *T. hetrerophylla*

L'extrait méthanolique des feuilles de *T. heterophylla* a été préparé selon la méthode décrite [**7**]. Le matériel végétal (20,0 g) séché et broyé a été extrait par macération dans 200 mL de méthanol pendant 24 heures. Après filtration, le Mac est extrait plusieurs fois avec la même quantité de méthanol pendant 24 heures. Le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette opération a fourni 5,1 g d'extrait méthanolique brut. Une partie a servi au criblage phytochimique. Quant à l'autre partie, un prélèvement (5 mg) de l'extrait brut méthanolique a été dissous dans 1 mL de méthanol (analytique, HPLC), puis à l'aide d'une seringue, 1mL de cet extrait est repris dans 1 mL de méthanol. L'extrait est filtré à nouveau à travers un filtre seringue en nylon 0,5 µm. Enfin, 300 µL est pris dans un flacon avant d'être injecté dans la colonne de la HPLC-QTOF-MS/MS.

2.2. Fractionnement de l'extrait méthanolique

L'extrait méthanolique a subi une contre extraction à partir d'hexane, de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle suivant la méthode rapportée [**7**]. L'extrait méthanolique (3,5 g) a été dissous dans 100 mL d'eau et partionné successivement avec l'hexane (3x 100 mL), le dichlorométhane (4x 100 mL) et l'acétate d'éthyle (5x 85 mL). La phase aqueuse résultante a été séchée puis extraite avec le mélange méthanol/eau (3x 100 mL). Les différentes phases organiques obtenues ont été séparément séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination des traces de solvants sous pression réduite, les fractions à l'hexane ($F_{HEX:}$ 1,532 g), au dichlorométhane (F_{DCM}, 1,925 g), à l'acétate d'éthyle (F_{AE} : 2,475 g) et l'extrait aqueux (F_{Aq} : 2,950 g) ont été obtenues

2.3. Criblage phytochimique

2.3.1. Test des polyphénols par réaction avec le chlorure ferrique

A 2 mL de chaque solution, une goutte de solution de chlorure ferrique alcoolique à 2% a été ajoutée. L'apparition d'une coloration bleu noirâtre ou verte plus ou moins foncée indique la présence de polyphénols [**8**].

2.3.2. Tests de stérols et de polyterpènes par la réaction de Lieberman et Burchard

Dans une capsule, 5 mL de chaque solution ont été évaporés sur un bain de sable. Le résidu a été dissous à chaud dans 1 mL d'anhydride acétique, puis transféré dans un tube à essai. Enfin, 0,5 mL d'acide sulfurique concentré y ont été ajoutés. L'apparition, à l'interphase d'un anneau violet, virant au bleu puis au vert, indique la présence de stérols et de terpènes [**8**].

2.3.3. Tests de flavonoïdes par réaction à la cyanidine

Dans une capsule, 2 mL de chaque solution ont été évaporés comme précédemment. Le résidu froid a été repris avec 5 mL d'alcool chlorhydrique dilué à moitié. Le tout a été transféré dans un tube à essai. L'ajout de 2 à 3 copeaux de magnésium révèle la couleur rose-orange ou violacée. Ceci indique la présence de flavonoïdes [**8**].

2.3.4. Tests des tanins catéchiques par le réactif de Stiasny

Dans une capsule, 5 mL de chaque solution ont été évaporés. Au résidu, 15 mL de réactif Stiasny ont été ajoutés. Le mélange est maintenu au bain-marie à 80 ° C pendant 30 min, puis laissé refroidir. L'observation des précipitations en gros flocons caractérise les tanins catéchiques.

2.3.7. Tests alcaloïdes avec le réactif Dragendorff (réactif d'iodobismuthate de potassium)

Dans une capsule, 6 mL de chaque solution ont été évaporés. Le résidu est repris dans 6 mL d'alcool à 96%. La solution alcoolique est distribuée dans deux tubes à essai. Dans le premier tube, ajouter 2 gouttes de réactif Dragendorff. L'apparition d'un précipité ou d'une couleur orange indique la présence d'alcaloïdes [**9**].

2.3.9. Tests de saponines

Dans un tube à essai, 1 mL d'extrait est bien agité pendant 2 min. L'observation de mousses d'au moins 1 cm de haut indique la présence de saponines [**9**].

2.4. Méthode par la HPLCESI-QTOF-MS via le logiciel Masshunter Workstation Software

Le traitement automatisé des données brutes obtenues à partir de la HPLCESI-QTOF-MS de l'extrait des feuilles de *T. heterophylla*, suivi d'une analyse par Agilent Masshunter Workstation Software, conduit à identifier les constituants connus de cet extrait brut. A partir des spectres LC-ESI-MS et MS/MS obtenus, une liste de formules brutes a été générée ; puis le la structure correspondant à la formule la plus proche de la masse est retenue. Chaque molécule protonée $[M+H]^+$ a été sélectionnée selon leur grande abondance

et leur plus grande régularité de fragmentation. Pour confirmer les structures des molécules, les données ESI-QTOF-MS/MS ont été comparées à celles de la base de données publiques (DNP, Reaxys et SciFinder) et de la littérature. L'analyse de l'extrait de méthanol brut de *T. heterophylla* par le Logiciel Masshunter Workstation a donné le chromatogramme LC-ESI-MS, qui révèle plusieurs pics correspondant aux constituants majeurs.

3. Résultats et discussion

3.1. Rendement d'extraction et de fractionnement

Tableau 1 : Rendement de l'extrait méthanolique des feuilles de *Turraea heterophylla* et ses fractions

Echantillons	Aspects physiques	Masses (g)	Rendements (%)
E_{MeOH}	pâteuse	5,1 ± 0.00	25,5 ± 0.00
Fraction $_{Hex}$	pâteuse	0,95 ± 0,32	13,2 ± 0,04
Fraction $_{DCM}$	pâteuse	1,38 ± 0,35	19,2 ± 0,04
Fraction $_{AE}$	pâteuse	1,92 ± 0,38	26,7 ± 0,05
Fraction Aq.	pâteuse	2,52 ± 0,50	35,0 ± 0,07

L'extrait méthanolique des feuilles de *T. heterophylla* a donné un rendement de 25,50 %. Ce rendement indique que les feuilles de *T. heterophylla* contiennent des métabolites secondaires extractibles par le méthanol. On note que les rendements les plus importants sont obtenus avec la fraction aqueuse résiduelle (F_{Aq} : 35 ± 0,07%), suivie de la fraction acétate d'éthyle (F_{AE} : 26,7 ± 0,05%). Ces deux fractions renferment environ 62 ± 0,12%, en masse, des métabolites contenus dans l'extrait brut méthanolique. Le méthanol, l'acétate d'éthyle et l'eau étant des solvants hydrophiles, ceux-ci ont donc la même affinité à extraire les composés hydrosolubles [**10]**. La différence des rendements pourrait être liée à la durée de l'extraction ou à la granulométrie des broyâts, deux facteurs qui ont influencé le rendement d'extraction selon nos résultats [**11**].

3. 2. Criblage phytochimique

Le criblage phytochimique effectué sur le brut extrait au méthanol des feuilles de *T. heterophylla* (E_{MeOH}) ciblaient huit familles de métabolites secondaires suivantes : alcaloïdes, polyphénols, flavonoïdes, tanins, stérols, polyterpènes, quinones et saponines. Les résultats indiquent que seuls les tanins et les quinones sont absents (Tableau 2). Ces résultats sont similaires à celles précédemment obtenues sur les écorces de tige de la même plante [**4 ; 6**]. Cependant, l'absence de tanins dans l'extrait méthanolique des feuilles est contraire aux résultats du travail effectué sur les écorces de racine de la même plante [**5**] ; qui indiquent la présence de tanins. Cette différence s'explique par le fait que les deux organes (feuilles et racines) jouent différents rôles dans la plante et aussi par plusieurs facteurs tels qu'agro-pédologiques, climatiques et géographique. De plus, les familles chimiques caractérisées dans l'extrait méthanolique (E_{MeOH}) sont réparties dans les fractions F_{HEX}, F_{DCM}, F_{AE} et F_{Aq}. Le fait que les polyphénols et les flavonoïdes sont présents dans tous les extraits (non polaire et polaire) confirme qu'il y a coexistence des fromes aglycones et glycosides dans les feuilles de *T. heterophylla*. Concernant les stérols et les polyterpènes, ils ne les trouvent que dans solvants apolaires : hexane et dichlorométhane. Cette observation est normale, puisque ces composés sont généralement très solubles dans les solvants lyophiles tels que les hydrocarbures. La richesse de l'extrait méthanolique des feuilles de *T. heterophylla* pourrait justifier l'utilisation de la décoction dans de nombreux traitements traditionnels [**2**].

Tableau 2 : Tri-phytochimique de l'extrait brut méthanolique des feuilles de *T. heterophylla* et de ses fractions

Métabolites secondaires	Tests chimiques	Extrait	Fractions			
		E_{MeOH}	F_{HEX}	F_{DCM}	F_{AE}	F_{Aq}
Alcaloïdes	Dragendorff-Bouchardât	+	-	-	+	+
Polyphénols	Chlorure ferrique	+	+	+	+	+
Flavonoïdes	Copeaux de magnésium	+	+	+	+	+
Tanins galliques	Réactif Stiasny	-	-	-	-	-

Tanins catéchiques	Chlorure ferrique ($FeCl_3$)	-	-	-	-	-
Stérols et polyterpènes	Liebermann-Bürchard	+	+	+	-	-
Quinones	Ammoniac dilué	-	-	-	-	-
Saponines	Mousse	+	-	-	+	+

+ : Présence **; - :** Absent **; E_{MeOH} :** extrait méthanolique ; **F_{Hex}** : fraction hexanique **; F_{DCM}** : fraction dichlorométhane ; **F_{AE}** : fraction acétate d'éthyle ; **F_{Aq}** : fraction aqueuse résiduelle

3.3. Identification des structures de limonoïdes
3.4.

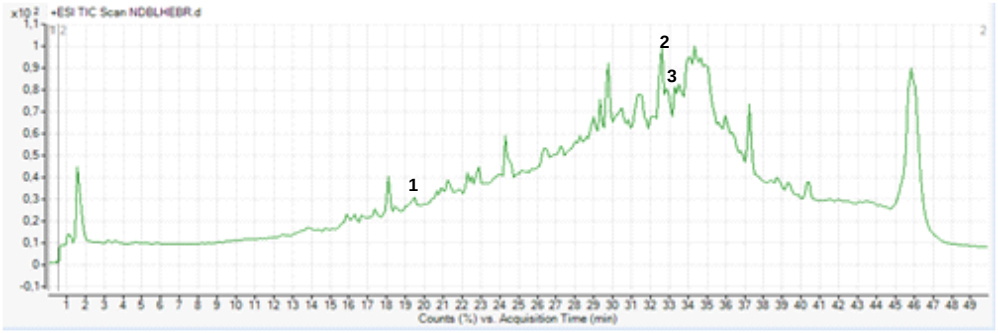


Figure 1 : Chromatogramme HPLC-ESI-Q-TOF-MS de l'extrait MeOH des feuilles de *Turraea heterophylla*

3.3.1.28-nor-4α-carbométhoxy-11β-acétoxy-12α-(2-méthylbutanoyloxy)14,15désoxyhavanensine-1, 7-diacétate

Dans le chromatogramme HPLC-ESI–QTOF-MS (Figures 1), le pic 1 au temps de rétention RT= 19,125 min a été identifié à 28-nor-4α-carbométhoxy-11β-acétoxy-12α(2méthylbutanoyloxy) 14,15-désoxyhavanensine-1,7-diacétate. Pour générer ses spectres ESI-MS et ESI-MS/MS (Figure 2), ce pic a été analysé par Agilent Masshunter Workstation Software.

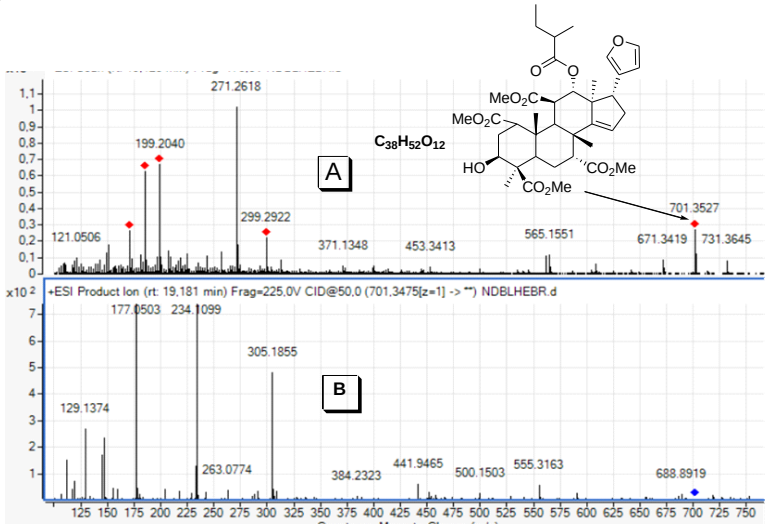


Figure 2 : Spectre ESI-MS (A) et fragmentation ESI-MS/MS (B) du 28-nor-4α-carbométhoxy-11β-acétoxy-12α-(2-méthylbutanoyloxy) 14,15-désoxyhavanensine-1,7-diacétate.

Selon les données du logiciel Masshunter, l'ion moléculaire au pic à m/z 701,3527 $[M+H]^+$ sur le spectre ESI-MS (Figure 2A) correspond à la formule moléculaire $C_{38}H_{52}O_{12}$ (Cal.700.3449). De plus, plusieurs ions caractéristiques fragments MS/MS (Figure 2B) ont été observés à m/z : 555,3163 $[M+H-146]^+$; 441,9465$[M+H-143-114]^+$; 305,1855$[M+H-143-114-57-79]^+$; 234.1099$[M+H-143-114-\ 57-79-71]^+$. A partir cette voie de fragmentation, la structure correspondante a été trouvée dans les bases de données Reaxys et Dictionnaire des produits naturels (DNP) à 28-nor-4α-carbométhoxy-11β-acétoxy-12α-(2-méthylbutanoyloxy) 14,15- désoxyhavanensine-1,7-diacétate. C'est un limonoïde connu précédemment isolé de *Turreae floribunda* [**12**].

3. 3. 2. 1, 2-dihydroazadirone

Le composé correspondant au pic 2, au temps de rétention RT= 32,593 min (Figure 1) a été identifié à la 1,2-dihydroazadirone (Figure 3). Ses spectres ESI-MS et ESI-MS/MS (Figures 3A et 3B) ont été générés par le Logiciel Agilent Masshunter Workstation.

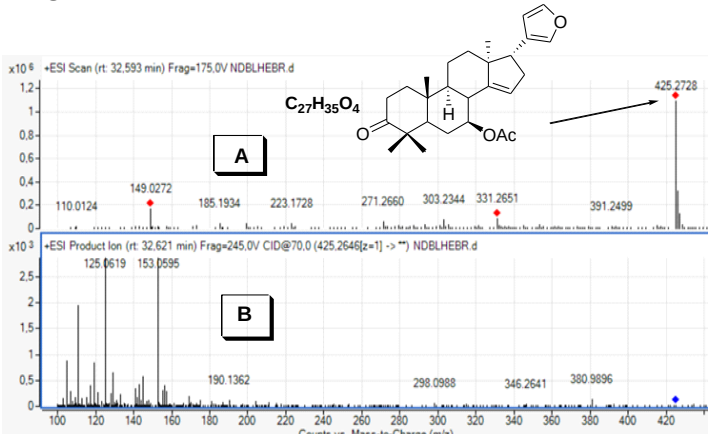


Figure 3 : Spectre ESI-MS (A) et fragmentation ESI-MS/MS (B) du 1, 2-dihydroazadirone

Le pic d'ion moléculaire correspondant à ce composé, a été observé à m/z 425. 2728 $[M+H]^+$ sur le spectre ESI-MS (Figure 3A). Ce composé correspond à la formule moléculaire $C_{27}H_{36}O_4$ (Cal. 424.2650). Plusieurs fragments d'ions caractéristiques MS/MS (Figure 3B) ont été observés à m/z : 425,5810 $[M+H]^+$; 380,9396$[M+H-44]^+$; 346.2641$[M+H-44-34]^+$; 298,0988$[M+H-44-82]^+$; 190,1362$[M+H-44-82-108]^+$. Cette voie de fragmentation correspond à la structure chimique de 1,2-dihydroazadirone (Figure 3) trouvée dans les bases de données Reaxys et Dictionary of Natural Products (DNP). Cette molécule est également un limonoïde connu, déjà isolé des écorces de racine et des écorces de la tige de *Turraea robusta* [**13**].

3.3.3. Mzikonol

Les spectres ESI-MS et ESI-MS/MS (Figures 4A et 4B) de le composé qui a donné le pic 3 au temps de rétention RT=32,944 min (Figure 1) ont été générés par Agilent Masshunter Logiciel de poste de travail.

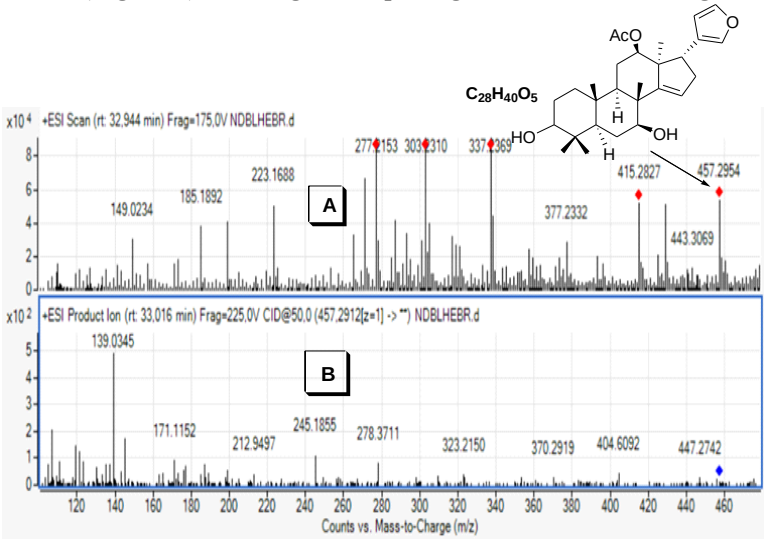


Figure 4 : Spectre ESI-MS (A) et fragmentation ESI-MS/MS (B) du Mzikonol

La formule moléculaire correspondant au pic d'ions moléculaires à m/z 457,2954 [M+H] + (Figure 4A) a été déduit comme $C_{28}H_{40}O_5$. (Cal. 456.2876). La structure correspondante a été fondée dans les bases de données Reaxys et Dictionary of Natural Products (DNP), appelée Mzikonol. Ce limonoïde connu a été déjà isolé des écorces de racine et des écorces de la tige de *Turraea robusta* [**13**]. Plusieurs ions caractéristiques fragments MS/MS (Figure 4B), confirmant cette structure, ont été observés à m/z : 457,2954 $[M+H]^+$; 370,2919$[M+H-87]^+$; 278.3711 $[M+H-87-92]^+$; 245,1855 $[M+H-87-92-33]^+$.

4. Conclusion

Ce travail avait pour objectif de réaliser l'étude phytochimique, puis d'identifier les structures de limonoïdes de l'extrait des feuilles de *T. heterophylla.* L'extrait au méthanol des feuilles grâce aux tests de caractérisation chimique, referme des alcaloïdes, des saponines, des polyphénols, des flavonoïdes, des polyterpènes et stérols. L'analyse par la méthode HPLC-ESI-QTOF-MS/MS de cet extrait a permis d'identifier les structures de trois limonoïdes (1-3). De plus, plusieurs pics révélés n'ont pas été identifiés car leurs structures n'étaient pas trouvées dans les bases de données utilisées. La présence de composés identifiés pourrait justifier l'utilisation traditionnelle de *T. heterophylla* comme antipaludique et aphrodisiaque.

5. Références bibliographiques

[1]. Konan, D.J.; Attioua, K.B.; Kablan, A.C.L.; Kabran, A.F.; Koffi, A.P.; Aka, S. A.G. (2019). New cassane diterpenoids from the root bark of *Erythrophleum suaveolens*. *Phytochemistry Letters*, 31 : 166-169.

[2]. N'Guessan, K. ; Tra Bi, F.H. ; Koné M. W. (2009b). Etude ethnopharmacologique de plantes antipaludiques utilisées en médecine traditionnelle chez les Abbey et Krobou d'Agboville (Côte d'Ivoire). *Journal of Ethnopharmacology*, 44 : 42-50.

[3]. ATIBT. (2016). Nomenclature générale des bois tropicaux. Association technique internationale des bois tropicaux, Paris (France), 152 p.

[4]. Boua, B.B.; Mamyrbékova, B.; Akhanovna, J.; Kouame, B.A.; Bekro Y.A. (2013). Criblage phytochimique et potentiel érectile de *Turraea heterophylla* de Côte d'Ivoire. *Journal of Applied BioSciences*, 68 : 5394-5403.

[5]. Bouquet A. ; Debray M. (1974). Plantes médicinales de la Côte d'Ivoire. Travaux et documents de Contribution, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer. N°32, Paris (France), 231 p.

[6]. Akrofi R. (2011). Extraction, Isolation et caractérisation de certains limonoïdes et composants de l'écorce de racine de *Turraea heterophylla* Smith (Meliaceae). Thèse de Doctorat, Département de Chimie de l'école des Sciences physiques, Université de Cape Côte (Ghana), 90 p.

[7]. Attioua, K.B.; Ramiarantsoa, H.; Boti, J. B.; Vincent, A.A.; Félix, Z.T.; Léon A.D. (2012). Isolation and identification of alkaloids from *Croton lobatus*. *Institute of Pharmaceutical Education And Research*, 13(2) : 1-4.

[8]. Wagner H. (1983). Drogen analyse, Dünschicht chromatographische Analyse von Arzneidrogen. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York (Etats-Unis), 522 p.

[9]. Harbone J. B. (1998). Phytochemical methods. A guide to modern techniques of plants. Analys, 3rd Edition, New York (Etats-Unis), 1380 p.

[10]. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds, seventh Edition, John Wiley and Sons, 512 p.

[11]. Koné, K.; Soro Y.; Siaka S. (2017). Détermination des paramètres influençant le rendement d'extraction hydroalcoolique des métabolites secondaires de *Alchornea cordifolia* (Euphorbiaceae) et *Tridax procumbens* linn (Asteraceae). *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*,44 :15-22.

[12]. Torto, B.; Bentley M.D.; Cole, J.W.; Hassanali, A.; Huang F.Y.; Gelbaum L.; Vanderveer D. G. (1995). Limonoids from *Turraea floribunda*. *Phytochemistry*, 40 : 239-243.

[13]. Rajab, M.S.; Bentley, M.D.; Hassanali A.; Chapya A. (1988). A new limonoid from *Turraea robusta*. *Phytochemistry*, 27: 2353-2355.

Evaluation de l'activité antalgique de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* (Lam.) Waterman récolté au Mali

Cissé Salimatou [1*], Somboro Aimé Ainin [1], Cissé Mody [1], Dembélé Niaboula, Badiaga Mamadou[1], Ousmane Tangara[1], Traoré Nah [1]et Chalard Pierre[2].
[1]*Laboratoire de chimie organique et Substances Naturelles, Faculté des Sciences et Techniques du Mali Bamako BP E3206, Mali.*
[2]*Laboratoire des hétérocycles, des glucides et Huiles Essentielles de la CESMA (Equipe Conception Et Synthèse De Molécules Antalgiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Clermont-Ferrand France.*
*Adresse/téléphone : cissesalimatou@gmail.com / +223 66 76 74 04

Résumé

Dans les sociétés africaines, les plantes ont toujours constitué la principale médication pour différentes pathologies. *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* est une plante médicinale de la famille des Rutaceae, largement utilisée en médecine traditionnelle malienne dans le traitement de nombreuses maladies dont la douleur. L'objectif de l'étude était d'évaluer l'activité antalgique des extraits des feuilles, tiges et racines de cette plante. Des extraits méthanolique, acétate d'éthyle, butanolique et aqueux ont été préparés à partir de la poudre de ces différents échantillons. Les constituants chimiques ont été caractérisés par les réactions en tube. L'activité antalgique des extraits a été évaluée en utilisant la douleur induite par l'acide acétique chez des souris. Le meilleur rendement d'extraction a été obtenu par l'extrait méthanolique des tiges (41%). Le screening phytochimique a montré la présence des coumarines, stérols, terpènes, alcaloïdes, mucilages, tanins et flavonoïdes. L'extrait acétate d'éthyle des racines a montré la meilleure activité antalgique avec 49 % d'inhibition de la douleur. L'activité antalgique des extraits de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* pourrait justifier son utilisation traditionnelle contre la douleur. En perspective, nous envisageons d'approfondir ces travaux pour identifier les composés pouvant trouver une application, notamment dans le traitement de la douleur.
Mots clés : *Zanthoxylum zanthoxyloïdes*, Activité antalgique, douleur, Mali

Evaluation of the analgesic activity of *Zanthoxylum zanthoxyloides* (Lam.) Waterman harvested in Mali

Abstract:
In African societies, plants have always been the main medication for various pathologies. *Zanthoxylum zanthoxyloides* is a medicinal plant of the Rutaceae family, widely used in traditional Malian medicine in the treatment of many diseases including pain. The objective of the study was to evaluate the analgesic activity of the extracts of the leaves, stems and roots of this plant. Methanolic, ethyl acetate, butanolic and aqueous extracts were prepared from the powder of these different samples. The chemical constituents were characterized by tube reactions. The analgesic activity of the extracts was assessed using acetic acid-induced pain in mice. The best extraction yield was obtained by the methanolic extract of the stems (41%). The phytochemical screening showed the presence of coumarins, sterols, terpenes, alkaloids, mucilages, tannins and flavonoids. The ethyl acetate extract from the roots showed the best analgesic activity with 49% pain inhibition. The analgesic activity of *Zanthoxylum zanthoxyloides* extracts could justify its traditional use against pain. In perspective, we plan to deepen this work to identify compounds that can find an application, particularly in the treatment of pain.
Key words: *Zanthoxylum zanthoxyloides*, Analgesic activity, pain, Mali

1. Introduction

Dans les sociétés africaines, les plantes ont toujours constitué la principale médication pour différentes pathologies. Au fil du temps et à force d'expérimenter les effets des différents traitements à base de plantes, les hommes ont finalement créé un lien de complémentarité avec la nature pour mieux utiliser la flore. C'est ainsi que la médecine traditionnelle s'est développée en se basant largement sur

l'utilisation des végétaux. La médecine traditionnelle reste un savoir empirique, qui se repose en grande partie sur la culture des populations locales (Badiaga, 2011).
Contrairement à la médecine conventionnelle, qui recherche les origines et les causes des maladies et infections, la médecine traditionnelle s'attaque directement aux maux. L'étude scientifique de l'utilisation des plantes permet donc de faire un lien entre les deux médecines et pourrait éventuellement, à terme, soulager les populations concernées.
L'investigation des plantes représente un potentiel inestimable pour la découverte de nouvelles substances, si l'on considère que chacune de ces plantes peut contenir des centaines, voire des milliers de métabolites secondaires (Hostettman, 1997).
Ces dernières années, plusieurs molécules isolées des plantes sont devenues des médicaments efficaces. Nous pouvons ainsi citer le taxol qui est utilisé dans le traitement des cancers de l'ovaire et du sein, issu de *Taxus baccata* L. (*Taxaceae*) et l'artémisinine isolée de *Artemisia annua* L. (Asteraceae) qui possède des propriétés antipaludiques (Hostettman, 2001).
Ces propriétés sont dues à la présence des familles chimiques que l'on retrouve chez les plantes telle que les alcaloïdes. (Bruneton, 1993).
Ce travail s'inscrit dans une perspective de découverte de nouveaux composés pouvant trouver une application, notamment dans le traitement de la douleur. La sélection de cette espèce est due au fait que *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* est utilisé comme une panacée en médecine traditionnelle malienne.

Toutefois, l'étude de l'activité antalgique des extraits méthanolique, d'acétate d'éthyle, butanolique et aqueux de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* récolté au Mali n'a jamais été réalisée.
Notre étude vise à évaluer l'activité antalgique des extraits méthanolique, d'acétate d'éthyle, butanolique et aqueux de la poudre végétale des feuilles, des tiges et des racines par l'évaluation de l'inhibition par ces extraits de la douleur provoquée par l'acide acétique (diminution du nombre de crampes) chez les souris.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

2.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé est constitué de feuilles, de tiges et de racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* (Lam.)Watermann. Les organes ont été récoltés dans leur habitat naturel en janvier 2016 à Yanfolila, une ville située dans la région de Sikasso (3ème région du Mali). La récolte a été réalisée avec l'aide d'un tradithérapeute. L'identification de l'espèce a été effectuée par un ingénieur forestier du Département de la Médecine Traditionnelle du Mali (DMT) comme étant *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* (Lam.) Waterman et un échantillon de référence se trouve à l'herbier dudit département sous le numéro 3800/DMT. Les organes ont été séchés à l'ombre, à température ambiante pendant deux semaines dans le laboratoire de Chimie Organique et de Substances Naturelles de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB). Puis ils ont été réduits en poudre à l'aide d'un moulin et conservés dans des sacs en tissus à l'abri de la lumière et de l'humidité pour des analyses ultérieures.

2.1.2. ANIMAUX

L'étude est effectuée sur des souris adultes blanches, de type Swiss, de sexe masculin, provenant de l'élevage du laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Clermont Ferrand.
Leur poids se situe entre 24 et 25 g, elles étaient maintenues dans les mêmes conditions de température (25 ± 2°C), humidité relative située entre 40 et 70%, et l'accès à l'eau et aux aliments à volonté (Laroche, 1990 ; Broustail, 1967). L'utilisation des animaux a été faite en conformité avec les guides d'utilisation des animaux de laboratoire (Institute of Laboratory, 1996 ; Ernest, 1993).

2.1.3. Produits

Les produits testés sont des extraits des feuilles, tiges et racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* récoltés sur le site de Yanfolila.

2.2. Méthodes

2.2.1. Préparation des extraits

Sachant que le matériel végétal renferme souvent des quantités non négligeables de graisses, mais aussi des cires, de terpènes, de pigments et d'autres substances lipophiles qui peuvent perturber le processus extractif notamment en induisant la formation d'émulsion, nous avons procédé à une délipidation préalable de la poudre avec de l'hexane sous agitation électrique continue à une température ambiante pendant 24h à l'aide d'un agitateur métallique de type SKIL. Nous avons ensuite réalisé une filtration sous vide, puis le matériel végétal a subi trois macérations successives dans le méthanol (1 L) pendant 24 h.

Après filtration, le méthanol est évaporé à sec sous pression réduite à 50 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi Rotavapor R-151) pour avoir l'extrait méthanolique sec qui est récupéré dans un flaçon en verre et conservé au réfrigérateur jusqu'à son utilisation.

L'extrait méthanolique sec est résolubilisé dans du méthanol, de l'hexane et de l'eau. Le mélange obtenu est délipidé une seconde fois dans l'hexane 3 fois. L'acétate d'éthyle est ajouté au mélange. Après décantation on obtient la fraction d'acétate d'éthyle. Ensuite le butanol est ajouté au mélange. Après décantation on obtient les fractions de butanol et d'eau. Ces différentes fractions sont concentrées à sec sous pression réduite à 50 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi Rotavapor R-151) pour avoir les extraits d'acétate d'éthyle, de butanol et aqueux secs qui sont récupérés dans des flaçons en verre et conservés au réfrigérateur à + 4 °C jusqu'à leur utilisation (Majhenic et *al.*, 2007).

2.2.2. Screening phytochimique

Le criblage phytochimique des poudres végétales a été effectué selon les travaux réalisés par Bassène E. 2012. Il consiste à identifier les principaux groupes chimiques d'une plante par des réactions de caractérisations en tube avec des réactifs appropriés. L'identification des polyphénols a été faite par la réaction au chlorure ferrique ($FeCl_3$). Les flavonoïdes ont été mis en évidence par le réactif de Shibata ou réaction à la cyanidine. La mise en évidence des stérols et des terpènes a été faite grâce à la réaction de Liebermann. Les tanins ont été mis en évidence grâce au réactif de Stiasny. La recherche des saponosides est basée sur la mesure de l'indice de mousse après agitation dans le sens de la longueur du tube. Les composés réducteurs ont été mis en évidence grâce à la liqueur de Fehling. La recherche des alcaloïdes a été faite à l'aide des réactifs généraux de caractérisation des alcaloïdes : il s'agit des réactifs de Dragendorff, de Bouchardât et de Valser-Mayer. L'identification des hétérosides cardiotoniques est réalisée par trois types de réactifs : de Baljet, de Kedde et de Raymond-Marthoud. Les mucilages ont été mis en évidence par l'éthanol 95%. Quant aux coumarines, la révélation a été effectuée à l'UV 365nm après ajout de l'ammoniac à 25%.

2.2.3. Activité antalgique

L'activité antalgique a été évaluée en utilisant le test de contorsion induit par une solution d'acide acétique à 0,6% sur sept lots de cinq souris. Le DMSO à 25% a été utilisé comme témoin négatif. Le nombre de contorsions a été déterminé pendant 20 minutes après administration de l'acide acétique 0,6% ensuite le pourcentage d'inhibition de la douleur a été déterminé.

Les souris ont été subdivisées en 05 lots de 07 souris :

Lot I	DMSO à 25%
Lot II - IV	Extraits méthanoliques (300 mg/kg)
Lot V	Fraction acétate d'éthyle des racines (300 mg/kg)
Lot VI	Fraction butanol des racines (300 mg/kg)
Lot VII	Fraction Eau des racines (300 mg/kg)

3. Résultats

3.1. Constituants chimiques

Tableau I : Constituants chimiques des échantillons de *Z. zanthoxyloides*

Constituants chimiques	Feuilles	Tiges	Racines
Alcaloïdes	-	+	+
Anthracénosides	-	-	-
Coumarines	+	+	+
Flavonoïdes	+	+	+
Mucilages	+	+	-
Saponosides	-	-	-
Tanins	+	-	-
Stérols et triterpènes	+	+	+

+ : Réaction positive ; - : Réaction négative

3.2. Activité antalgique

Tableau II : Effet antalgique des extraits de *Z. zanthoxyloides*

Constituants chimiques	Nombre de contorsions	% d'inhibition
DMSO à 25%	63	
Feuilles (Méthanol)	44	30
Tiges (Méthanol)	37	41
Racines (Méthanol)	33	48
Fraction acétate d'éthyle	21	66,7
Fraction butanolique	50	21
Fraction eau	35	44

4. Discussion

Les coumarines, flavonoïdes et stérols et triterpènes ont été identifiés dans la poudre des trois échantillons. La présence de ces constituants chimiques sont en faveurs d'une activité antioxydante, antalgique et antiinflammatoire qui pourront justifier l'utilisation traditionnelle de la plante.

Les extraits méthanoliques ont réduit le nombre de contorsions induits par l'acide acétique avec la meilleure activité pour l'extrait méthanolique des racines avec 48% d'inhibition de la douleur. Les fractions obtenues à partir de cet extrait ont réduit aussi le nombre de contorsions induits par l'acide acétique avec une meilleure activité pour la fraction acétate d'éthyle avec 66,7% d'inhibition de la douleur. Ces résultats confirment ceux rapporté dans la littérature **(**OOAS, 2013 ; Matu, 2011**).**

5. Conclusion et perspectives

La présente étude a montré que la poudre des feuilles, tiges et racines sont des sources potentielles de flavonoïdes, coumarines, et stérols et triterpènes. Les extraits ont montré une activité antalgique avec la meilleure activité pour la fraction acétate d'éthyle des racines. En perspective, il s'agira de poursuivre les travaux sur la fraction acétyle des racines de *Zanthoxylum zanthoxyloides* enfin d'isoler les substances actives.

References

- Organisation Ouest Africaine de la Santé (OOAS). 2013. Pharmacopée d'Afrique de l'Ouest. OOAS, Volume 1. KS PRINTCRAFT GH.LTD. KNUST JUNCTION KUMASI, GHANA. 268p.
- Badiaga. M. 2011. Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de *Nauclea latifolia* Smith,
une plante médicinale africaine récoltée au Mali. Thèse de Doctorat. Université de Bamako.184p.
- Broustail M. 1967. La Souris de Laboratoire et son élevage, 3ème Edition, Vigot Frères, Paris.
- Bruneton J. 1993. « Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales ». 2ème édition Lavoisier, Paris.
-Cherrah Y., Alaoui K., Faouzi My A. 2007. Travaux pratiques de pharmacologie, 2ème année de Pharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Rabat.

-Diallo B., Diouf A. 2000. Etude de l'activité analgésique du *Pilostigma reticulatum* (Nguiguis), Odontostomatologie tropicale, N° 92, 5p.

- Ernest D. Olfert, DVM ; Brenda M. Cross, DVM ; et A. Ann McWilliam (1993). Manuel sur le soin et l'utilisation des animaux d'expérimentation, Conseil canadien de protection des animaux, Volume 1.

- Hostettmann K. 1997. «Tout savoir sur le pouvoir des plantes, source de médicaments». Edition Fabre SA, Lausanne, Suisse.

- Hostettmann K. 2001. «Tout savoir sur les plantes médicinales des montagnes». Edition Fabre SA, Lausanne, Suisse.

- Laroche M-J, Rousselet F. 1990. Les animaux du laboratoire : Ethique et bonnes pratiques, Masson, Paris.

- Majhenic L., Kerget M. S., et Knez Z. (2007) Antioxidant and antimicrobial activity of guarane seed extracts.

Food Chemistry. 104, 1258-1268.

Matu, E.N. 2011. Zanthoxylum zanthoxyloïdes (Lam.) Zepern. & Timler. In: Schmelzer, G.H. & Gurib-Fakim, A. (Editeurs). PROTA (Plant Resources of Tropical Africa/ Resources végétales de l'Afrique tropicale), Wageningen, Pays Bas.

- Somboro, A. A. 2010. Thèse de Doctorat Chimie Organique. Contribution à l'étude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques d'une plante médicinale : Guiera senegalensis (Combretaceae). Cotutelle U.B.U.B.P.C.L).

-Tianga Y. Soro, F. Traoré, J. Sakandé. 2009. Activité analgésique de l'extrait aqueux de *Ximenia americana* (Linné) (Olacaceae) ; C. R. Biologies 332, 371.

Synthèse sous irradiation micro-onde de nouveaux dérivés *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines et leur évaluation biologique

Christelle N'Ta Ambeu,[1] Pauline Ferreira,[2] Rémy Le Guével,[3] Anne Corlu,[3,4] Sandrine Ruchaud,[5] Stéphane Bach,[5] Vincent Dorcet,[6] Janat Mamyrbekova,[7] Yves-Alain békro,[7] et Jean-Pierre Bazureau[2,8]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM)), UFR Sciences des Structures de la Matière et de Technologie (SSMT), Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (UFHB), 22 BP 582 Abidjan 22 (Cote d'Ivoire), chris_meliss@yahoo.fr*, nta.loko08@ufhb.edu.ci*

[2]*Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR CNRS 6226, groupe CORINT, Université de Rennes 1 (UR1), Campus de Beaulieu, Bât. 10A, 263 Avenue du Général Leclerc, CS 74205, 35042 Rennes Cedex, France, jean-pierre.bazureau@univ-rennes1.fr*

[3]*Université de Rennes 1, ImPACcell Platform, SFR Biosit, Bât. 8, Campus Villejean, 2 Av. du Prof. Léon Bernard, CS 34317, 35043 Rennes Cedex, France, remy.leguevel@univ-rennes1.fr*

[4]*Université de Rennes 1, Inserm UMR 991, Hôpital Pontchaillou, 2 Rue Henri Le Guilloux, 35033 Rennes Cedex, France, anne.corlu@univ-rennes1.fr*

[5]*Station Biologique de Roscoff, USR 3151, CNRS-UPMC, KISSf platform, Place Georges Teissier, BP 74, 29682 Roscoff, France.*

[6]*Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR CNRS 6226, Centre de Diffractométrie X (cdifx), Université de Rennes 1 (UR1), Campus de Beaulieu, Bât. 10B, 263 Avenue du Général Leclerc, CS 74205, 35042 Rennes Cedex, France, vincent.dorcet@univ-rennes1.fr*

[7]*Laboratoire de Chimie Bio Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN), Université Nangui Abrogoua (UNA), BP 802, Abidjan, Côte d'Ivoire, kojanova1926@hotmail.fr*

[8]*S2Wave platform, ScanMAT UMS 2001 CNRS, Université de Rennes 1 (UR1), Campus de Beaulieu, Bât. 10A, 263 Avenue du Général Leclerc, CS 74205, 35042 Rennes Cedex, France*

Résumé : Les travaux du laboratoire de recherche SoChiMédex (Synthèse organique-Chimie Médicinale et Extractive) de l'Université de Rennes 1 (France) sont basés sur la synthèse de molécules à visée thérapeutique multiple contre la malaria, la leishmaniose, le cancer et les maladies neurodégénératives. Deuxième cause de mortalité à l'échelle mondiale, le cancer représente près d'un décès sur six dans le monde.[1] Le dysfonctionnement de certaines protéines kinases, en milieu cellulaire, est impliqué dans la régulation de l'activité de protéines cibles et le cancer.[2] Face à ce constat, il est urgent d'explorer de nouvelles substances biologiquement actives contre cette maladie invasive. Ainsi, ces travaux ont pour but de synthétiser de nouvelles molécules avec un noyau rhodanine possédant des propriétés anti-tumorales, anticonvulsives, antibactériennes, etc.[3] La synthèse des *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines a été réalisée à partir d'une réaction de monoprotection d'une diamine commerciale, suivie d'une sulfonylation avec des chlorures de sulfonamides et enfin d'une condensation de Knoevenagel en présence de DIPEA, avec le bis-(carboxyméthyl)trithiocarbonate et différents aldéhydes aromatiques. Les nouveaux composés ont été soumis à des tests biologiques *in vitro* sur des lignées cellulaires cancéreuses, des fibroblastes sains et des protéines kinases impliquées dans le cancer. Parmi les molécules synthétisées, cinq (5) ont présenté une activité.[4]
Mots clés : rhodanines, sulfonamides, irradiation micro-onde

Synthesis under microwave irradiation of new derivatives *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylmethylidene rhodanines and their biological evaluation

Abstract: The work of SoChiMedex research laboratory (Organic Synthesis-Medicinal and Extractive Chemistry) at the University of Rennes 1 (France) is based on the synthesis of molecules with multiple therapeutic applications against malaria, leishmaniasis, cancer and neurodegenerative diseases. The second leading cause of death worldwide, cancer accounts for nearly one under six deaths worldwide.[1] The dysfunction of some protein kinases, in the cellular environment, is involved in the regulation of the activity of target proteins and cancer.[2] With this observation, it is urgent to explore new biologically active substances against this invasive disease. Thus, this work aims to synthesize new molecules with a rhodanine nucleus possessing anti-tumor, anticonvulsive, antibacterial properties, etc.[3] The synthesis of *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylmethylidene rhodanines was carried out from a mono-protection reaction of a commercial diamine, followed by a sulfonylation with sulfonamide chlorides and finally by a Knoevenagel condensation in presence of DIPEA, with bis-(carboxymethyl)trithiocarbonate and various aromatic aldehydes. The new compounds were tested *in vitro* on cancer cell lines, healthy fibroblasts and protein kinases implicated in cancer. Among the synthesized compounds, cinq (5) exhibited activity.[4]
Keywords : rhodanines, sulfonamides, microwave irradiation

1. Introduction

L'équipe CORINT (Chimie Organique et INTerfaces) de l'Université de Rennes 1 (France) s'appuie sur des compétences complémentaires en synthèse organique, chimie bioinorganique et en

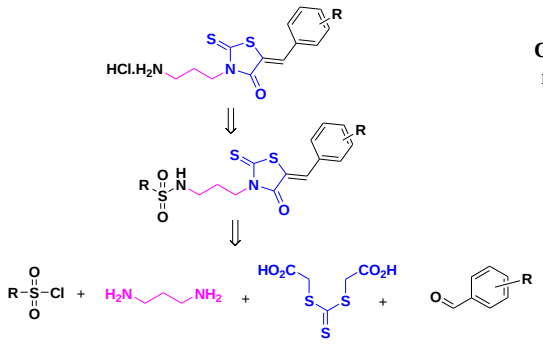
physicochimie. Cet ensemble pluridisciplinaire est situé à l'interface Chimie-biologie qui repose sur l'existence de relations privilégiées développées depuis plusieurs années avec des équipes de biochimistes, biologistes et médecins. Leurs travaux portent essentiellement sur le cancer et l'hépatite C qui sont deux pathologies d'intérêt majeur en santé humaine. Dans cette équipe, se situe le laboratoire de recherche « Synthèse organique-Chimie Médicinale et Extractive **SoChiMédex** » dont les travaux de recherche sont basés sur la synthèse de molécules à visée thérapeutique multiple contre la malaria, la leishmaniose, le cancer et les maladies neurodégénératives (en particulier, la maladie d'Alzheimer).

Au niveau mondial, le cancer est la deuxième cause de mortalité et représente près d'un décès sur six.[1] En France, cette pathologie est la première cause de décès avant l'âge de 65 ans. Face à ce constat, il est urgent d'explorer de nouvelles substances biologiquement actives contre cette maladie invasive, qui est essentiellement soignée par chimiothérapie, radiothérapie et chirurgie. La chimiothérapie utilise des médicaments qui détruisent ou inhibent la croissance des cellules cancéreuses et la recherche de nouvelles drogues ayant un impact sur ces cellules demeure donc un sujet de grand intérêt pour le monde scientifique. En particulier, les chercheurs s'intéressent à la découverte d'inhibiteurs sélectifs vis-à-vis des protéines kinases, qui est devenue le point essentiel pour la recherche de nouveaux agents thérapeutiques.[2] Au sein du laboratoire, plusieurs voies de synthèse de nouveaux composés et d'intérêt thérapeutique comportant une plateforme hétérocyclique ont été mises au point.

Durant ces travaux, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouvelles molécules *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines, avec un noyau rhodanine possédant des propriétés antitumorales, anticonvulsives, antibactériennes, etc[3], qui découlent de travaux antérieurs et qui ont donné des résultats biologiques intéressants.

2. **Matériel et méthodes**

Nous avons développé en six (6) étapes, la synthèse des dérivés *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines à partir de réactifs commerciaux que sont les chlorures de sulfonamides, le 1,3-diaminopropane, le bis-(carboxyméthyl)trithiocarbonate et différents aldéhydes aromatiques (**schéma 1**).



Chlorhydrates de (5Z)-3-(3-aminopropyl)-5-méthylidène-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one (Travaux antérieurs)

Schéma 1: Schéma de rétrosynthèse des dérivés N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines

3. Résultats et discussion

3.1 Schéma général de synthèse

L'accès aux dérivés N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines **9** portant une chaîne 3-aminopropyle en position *N*-3 est développé selon le **Schéma 2**.

La première étape est une réaction de mono-protection d'une diamine commerciale **1** pour la déssymmétriser et lui conférer un caractère de mononucléophile. Puis, elle est suivie d'une réaction de sulfonylation avec des halogénures de sulfonamides aromatiques ou aliphatiques. L'intermédiaire **3** sera déprotégé en milieu acide pour conduire aux composés **4** et neutralisé en milieu basique (composés **5**). Une réaction d'hétérocyclocondensation (réaction de Holmberg) menée sous irradiation micro-onde entre la diamine déprotégée **5** et le réactif commercial bis(carboxyméthyl)trithiocarbonate **6** permet de construire la plateforme rhodanine du composé **7**. Une condensation de Knoevenagel est

ensuite réalisée sur le méthylène actif de la plateforme du composé **7** en présence de DIPEA avec différents aldéhydes aromatiques **8** pour apporter de la diversité moléculaire et générer le fragment 5-arylidène. Il convient de souligner que la transformation de **7** en **9** implique la mise en place d'une méthode « one-pot two-steps » à 3 composants qui a l'avantage de minimiser potentiellement la déprotection du carbamate *N*-Boc (car celui-ci est sensible en milieu acide) et permet de s'affranchir de l'isolement de l'intermédiaire **7**.

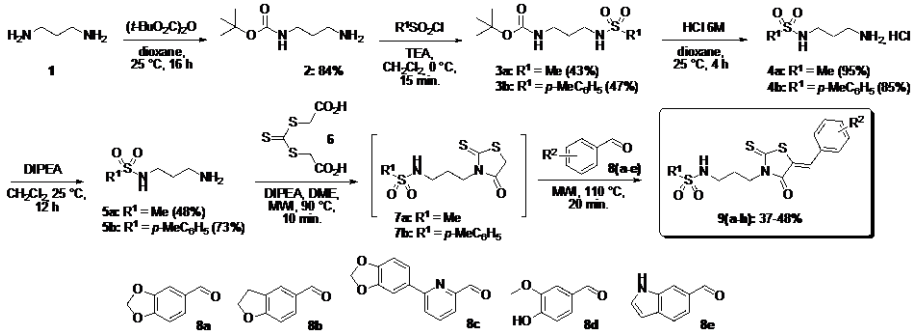
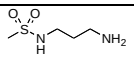
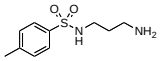
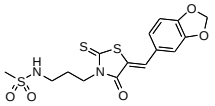
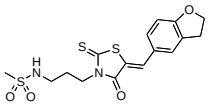
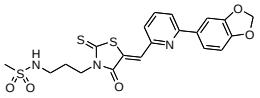
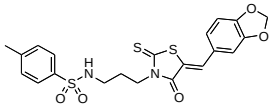
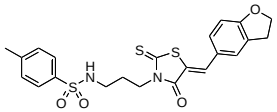
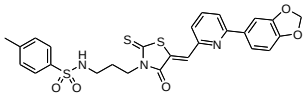
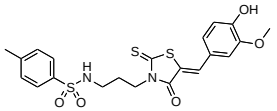
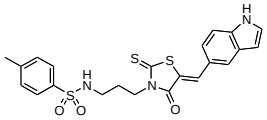


Schéma 2 : schéma général de synthèse des N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines

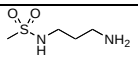
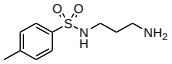
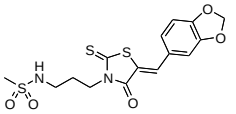
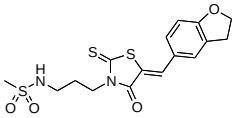
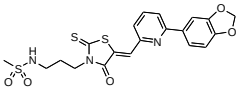
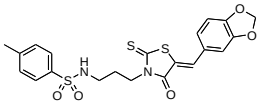
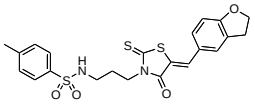
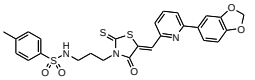
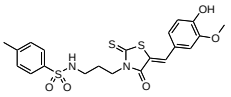
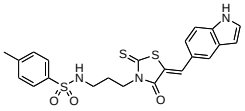
3.2 Tests biologiques

Tableau 1: Résultats de l'activité antiproliférative des composés **5** et des N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines **9(a-h)** sur six lignées cellulaires tumorales

Composés		% de survivants[a] and CI_{50} (µM) de composés sélectionnés[b]					
		Huh7 D12	Caco 2	MDA-MB231	HCT 116	PC3	NCI-H727
5a		104	127	108	108	106	104
5b		91	106	92	108	98	98
9a		82 (5)	79 (10)	80 (33)	77 (>25)	69 (42)	88 (34)
9b		78	97	100	97	90	100
9c		128	113	103	94	101	110
9d		73 (25)	40 (9)	25 (10)	10 (11)	28 (11)	67 (>25)
9e		71 (>25)	45 (7)	25 (12)	49 (24)	39 (9)	92 (>25)
9f		91	124	104	97	95	103
9g		70 (7)	72 (22)	51 (25)	33 (20)	66 (24)	72 (23)
9h		50 (6)	42 (6)	46 (11)	30 (10)	49 (11)	73 (27)
-	**Roscovitine**[c]	21 (15)	3 (15)	21 (12)	10 (9)	24 (13)	30 (43)

[a] Pourcentage de survivants mesurés à 25 µM (après une dose unique, triplicate).
[b] Les valeurs de CI_{50} entre parenthèses sont exprimées en µM et sont la moyenne de trois essais, erreur standard ±0.5 µM.
[c] Utilisée comme un contrôle positif.

Tableau 2: Effet des N-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines **9(a-h)** sur l'activité enzymatique de six protéines kinases [a] impliquées dans le cancer

Composés		Valeurs de CI_{50} (µM) de composés sélectionnés, calculées à partir des courbes dose-réponses					
		*Hs*CDK5 -p25	*Hs*CDK2/Cycl A	*Hs*CDK9/Cycl T	*Ssc*GSK3α/ β	*Ssc*CK 1 δ/ε	*Hs*Aurora B
5a		> 10	> 10	> 10	**3**	> 10	> 10
5b		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
9a		> 10	> 10	> 10	**3.3**	> 10	> 10
9b		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
9c		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
9d		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
9e		> 10	> 10	> 10	**6.1**	> 10	> 10
9f		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
9g		> 10	> 10	> 10	**7**	**1.4**	> 10
9h		> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
-	**Harmine**[b]	8	> 30	0.79	19	1.8	NT[c]

[a] Les protéines kinases sont une famille d'enzymes qui régulent des cascades de phosphorylation réversible de protéines dans les cellules.

[b] Utilisée comme un contrôle positif

[c] NT = Non testé

Au regard des **tableaux 1** et **2**, on note une activité antiproliférative et enzymatique des molécules **9a** (sur SscGSK3α/β, CI_{50} = 3.3 µM et Huh7D12, CI_{50} = 5 µM), **9e** (sur SscGSK3α/β, CI_{50} = 6.1 µM et $CaCO_2$, CI_{50} = 7 µM), **9g** (sur Huh7D12, CI_{50} = 6.1 µM et $CaCO_2$, CI_{50} = 7 µM) et **9h** (sur Huh7D12, CI_{50} = 6 µM et $CaCO_2$, CI_{50} = 6 µM).

Dans nos travaux, la présence d'un groupement pipéronyle sur le composé **9a** influe sur les activités antiproliférative et enzymatique. En effet, il a eu les plus petites valeurs de CI_{50}. De plus, la présence du groupement pipéronyle améliore de 2 fois l'inhibition sur GSK3α/β (2.5 µM). Les composés **9g** et **9h** ont des activités antiproliférative et enzymatique voisines.[4]

4. Conclusion

Ces travaux ont permis de développer de nouvelles molécules *N*-(sulfonamidopropyl)-5-arylméthylidène rhodanines à visée thérapeutique contre le cancer. Celles-ci ont été soumises à des tests biologiques *in vitro* sur six (6) lignées cellulaires cancéreuses et aussi sur six (6) protéines kinases impliquées dans le cancer. Parmi les molécules synthétisées, **5a**, **9a**, **9e**, **9g** et **9h** ont présenté une activité enzymatique et antiproliférative.

5. Références bibliographiques

1- Cadre d'action régional sur la prévention et la lutte anticancéreuse, Union internationale contre le cancer (UICC): Journée mondiale contre le cancer, 2023.
2- Debdab, M.; Carreaux, F.; Renault, S.; Soundararajan, M.; Fedorov, O.; Filippakopoulos, P.; Lozach, O.; Babault, L.; Tahtouh, T.; Baratte, B.; Ogawa, Y.; Hagiwara, M.; Eisenreich, A.; Rauch, U.; Knapp, S.; Meijer, L.; Bazureau, J.-P. *J. Med. Chem.* 2011, *54*, 4172.
3- Alegaon, S. G.; Alagawadi, K. R.; Sonkusare, P. V.; Chaudhary, S. M.; Dadwe, D. H.; Shah, A. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012, *22*, 1917.
4- Christelle N'Ta Ambeu, Pauline Ferreira, Rémy Le Guével, Anne Corlu, Sandrine Ruchaud, Stéphane Bach, Vincent Dorcet, Janat Mamyrbekova, Jean-Pierre Bazureau, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2023, soumis pour publication.

Evaluation microbiologique de douze (12) residus agricoles et agroindustriels pour la production de *trichoderma virens*

BILE Echua Elisabeth Jasmine1*, ABO Kouabenan1

1 Institut National Polytechnique Felix Houphouët Boigny, Yamoussoukro, BP : 1093, Côte d'Ivoire
**auteur correspondant : email : echua.bile21@inphb.ci, téléphone : 00 225 07 59 65 17 97*

RÉSUMÉ

La durabilité du secteur agricole, pilier des économies africaines, est fortement menacée par de multiples contraintes abiotiques et biotiques. En outre, les pesticides chimiques phytoparasitaires constituent une des principales causes de dommages à l'environnement et sur la santé humaine [1]. Dès lors, la lutte biologique utilisant les pesticides microbiens constitue une alternative intéressante ; cependant, la cherté des milieux de culture classiques utilisés pour leur production reste un handicap. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail visant la production de biopesticides microbiens par l'utilisation des résidus agricoles et agroindustriels comme substrats de culture. Pour ce faire, une dizaine de résidus ont été ciblés, analysés et testés pour la culture de souches fongiques et bactériennes définies. Les caractérisations macro et microscopiques réalisées selon la méthode décrite par Kouadio *et al* 2019 [2] nous permettront d'évaluer les potentiels nutritifs des substrats de culture alternatifs et les spores microbiens seront utilisés pour la production de biopesticides testés en culture maraichères afin de réduire (i) les pertes agricoles dues aux attaques parasitaires et (ii) l'impact sanitaire et environnemental des pesticides chimiques. Les résultats de ces travaux contribueront à résoudre le double enjeu de sécurité alimentaire et gestion efficiente des déchets dans l'agriculture.

Mots clés : Résidus agricoles ; alternatifs ; microbiologiques ; biopesticides

Production of microbial biopesticides through the microbiological exploitation of agricultural and agro-industrial residues

ABSTRACT

The sustainability of the agricultural sector, the pillar of African economies, is strongly threatened by multiple abiotic and biotic constraints. In addition, chemical phytoparasitic pesticides constitute one of the main causes of damage to the environment and to human health [1]. Therefore, biological control using microbial pesticides is an interesting alternative; however, the high cost of conventional culture media used for their production remains a handicap. This work aims to produce microbial biopesticides through the use of agricultural and agro-industrial residues as culture substrates. To do this, around ten residues were targeted, analyzed and tested for the cultivation of defined fungal and bacterial strains. The macro and microscopic characterizations carried out according to the method described by Kouadio et al 2019 [2] will allow us to assess the nutrient potential of alternative cultivation substrates and the microbial spores will be used for the production of biopesticides tested in market gardening in order to reduce (i) agricultural losses due to parasitic attacks and (ii) the health and environmental impact of chemical pesticides. The results of this work will contribute to resolving the dual challenge of food security and efficient waste management in agriculture.

Keywords : Agricultural residues; alternatives; microbiological; biopesticides

I. Introduction

L'agriculture ivoirienne représentait 20% du PIB en 2019 et employait 40% de la population active du pays. Le pays est un acteur important dans le secteur agricole à l'échelle du continent et est dans le trio mondial ou africain pour plusieurs produits tels que le cacao, l'anacarde, la banane, la mangue, le coton, l'hévéa, le palmier à huile etc. Selon différentes sources, les déchets agricoles des principales matières premières (cacao, coton, hévéa, huile de palme) sont estimés à entre 15 et 17 millions de tonnes par an et représentent une bonne source de valorisation pour la conception de bioproduits [3]. D'autre part, l'utilisation d'agents microbiologiques pour la formulation de biopesticides microbiens a fait l'objet d'études croissantes au cours des dernières décennies en raison de leur intérêt agronomique considérable dans la lutte contre les maladies et les ravageurs des cultures. En dépit des nombreux avantages qu'offrent les biopesticides microbiens, leur application a été longtemps limitée en raison des coûts de production relativement élevés dus au milieu de culture [4]. L'avènement de nouvelles technologies visant la valorisation des résidus encombrants issus des activités industrielles, agricoles ou domestiques, a favorisé la production de biopesticides à base microorganismes à moindre coût. En outre, contrairement aux milieux synthétiques traditionnels, Les déchets agricoles sont abondants, abordables et diversifiés. Ce mode de valorisation

présente un double avantage puisqu'il permet de résoudre dans certains cas les problèmes liés au traitement et à la gestion de ces matières résiduaires, tout en permettant la production de produit à haute valeur ajoutée.

A cet effet, notre étude est basée sur l'utilisation de résidus agricoles et agroindustriels comme milieux de culture alternatifs de *Trichoderma virens* dans le but de réduire les coûts de production. Les travaux se sont axés sur la croissance et la sporulation de trois souches locales de *Trichoderma virens* sur des milieux de culture à base de Coques de cabosse de cacao (CC), Tourteaux séchés de cajou (TC), Epluchures et Chaire mûre de banane plantain (PB et CB), Parches de café (PC), Balles et Son de riz (BR et SR), Son de maïs (SM), Epluchures d'igname (EI), Jus de pomme de cajou (JPC), Jus de mangues mures (CM), Eau usée d'amidon (EUA) et Mélasse (MEL).

1. Matériel et méthodes

Matériel

Matériel fongique : Trois (3) souches locales de *Trichoderma virens* dénommée R7, E23 et T7 issues des travaux de [5] ont été utilisées.

Milieux de cultures : Deux types de milieu de cultures ont été utilisés ; le milieu classique PDA et les milieux de cultures alternatifs préparés à partir de nos résidus agricoles et agroindustriels. Les potentiels microbiologiques des deux types de milieu de culture sont évalués pour la croissance et la sporulation des trois (3) souches locales de *Trichoderma virens*.

Matériels techniques : L'appareillage technique utilisé est composé entre autres de : boîtes de pétri diamètre 90, emporte-pièces, aiguilles de repiquage, autoclave ; Hotte à flux laminaire permettant un environnement stérile avec bec Bunsen ; étuve, agitateur magnétique, centrifugeuse, hématimètre de Malassez (pour le comptage des cellules fongiques en suspension), micropipette, erlenmeyer, Microscope photonique avec micromètre (grossissement jusqu'à 1000 fois), Balance analytique de portée et de précisions, broyeuse, tamis, mixeur, séchoir électrique et le reste du matériel technique usuel de laboratoire y compris l'alcool et l'eau distillée.

Méthodes

Ciblage et préparation des échantillons : Des résidus agricoles et agroindustriels issus de filières agricoles diverses ont été ciblés et échantillonnés suivant leur teneur relative en amidon, hydrate de carbone et azote entre autres et suivant les travaux déjà effectués dans la littérature [2], [5]–[7]. A l'issu des recherches, les treize (13) résidus consignés dans le tableau 1 ont été le centre d'intérêt de nos travaux. Ces résidus ont été collectés pour la plupart en plantation, sur le marché, auprès des moulins et des unités d'agro transformation.

Après la collecte, les échantillons solides (Coques de cabosse de cacao, Tourteaux séchés d'anacarde, Epluchures et Chaire mûre de banane plantain, Parches de café, Balles et Son de riz, Son de maïs et Epluchures d'igname) ont été lavés, séchés, broyés et conservés sous forme de farine dans des boites hermétiquement fermés pour une meilleure conservation. Tandis que les liquides (Jus de pomme de cajou, Jus de mangues mures, Eau usée d'amidon et Mélasse de pomme de cajou) ont été conservés au réfrigérateur à une température permettant leur bonne conservation.

Analyses physiques et chimiques des échantillons : L'analyse physique et chimique des 13 échantillons a été effectué au Laboratoire de Procédés Industriels, de Synthèse, de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (LAPISEN) de l'INP-HB. Au total, 13 paramètres ont été évalués.

Préparation des milieux de culture : Les milieux de culture classiques et alternatifs ont été préparés selon le procédé du **tableau I** ; puis autoclavés pendant 30 min à 121°C. Après refroidissement doux, ces milieux, complétés avec de l'acide citrique, ont été répartis dans des boîtes de Pétri de diamètre 90.

Activation et purification des souches fongiques : Avant les tests de croissances de nos microorganismes sur les milieux de culture (classiques et alternatifs), les souches de *Trichoderma* isolées et caractérisées par Alex et al., 2018 reçues ont été activées par culture sur milieu PDA ; chaque souche a été repiquée à raison de 3 répétitions par souche, puis s'en est suivi une série de repiquage jusqu'à l'obtention de souches pures.

Evaluation du potentiel microbiologique des résidus agricoles et agroalimentaires : Une fois les milieux figés, des rondelles de 0,5 cm de diamètre de cultures pures de souches actives de *Trichoderma* R7, E23 et T7 ont été ensemencées sur les différents milieux (classiques et

alternatifs) à l'aide d'aiguille de repiquage stériles, ensuite, incubées à l'étuve 28 ± 2 °C. Trois (3) répétitions ont été réalisées pour chaque souche par milieu et des prises de vues ont été réalisées le 3ème, 5ème et 7ème jour.

Au 7ème jour, l'observation macroscopique de chaque isolat a été réalisée. Les indices suivants ont été relevés pour chaque isolat : l'aspect du thalle aérien, sa couleur, la couleur du revers de la boîte, la production ou non de pigments diffusibles, la présence ou non de gouttelettes sur le revers de la boîte, etc.

Après quoi, pour chaque milieu, un isolat a été choisi et repiqué sept (7) fois pour l'évaluation de la vitesse de croissance radiale et le développement mycélien à partir du 2ème jour jusqu'à confluence de la boîte de pétri.

Tableau I : Préparation des milieux de cultures (classique et alternatifs)

Milieux	**Composition pour 1L de milieu**	**Composition pour 500 mL de milieu**
PDA	20g de purée de pomme de terre +20g de glucose +20g d'agar + l'acide citrique	10g de purée de pomme de terre +10g de glucose +10g d'agar + l'acide citrique
Solides	20g de farine solide +20g d'agar + l'acide citrique	10g de farine solide +10g d'agar + l'acide citrique
Liquides	200mL de jus + 30g d'agar + l'acide citrique	100mL de jus + 15g d'agar + l'acide citrique

2. Résultats et Discussion

Les combinaisons aléatoires souches/milieux de culture ont permis d'obtenir au total deux cent dix (210) isolats ; à raison de cinq répétitions par combinaison souches/milieux. La croissance mycélienne des trois (3) souches de *Trichoderma virens* T7, E23 et R7 est visible déjà en moyenne au bout de 03 jours d'incubation (28±2°C) à l'obscurité après le repiquage.

3.1. Facteurs influençant la croissance et la sporulation des souches de *Trichoderma virens*

Le profil macroscopique et microscopique de chaque isolat a permis de montrer la corrélation entre le type de milieu, la souche utilisée et le type de réponse microbiologique. Ce résultat corrobore en partie avec celui de Mateo, 2017 [8] qui a mis en exergue l'effet de la variation des conditions de cultures telles que la température, la lumière et la composition du milieu de culture sur la croissance mycélienne et la sporulation de 6 champignons. De même, Gueye *et al.*, 2017 [9] ont réalisé des travaux sur l'influence in vitro de divers facteurs abiotiques (température, pH, salinité) sur la croissance mycélienne de trois souches locales de *Trichoderma sp* . Au cours de leurs travaux, Une étude préliminaire a été effectuée sur quatre milieux de culture (PDA, MEA, SB et DOX) pour la sélection du milieu d'étude ; ce qui soutient le rôle déterminant de la composition du milieu de culture sur le développement de la souche cultivée. Les résultats des observations macroscopiques de chaque isolat réalisées au 7ème jour portant essentiellement sur l'aspect du thalle aérien, sa couleur, la couleur du revers de la boîte, la production ou non de pigments diffusibles, la présence ou non de gouttelettes sur le revers de la boîte, etc. sont consignés au niveau **tableau II**.

Tableau II : Profils macroscopiques des isolats de *Trichoderma virens* obtenus

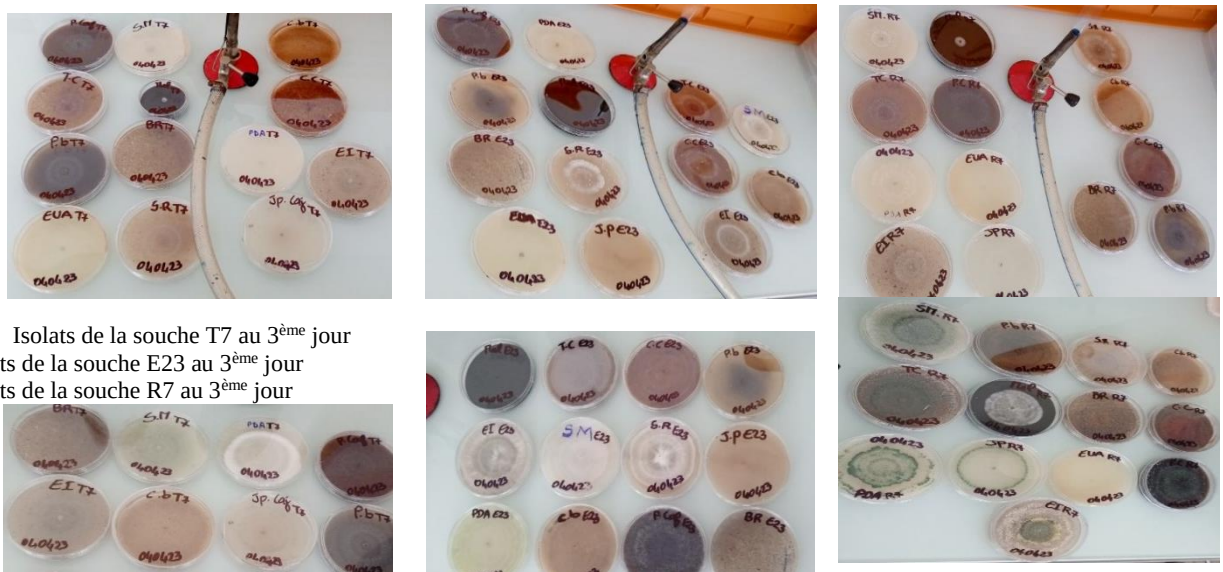
Indicateurs macroscopiques / Isolats	Aspect du thalle aérien	Couleur du thalle mycélien	Couleur du revers de la boîte	Production de pigments diffusibles	Gouttelettes sur le revers de la boîte
T7PDA	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
E23PDA	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
R7PDA	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
T7TC	Fibreux circulaire abondants	Jaunâtre	Orangé vif	Oui	Non
E23TC	Fibreux circulaire abondants	Jaunâtre	Orangé	Oui	Non
R7TC	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Orangé vif	Oui	Non
T7PC	Fibreux circulaire rares concentré en bordure	Jaunâtre	Maron	Non	Oui
E23PC	Fibreux circulaire peu abondants	Jaunâtre	Maron	Non	Oui
R7PC	Fibreux circulaire rares concentré en bordure	Verdâtre	Maron	Oui	Non
T7CC	Fibreux circulaire rares concentré au centre	Orangé	Orangé	Non	Non
E23CC	Fibreux circulaire très rares concentré en bordure	Jaunâtre	Orangé	Non	Non
R7CC	Fibreux circulaire rares concentré en bordure	Verdâtre	Orangé	Oui	Non
T7BR	Fibreux circulaire rares concentré en bordure	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non

E23BR	Fibreux circulaire peu abondants dispersées	Jaunâtre	Maron	Oui	Non
R7BR	Fibreux circulaire abondants dispersées	Verdâtre	Maron	Oui	Non
T7SR	Fibreux circulaire peu abondants	Blanchâtre	Blanchâtre	Non	Non
E23SR	Fibreux circulaire peu abondants	Blanchâtre	Maron	Non	Non
R7SR	Fibreux circulaire abondants concentré au centre	Verdâtre	Orangé	Oui	Non
T7SM	Fibreux circulaire peu abondants concentré au centre	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
E23SM	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
R7SM	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Maron	Oui	Non
T7EI	Fibreux circulaire peu abondant	Jaunâtre	Marron	Oui	Non
E23EI	Fibreux circulaire abondants	Jaunâtre	Maron	Oui	Non
R7EI	Fibreux circulaire abondants	Verdâtre	Maron	Oui	Non
T7PB	Fibreux circulaire abondants	Jaunâtre	Noirâtre	Oui	Non
E23PB	Fibreux circulaire abondants	Blanche	Noirâtre	Non	Non
R7PB	Fibreux circulaire peu abondants concentré au centre	Verdâtre	Orange noirâtre	Oui	Non
T7CB	Fibreux circulaire rares dispersées	Jaunâtre	Orangé	Oui	Non
E23CB	Fibreux circulaire rares dispersées	Verdâtre	Maron	Oui	Non
R7CB	Fibreux circulaire rares concentré au centre	Verdâtre	Orangé	Oui	Non
T7CM	Fibreux circulaire abondant concentré au centre	Verdâtre	Jaunâtre	Oui	Non
E23CM	Fibreux circulaire abondant concentré au centre	Blanchâtre	Jaunâtre	Oui	Non
R7CM	Fibreux circulaire abondant concentré au centre	Verdâtre	Jaunâtre	Oui	Non
T7JPC	Fibreux circulaire abondant	Jaunâtre	Blanchâtre	Oui	Non
E23JPC	Fibreux circulaire abondant	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
R7JPC	Fibreux circulaire abondant	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
T7MEL	Fibreux circulaire abondant	Verdâtre	Maron	Oui	Non
E23MEL	Fibreux circulaire abondant concentré au centre	Jaunâtre	Maron	Oui	Non
R7MEL	Fibreux circulaire abondant concentré au centre	Verdâtre	Maron	Oui	Non
T7EUA	Fibreux circulaire abondant	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non
E23EUA	Fibreux circulaire concentré au centre	Jaunâtre	Blanchâtre	Non	Non
R7EUA	Fibreux circulaire abondant	Verdâtre	Blanchâtre	Oui	Non

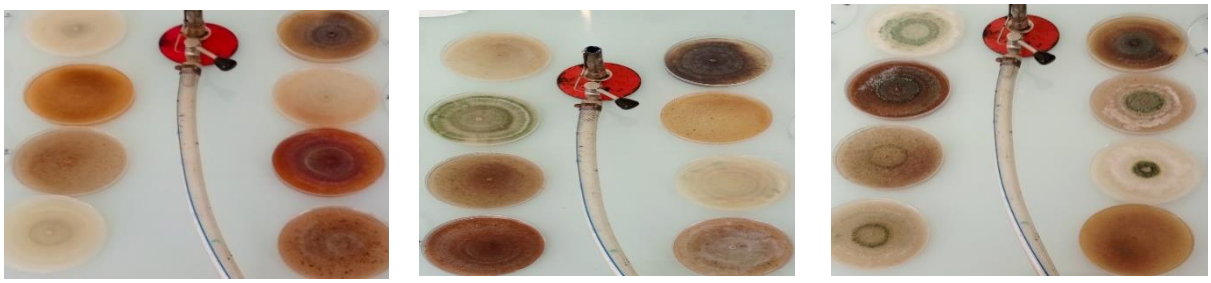
3.2. Milieux de cultures alternatifs optimums pour la croissance et la sporulation de *Trichoderma virens*

En outre, la souche R7 se développe sur tous les milieux alternatifs testés mais suivant des caractéristiques macroscopiques et microscopiques différentes. Cependant, les milieux **CM**, **SM**, **PB**, **TC**, **EI**, **SR** et **JPC** se sont avérés les plus optimaux pour sa croissance et sa sporulation. En revanche, les souches E23 et T7 ont eu un développement nul respectivement sur les milieux CM, MEL et CC. De façon générale, les trois souches confondues R7, E23 et T7 ont eu pour milieux optimaux SM, EUA, EI, TC, SR et CM suivants les résultats des observations macroscopiques et microscopiques effectuées. Les prises de vue réalisées le 3ème, le 5ème et le 7ème jour démontrent la variation de croissance des souches suivant les différents milieux testés (**figure 1**) et le suivi de

la croissance mycélienne des différents isolats pendant 7 jours réalisé démontre des variations de diamètres mycéliens et de vitesse de croissance d'un milieu à un autre et d'une souche à une autre.



Isolats de la souche T7 au 3ème jour Isolats de la souche E23 au 3ème jour Isolats de la souche R7 au 3ème jour Isolats de la souche T7 au 5ème jour Isolats de la souche E23 au 5ème jour Isolats de la souche R7 au 5ème jour



Isolats de la souche T7 au 7ème jour Isolats de la souche E23 au 7ème jour Isolats de la souche R7 au 7ème jour

Figure 1 : Prises de vue des souches de *Trichoderma virens* T7, E23 et R7 au 3ème, 5ème et 7ème jour

Les milieux pures à base de mélasse de pomme de cajou et ceux à base de cabosse de cacao se sont avérés intolérants pour la croissance des souches E23 et t7. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Kouadio *et al,* 2019 [2] qui ont démontrés que les milieux composés de café, de cacao et de mélasse peuvent être utilisés comme milieu de culture de *Metarhizium anisopliae*. Cela peut s'expliquer par la nature des souches utilisées dans notre étude et la formulation des milieux de cultures.

3. Conclusion

Les milieux composés de Son de maïs (SM), Jus de mangues mures (CM), Eau usée d'amidon (EUA), Tourteaux séchés de cajou (TC), Son de riz (BR et SR) et Epluchures d'igname (EI) peuvent être utilisés comme milieu de culture de *Trichoderma virens* en vue de produire un bio pesticide contre les pathologies en cultures maraichères. Suivant les souches utilisées et la formulation de milieux testées, les observations macroscopiques et microscopiques nous ont permis d'évaluer les réactions singulières des souches et d'identifier ainsi le préférendum cultural de chaque souche. Toutefois, ces résultats seront confirmés à grande échelle suivant des paramètres de croissance améliorés. De même, l'étude comparative du potentiel de croissance et de sporulation entre les milieux alternatifs testés et les milieux de référence déjà utilisés (PDA) nous permettra de réduire les coûts de production de *Trichoderma virens* et de gérer efficacement les déchets agricoles afin de rehausser la durabilité du secteur agricole.

4. Bibliographie

[1] E. W. Leatham, P. M. Bath, J. A. Tooze, et A. J. Camm, « Increased monocyte tissue factor expression in coronary disease. », *Br. Heart J.*, vol. 73, nº 1, p. 10-13, janv. 1995, Consulté le: 4 mai 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC483748/

[2] D. L. M. Kouadio, A. Bienvenu, S. Traore, P. Gnonhouri, K. Kobenan, et K. Abo, « Optimisation de la sporulation de dix isolats de Côte d'Ivoire de Metarhizium anisopliae par la culture sur milieux à base de parches de cacao et de café, et de la mélasse », *J. Appl. Biosci.*, vol. 138, p. 14042-14049, 2019.

[3] GIZ, « Partnership Ready Côte d'Ivoire : Gestion et recyclage des déchets organiques », 2018.

[4] A. Yezza, « Conception d'une stratégie de production opérationnelle de biopesticide à base de Bacillus thuringiensis utilisant les boues d'épuration comme substrat de fermentation. », PhD Thesis, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2005.

[5] P. G. Alex, A. L.-N. D. G. Elisée, A. Kouabenan, S. Nakpalo, C. A. Edwige, et K. Daouda, « Valorisation of Cassava Wastewater as Substrate for Trichoderma virens Production, Bio-control Agent Cocoa Black Pod Disease », *Curr. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 30, nº 5, p. 1-8, nov. 2018, doi: 10.9734/CJAST/2018/45488.

[6] A. A. G. Gadji *et al.*, « Utilisation du broyat de péricarpes des cabosses de cacao comme milieu de culture alternatif pour la production de *Bacillus thuringiensis* var. *kurstaki* HD-1 », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 10, nº 2, p. 632, sept. 2016, doi: 10.4314/ijbcs.v10i2.15.

[7] P. R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, et S. Varjani, « Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review », *Bioresour. Technol.*, vol. 343, p. 126126, janv. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126126.

[8] « Mateo - 2017 - IMPACT DES CONDITIONS DE CULTURE IN VITRO SUR LE D.pdf ». Consulté le: 16 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://dune.univ-angers.fr/fichiers/16007031/20173MABTV7630/fichier/7630F.pdf

[9] « Gueye et al. - 2016 - Influence in vitro de divers facteurs abiot.pdf ». Consulté le: 28 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://pdfs.semanticscholar.org/dc38/bda32157c25b003cfb9b19e478856f49b986.pdf

Activité molluscicide des extraits de *Glinus oppositifolius* (L.) Aug. DC. (Aizoaceae)

DENOU Adama[1,*], DIARRA Mamadou Lamine[1], TOGOLA Adiaratou[1,2], HAIDARA Mahamane[1], SANOGO Rokia[1,2]

[1]Faculté de Pharmacie, Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako, BP.1805, Bamako, Mali.
[2]Département Médecine Traditionnelle (DMT), BP.1746, Bamako, Mali.
**Auteur correspondant : Dr. Adama DENOU, Email : denouadamab@gmail.com*

Résumé
Les molluscicides de synthèse ont un impact négatif sur l'environnement et un coût est élevé. En Afrique, les extraits de plantes peuvent constituer une alternative accessible pour le contrôle des hôtes intermédiaires de schistosomes. L'objectif de cette étude était d'évaluer les effets molluscicides des extraits bruts (butanol et acétate d'éthyle) de la partie aérienne de *Glinus oppositifolius* et une molécule pure (GO1) isolée. L'activité molluscicide contre *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi* a été faite par la méthode d'immersion conformément aux directives de l'OMS. Les données de mortalité ont été analysées après 24 heures d'exposition. L'extrait de butanol a montré une concentration létale 50 (CL_{50}) de 64,3 et 91,7 ppm respectivement pour *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi*. La molécule pure, GO1 a donné une CL_{50} de 300 ppm sur seulement *Bulinus truncatus*. Les extraits bruts et la molécule pure de *G. oppositifolius* ont révélé une activité molluscicide dose-dépendante sur *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi*. Une évaluation plus approfondie est recommandée pour l'utilisation éventuelle de ces extraits actifs de *G. oppositifolius*.
Mots clés : *Glinus oppositifolius, Biomphalaria pfeifferi, Bulinus truncatus*, Schistosomiase

Molluscicidal activity of extracts from *Glinus oppositifolius* (L.) Aug. DC. (Aizoaceae)

Abstract
Synthetic molluscicides have a negative impact on the environment and a high cost. In Africa, plant extracts may be an accessible alternative for controlling intermediate hosts of schistosoma. The objective of this study was to evaluate the molluscicidal effects of crude extracts (butanol and ethyl acetate) of the aerial part of *Glinus oppositifolius* and a pure molecule (GO1) isolated. The molluscicidal activity against *Bulinus truncatus* and *Biomphalaria pfeifferi* was made by immersion method according to WHO guidelines. Mortality data were analyzed after 24 hours of exposure. The butanol extract showed a lethal concentration 50 (LC_{50}) of 64.3 and 91.7 ppm for *Bulinus truncatus* and *Biomphalaria pfeifferi* respectively. The pure molecule, GO1 gave a LC_{50} of 300 ppm on *Bulinus truncatus* only. Crude extracts and the pure molecule of *G. oppositifolius* revealed a dose-dependent molluscicidal activity on *Bulinus truncatus* and *Biomphalaria pfeifferi*. Further evaluation is recommended for the possible use of these active *G. oppositifolius* extracts.
Key words*: Glinus oppositifolius, Biomphalaria pfeifferi, Bulinus truncatus*, Schistosomiasis

1. Introduction

La schistosomiase est une maladie tropicale négligée (MTN) causée par des vers parasites de plusieurs espèces du genre Schistosoma. La transmission se produit par des larves parasites qui restent dans les escargots d'eau douce du genre Biomphalaria [1]. Les espèces de schistosomes responsables de la maladie sont *Schistosoma haematobium (S. haematobium), S. mansoni, S. japonicum, S. mekongi* et *S. intercalatum* [2]. La schistosomiase humaine est l'une des infections parasitaires les plus répandues dans le monde et menace l'économie et les systèmes de santé publique des pays endémiques. Cette pathologie est aussi la maladie d'origine hydrique la plus commune chez les populations rurales [3, 4]. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), on estime qu'environ 239 millions de personnes dans 78 pays du monde sont infectées par la maladie. Parmi ces pays, 52 sont endémiques, avec une transmission modérée à élever, entraînant environ 200 000 décès par an [5], avec l'Afrique subsaharienne et certaines parties de l'Asie rapportant l'endémicité la plus élevée. L'Afrique subsaharienne représentait 90% des infections [6]. Au Mali, la prévalence globale est de 30% en 2019 [7]. Dans ce pays, la schistosomiase urogénitale due à *S. haematobium* et la schistosomiase intestinale et hépatique due à *S. mansoni* sont à la fois endémiques [8] et présents autour des grandes installations hydroélectriques, petits réservoirs, ponts et rivières. Le premier est largement répandu dans le pays, alors que le dernier est principalement axé sur les terres irriguées pour la culture de riz de l'Office du Niger dans la région de Ségou. Les zones rurales et périurbaines sont plus exposées aux parasites que les zones urbaines [9, 10]. En 2005, la chimiothérapie préventive à travers des campagnes

d'administration massive de médicaments (AMM) avec le praziquantel (PZQ) (40 mg/kg) a été effectivement mise en œuvre au Mali [11]. Malgré ces traitements annuels ou bisannuels avec les taux de couverture, il a été rapporté que la réinfection se produit sur 12 mois chez les enfants traités des zones endémiques [12]. Bien qu'avec l'adoption de l'administration massive de médicaments ; des auteurs ont révélé que la transmission de la schistosomiase continue à Sotuba, un village périurbain de Bamako [11]. Ainsi pour contrôler la schistosomiase en plus du traitement des personnes infectées, il est important de lutter contre les populations d'escargots (hôtes intermédiaires) comme une option pour réduire le risque de transmission de la maladie. Parmi les molluscicides synthétiques, la niclosamide est la drogue la plus utilisée dans les programmes de lutte contre la schistosomiase en vue de combattre les escargots. Cependant les concentrations efficaces de cette molécule tuent concomitamment les poissons, ce qui constitue un problème dans les zones où la pêche est une source importante de revenue et d'alimentation pour les populations. En plus ce produit est couteux et très peu biodégradable [13]. En Arabie Saoudite, *Biomphalaria pfeifferi* et *Bulinus* sont reconnus comme des mollusques qui transmettent respectivement *S. mansoni* et *S. haematobium* [14].

Le contrôle chimique des escargots, hôtes intermédiaires, à l'aide de molluscicides synthétiques est très coûteux et toxique pour les poissons et les amphibiens [15]. Une alternative logique consiste à utiliser des plantes aux propriétés molluscicides, d'autant plus que ces substances peuvent être efficaces, bon marché, sans danger pour l'environnement et impliqueront plus étroitement la communauté locale dans la lutte contre la schistosomiase. Il a été prouvé que de nombreuses espèces végétales ont des propriétés molluscicides contre différentes espèces d'escargots. La plante la plus puissante connue pour avoir une activité molluscicide contre les escargots hôtes intermédiaires du schistosome est *Phytolacca dodecandra* [16]. *Alternanthera sesselis* [17], *Balanites aegyptiaca* [18] et *Jatropha curcas* [19] figurent également parmi les plantes à activité molluscicide. *Glinus oppositifolius* a été rapporté par les guérisseurs traditionnels pour traiter les douleurs articulaires, les inflammations, la diarrhée, les parasites intestinaux, la fièvre, les furoncles et les troubles cutanés [20, 21]. Un effet molluscicide a été obtenu par des extraits au méthanol et au dichlorométhane de *Glinus oppositifolius* sur trois types d'escargots, *Biomphalaria glabrata*, *Biomphalaria pfeifferi* et *Bulinus truncatus* [22]. En 2016, les travaux de l'équipe de Tandina ménés à Sotuba ont montré que *Biomphalaria pfeifferi* et *Bulinus truncatus* étaient les hôtes intermédiaires de la schistosomiase [11]. Le canal de Farako avec une forte présence de *Biomphalaria pfeifferi* et *Bulinus truncatus* constituerait une potentielle zone de transmission de schistosomiase. Très peu d'investigations ont été menées dans cette zone. Ainsi la présente étude a été entreprise pour évaluer les extraits bruts de butanol et d'acétate d'éthyle et la molécule pure (GO1) de *Glinus oppositifolius* pour leur activité molluscicide au Mali.

2. Matériel et méthodes

2.1 Cadre d'étude

Des travaux de terrain ont été menées dans le canal Farako à Gomidjirambougou (Bamako) tandis que des études de laboratoire ont eu lieu au Département Médecine Traditionnelle de Bamako. Les espèces d'escargots utilisés pour l'étude étaient *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi* collectés au cours des mois de novembre et décembre 2012 dans ce canal Farako. Le site de collecte s'étend sur une centaine de mètres et se situe non loin de la route de Samé. A ce niveau, deux ponts relient la route de Samé à Lazaré. Le site de collecte est caractérisé par des substrats rocheux sableux où le pH de l'eau a varié entre 6 et 7. Cette localité est ombragée avec un ensoleillement moyen.

2.2 Entretien des escargots au laboratoire :

Les animaux ont été manipulés conformément aux principes du bien-être animal dans les expériences scientifiques. Ainsi les escargots apportés du site ont été transférés de l'eau du canal vers l'eau du puits et séparés par espèce. Ensuite, chaque espèce a été placée dans un bac en plastique contenant 50 ml d'eau de puits ayant un pH égal à 5. Les bacs contenant les escargots ont été conservés à une température ambiante et les animaux ont été nourris avec des feuilles fraîches de laitue (Fig. 1 et Fig. 2). Au bout de deux jours l'eau du puits des bacs a été renouvelée. Après trois jours, les escargots ont été transférés dans des solutions de test et un milieu d'essai (eau distillée avec 1% de diméthylsulfoxyde) pour l'évaluation de l'activité molluscicide.



Figure 2: *Biomphalaria pfeifferi* se nourrissant de feuilles fraîches de laitue, photo prise par Dr. Adama Dénou en novembre 2012

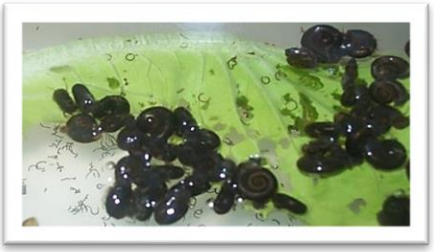


Figure 1: *Bulinus truncatus* se nourrissant de feuilles fraîches de laitue, photo prise par Dr. Adama Dénou en novembre 2012

Matériel végétal

Les extraits butanolique et d'acétate d'éthyle ainsi que la molécule isolée (GO1) de *Glinus oppositifolius* ont été fournis par Feu Pr Drissa DIALLO.

2.4 Activité molluscicide

2.4.1 Préparation des solutions à tester : Ces solutions sont préparées par dissolution d'extraits bruts (extraits de butanol et d'acétate d'éthyle) et du produit pur (GO1) issus de *Glinus oppositifolius* dans de l'eau distillée contenant 1% de diméthylsulfoxyde. Pour préparer la solution mère ; 0,4 g des extraits ont été dissous dans 1 000 millilitres de solution aqueuse de diméthylsulfoxyde pour obtenir une solution à 400 ppm (0,4 g/1000 ml). Cette solution mère a ensuite été utilisée pour faire une série de dilutions pour obtenir 200, 100, 50 et 25 ppm.

2.4.2 Evaluation de l'activité molluscicide : L'activité molluscicide des extraits a été déterminée selon la technique de l'organisation mondiale de la santé [23]. Dix escargots adultes avec des coquilles et ayant la même taille ont été exposés à 50 ml de chaque solution d'essai pendant 24 heures. Les pots transparents contenant dix escargots ont été recouverts de compresse en utilisant une étiquette autocollante afin de retenir les escargots dans le pot. Après exposition, les escargots ont été rincés et maintenus dans le milieu témoin (eau de diméthylsulfoxyde) pendant 1 heure puis observés pour l'effet molluscicide. Un groupe témoin a été maintenu dans de l'eau de diméthylsulfoxyde dans les mêmes conditions expérimentales. Cinq concentrations différentes (400, 200, 100, 50 et 25 ppm) ont été utilisées pour les extraits bruts de *G. oppositifolius* tandis que deux concentrations (400 et 200 ppm) ont été utilisées pour le produit pur de *G. oppositifolius*. Pour chaque concentration des substances testées, l'expérimentation a été faite en triplet. Les mollusques étaient privés de nourriture lors de leur exposition aux substances testées. La mortalité a été enregistrée et les escargots morts ont été retirés immédiatement. Les mollusques morts ont été identifiés soit par la décoloration de la coquille, l'expulsion du corps de la coquille, l'absence de mouvement ou l'absence de réaction à l'irritation du pied avec une aiguille. Les données sont exprimées en pourcentage de mortalité des animaux. L'efficacité des extraits et de la molécule pure de *G. oppositifolius* a été estimée suivant la concentration létale 50 (CL_{50}).

3. Résultats et discussion

Les résultats de l'activité molluscicide sur les escargots sont présentés dans les tableaux I et II. L'extrait de BuOH a montré 100% de décès sur les deux espèces d'escargots à partir de 200 ppm. L'extrait d'EtOAc était plus actif avec 80% de décès sur *Bulinus truncatus* à 100 ppm mais l'extrait de BuOH était plus actif sur *Biomphalaria pfeifferi* avec 80% de décès à 100 ppm (Tableau I). Après 24 heures d'exposition, l'extrait de BuOH a montré une CL_{50} : 64,3 et 91,7 ppm respectivement pour *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi* tandis que l'extrait d'EtOAc présentait une CL_{50} de 86,2 et 116,6 ppm pour les premiers et les derniers escargots respectivement. Ainsi *B. truncatus* est plus sensible aux extraits bruts de *G. oppositifolius* que *B. pfeifferi*.

Nous avons constaté que le produit pur (GO1) avait une faible activité sur les deux espèces d'escargots avec une CL_{50} de 300 ppm pour *B. truncatus* et une $CL_{50} > 400$ ppm pour *B. pfeifferi* (Tableau II).
Les extraits totaux de *G. oppositifolius* étaient plus actifs que le produit pur de la même plante. L'expérimentation a montré que *Bulinus truncatus* est plus sensible que *Biomphalaria pfeifferi*. Les résultats de cette étude ont montré la puissance des extraits bruts de *Glinus oppositifolius* sur *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi*. Au Mali très peu d'activités ont été menées sur les plantes à propriétés molluscicides. Cependant Diallo et al. ont rapporté que l'extrait aqueux de *Glinus oppositifolius* a montré une mortalité de 100% de *B. pfeifferi* uniquement à 200 mg/L [22]. En Éthiopie, l'extrait aqueux de fruits de *Glinus lotoides* avait une activité molluscicide contre *B. pfeifferi* et une activité cercariacide pour *Schistosoma mansoni* [24]. La schistosomiase est une maladie de la population rurale et nécessite la participation de la communauté locale aux programmes de lutte. Selon l'OMS, l'extrait organique brut doit présenter une CL_{90} inférieure à 20 ppm pour être considéré comme un bon candidat molluscicide pour une application directe dans l'eau infectée [23]. Cependant, Mendes et collaborateurs ont suggéré que des extraits utilisés entre 20 et 100 ppm contiendraient une certaine quantité de composants très actifs [25]. En Arabie Saoudite, de nombreuses espèces de la famille des Euphorbiaceae ont présenté une activité molluscicide avec une $LC_{90} > 20$ ppm [14].

Tableau I : Activité molluscicide des extraits bruts (BuOH et EtOAc) de *Glinus oppositifolius* sur les mollusques après 24 heures d'exposition.

Extraits bruts de *G. oppositifolius*	**Concentrations (ppm)**	***Bulinus truncatus***		***Biomphalaria pfeifferi***	
		Taux de mortalité (%)	**CL_{50} (ppm)**	**Taux de mortalité (%)**	**CL_{50} (ppm)**
BuOH	400	100	64,3	100	91,7
	200	100		100	
	100	60		80	
	50	40		0	
	25	0		0	
EtOAc	400	100	86,2	100	116,6
	200	100		100	
	100	80		40	
	50	20		0	
	25	0		0	
Témoin	0	0	0	0	0

BuOH: Extrait butanolique; EtOAc: Extrait d'acétate d'éthyle

Tableau II: Activité molluscicide de la molécule pure (GO1) de *Glinus oppositifolius* sur les escargots après 24 heures d'exposition.

Produit pur *G. oppositifolius*	**Concentrations (ppm)**	***Bulinus truncatus***		***Biomphalaria pfeifferi***	
		Taux de mortalité (%)	**CL_{50} (ppm)**	**Taux de mortalité (%)**	**CL_{50} (ppm)**
GO1	400	60	300	20	> 400
	200	40		0	
Témoin	0	0	0	0	0

GO1: saponoside isolé de *G. oppositifolius*

4. Conclusion

Cette étude a révélé que toutes les substances testées ont une activité molluscicide dose-dépendante sur *Bulinus truncatus* et *Biomphalaria pfeifferi*. De ces résultats couplés aux données de littérature, nous concluons que *Glinus oppositifolius* est une plante prometteuse pour le contrôle des hôtes intermédiaires de schistosomes la schistosomiase au Mali.

5. Remerciements

Le premier auteur remercie beaucoup Siantiki Konaté et Adama Diallo pour leur assistance lors de la collecte des escargots.

6. Dédicace

A la mémoire de Feu Pr Drissa DIALLO décédé le 07 juin 2021; que son âme repose en paix.

7. Bibliographie

[1]. Rangel LS, Gomes KN, Santos JA, Faria RX. Bioactivity of substances isolated from natural products on mollusks *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818)(Planorbidae): a review. Brazilian Journal of Biology. 2023; 83:e266526.
[2]. Donohue RE, Mashoto KO, Mubyazi GM, Madon S, Malecela MN, Michael E. Biosocial determinants of persistent schistosomiasis among schoolchildren in Tanzania despite repeated treatment. *Trop Med Infect Dis.* 2017; 2(4): 61.
[3]. Chitsulo L. A new impetus is required for neglected infectious disease. Ghana Med J. 2005; 39(3):80.
[4]. Uchendu O, Oladoyin V, Idowu M, Adeyera O, Olabisi O, Oluwatosin O, et al. Urinary schistosomiasis among vulnerable children in a rehabilitation home in Ibadan, Oyo state, Nigeria. BMC Infect Dis. 2017; 17(1):487.
[5]. World Health Organization (WHO). 2022 [viewed 13th July 2023]. Schistosomiasis [online]. Available from: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/schistosomiasis.
[6]. Dawet A, Yakubu D, Longmut R, Benjamin C, Nannim Y, Daburum N. Prevalence and intensity of *Schistosoma haematobium* among residents of Gwong and Kabong in Jos North Local Government Area, Plateau State, Nigeria. Int J Biol Chem Sci. 2012;7(2):69–73.
[7]. Bintou Ly, Yaro AS, Sodio B, Sacko M. Persistance de la schistosomiase urinaire en zones endémiques soumises aux traitements de masse répétés au Mali. International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2019; 13 (1): 369-381.
[8]. Werler C. La distribution des schistosomoses au Mali. INRSP/PNLS. Rapport. 1986.
[9]. Dabo A, Diarra A, Machault V, Touré O, Niambélé DS, Kanté A, et al. Urban schistosomiasis and associated determinant factors among school children in Bamako, Mali, West Africa. Infect Dis Poverty. 2015; 4:4.
[10]. Brinkmann U, Werler C, Traore M, Korte R. The National Schistosomiasis Control Programme in Mali, objectives, organization, results. Trop Med Parasitol. 1988; 39(2):157–61.
[11]. Tandina F, Doumbo SN, Koné AK, Guindo D, Goita S, Sissoko M et al. Epidemiology of schistosomiasis in the periurban area of Sotuba, 10 years mass treatment began in Mali. Médecine et Santé Tropicales. 2016; 26(1): 51-56.
[12]. King CH, Olbrych SK, Soon M, Singer ME, Carter J, Colley DG. Utility of repeated praziquantel dosing in the treatment of schistosomiasis in high-risk communities in Africa: a systematic review. PLoS Negl Trop Dis. 2011; 5 (9): e1321.
[13]. Pereira Filho AA, França CRC, Oliveira D, Mendes RJA, Gonçalves JRS & Rosa IG. Evaluation of the molluscicidal potential of hydroalcoholic extracts of *Jatropha gossypiifolia* Linnaeus, 1753 on *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818). Rev. Inst. Med. Trop. Sao Paulo. 2014; 56(6): 505-10.
[14]. Al-Zanbagi NA. Review of Using Plants as Molluscicidal, Larvicidal and Schistosomicidal in Saudi Arabia. Australian Journal of Basic and Applied Sciences.2013;7(7): 110-120.
[15]. Willmott S. Report of an independent evaluation mission on the national Bilharzia programme in Egypt, 1985. *Trans R. Soc. Trop. Med Hyg.* 1987; 81**:** 1-57.
[16]. Lemma A. Laboratory and field evaluation of the molluscicidal properties *Phytolacca dodecandra* (Endod). *Bull Wld Hlth Org*. 1970; 42:597–612.
[17]. Azare AB, Okwute SK, Kela SL. Molluscicidal activity of crude water leaf extracts of *Alternanthera sessel*is on *Bulinus (phy) globosus*. *Afr J Biotechnol*. 2007; 6:441–444.
[18]. Molla E. Molluscicidal and cercariacidal activity of *Balanites aegyptica*. MSc Thesis. Addis Ababa University. 2011.
[19]. Rug M, Ruppel A,. Toxic activities of the plant *Jatropha curcas* against intermediate snail hosts and larvae of schistosomes. *Trop Med Int Hlth*, 2000; 5:423–430.
[20]. Debes SC. En medisinplante fra Mali, *Glinus oppositifolius*. Master's Thesis. School of Pharmacy, University of Oslo, Norway.1998.
[21]. Diallo D. Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Mali and phytochemical study of four of them: *Glinus oppositifolius* (Aizoaceae), *Diospyros abyssinica* (Ebenaceae), *Entada africana* (Mimosaceae), *Trichilia emetica* (Meliaceae). Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences, Université de Lausanne, Switzerland. 2000.
[22]. Diallo D, Marston A, Terreaux C, Toure Y, Paulsen BS, Hostettmann K. Screening of Malian medicinal plants for antifungal, larvicidal, molluscicidal, antioxidant and radical scavenging activities. *Phytotherapy Research*. 20015; 401–406.
[23]. WHO. Report of the Scientific working Group on Plant Molluscicide & Guidelines for evaluation of plant molluscicides. Geneva: WHO. TDR/SC4-SWE 1983; (4)/83.3.
[24]. Kiros G, Erko B, Giday M, Mekonnen M. Laboratory assessment of molluscicidal and cercariacidal effects of *Glinus lotoides* fruits. *BMC Research Notes.* 2014; 7:220
[25]. Mendes NM, Rogerior OQ, Telma SMG, *et al*.. Screening of Asteraceae (Compositae) plant extracts for molluscicidal activity. *Memorias Instituto Oswaldo Cruz, Roi de Janeiro.*; 1999, 94**:** 411-412.

Composition chimique et activité acaricide des huiles essentielles contre les larves de la tique *Amblyomma variegatum* du Burkina Faso

Hema M. D.[1*], Biguezoton A.[2], Coulibaly A.[1], Sawadogo I.[1], Compaoré M.[3], Kiendrebéogo M.[3], Nebié C.H.R.[1]

1 Centre National de Recherche Scientifique et Technologique / CNRST / IRSAT, 03 BP 7047 Ouagadougou 03
2 Centre International de Recherche-Développement sur l'Elevage en zone Subhumide (CIRDES), 01 B.P. 454, Bobo-Dioulasso, Burkina Faso
3 Université Joseph Ki-Zerbo (UJKZ), Ouagadougou 03 BP 7021, Burkina Faso
**e-mail: hemamdelphine@yahoo.fr*

Résumé
La tique native *Amblyomma variegatum* entrave l'amélioration du rendement des systèmes de production animale notamment en impactant négativement sur la santé et la reproduction des animaux infestés [1]. Les éleveurs utilisent des produits chimiques [2] contre cette tique mais, leur utilisation est de plus en plus déconseillée en raison des conséquences négatives sur la qualité de la production et la santé de l'environnement [3]. Alors, une lutte antiparasitaire biologique efficace et respectueuse de l'environnement est nécessaire [4].
Cette étude visait à évaluer les effets acaricides, par la méthode LIT des huiles essentielles de *Cymbopogon. citratus*, *Cymbopogon. giganteus* et *O. gratissimum* contre *Amblyomma variegatum*. La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS) a été utilisée pour déterminer la composition chimique.
La composition chimique était majoritairement composée de monoterpènes oxygénés pour *C. citratus* (99,9%) et *C. giganteus* (73,63%), et de monoterpènes hydrocarbonés pour *O. gratissimum* (63,7%). L'activité larvicide varie en fonction de l'espèce végétale et de la dose utilisée. En effet, à 12,5 mg/mL, les huiles essentielles des trois plantes ont induit une mortalité larvaire de 100%. Nous avons trouvé des effets larvicides prometteurs des huiles essentielles et peuvent donc constituer une alternative aux acaricides de synthèse.
Mots clés : Huile essentielle; *A. variegatum*; Mortalité larvaire; Composition chimique

Chemical composition and Acaricidal activity of essential oils against the larvae of *Amblyomma variegatum* tick from Burkina Faso

Abstract
The native tick *Amblyomma variegatum* hinders the improvement of the yield of animal production systems through its negative impact on the health and reproduction of infested animals [1]. Livestocks use chemical products [2] against this tick, but their use is increasingly discouraged because of the negative consequences on production quality and environmental health [3]. Therefore, an biological antiparasitic effective control and respect the environment is needed [4].
This study aimed to evaluate the acaricidal effects, by the LIT method of *C. citratus*, *C. giganteus* and *O. gratissimum* essential oils against *Amblyomma variegatum*. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to determine the chemical composition.
The chemical composition was predominantly oxygenated monoterpenes for *C. citratus* (99.9%) and *C. giganteus* (73.63%) and hydrocarbon monoterpenes for *O. gratissimum* (63.7%). The larvicidal activity varied according to the plant species and the dose used. Indeed, at 12.5 mg/mL, the essential oils of the three plants induced a larval mortality of 100%. We found promising larvicidal effects of essential oils and can be an alternative to synthetic acaricides.
Key words: Essential oils; *A. variegatum*; Larval mortality; Chemical composition

1. Introduction

Les tiques sont des vecteurs de maladies transmettant de nombreuses espèces pathogènes (protozoaires, rickettsies, spirochètes, virus) qui affectent les humains, le bétail et les animaux domestiques [5]. En Afrique subsaharienne, principalement en Afrique de l'Ouest, *Amblyomma variegatum* (Fabriscius) et *Rhipicephalus microplus* (Canestrini, 1888) sont les deux espèces de tiques d'importance vétérinaire majeure [6]. *A. variegatum* est la seule espèce d'*Amblyomma* en Afrique de l'Ouest et reste la plus dommageable pour le bétail [1]. C'est un vecteur de certains pathogènes, comme *Ehrlichia ruminantium*, l'agent causal de la heartwater (maladie nerveuse et mortelle) chez les bovins, les ovins et les caprins [7]; *Rickettsia africae*, responsable de la fièvre à tiques africaine chez l'homme. Elle transmet également *Ehrlichia bovis* (responsable de l'Ehrlichiose), *Theileria mutans* et *Theileria velifera* (responsable de la Theilériose) [8]. De plus, l'engorgement d'une femelle de *A. variegatum* induit une perte de poids de 55g-76g [9].
Différentes méthodes de contrôle, principalement basées sur l'utilisation d'acaricides synthétiques [2], ont été développées pour faire face à la menace des tiques. Cependant, avec l'utilisation croissante et

incontrôlée d'acaricides chimiques, des résistances apparaissent chez les tiques [10]. Il existe également des problèmes de bioaccumulation des résidus de ces acaricides chimiques dans les tissus animaux, le lait et leur transfert dans les chaînes alimentaires [3]. En outre, l'utilisation de ces produits chimiques a un impact négatif sur l'environnement, la santé des agriculteurs, des consommateurs et des organismes non ciblés dans l'environnement [11].

Il est donc nécessaire de développer des alternatives efficaces, moins toxiques et durables pour l'environnement aux produits chimiques pour lutter contre les tiques ([4]; [12]). Ainsi, cette étude visait à évaluer les activités acaricides des huiles essentielles de *Cymbopogon citratus*, *Cymbopogon giganteus* et *Ocimum gratissimum* sur les larves de *A. variegatum* en utilisant le test d'immersion larvaire, comme recommandé par la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Agriculture de l'Alimentation, 2004).

2. Matériel et méthodes

2.1. Collection de femelles engorgées

Les femelles engorgées de *A. variegatum* ont été collectées en juin 2022 sur des bovins naturellement infestés dans la ferme du CIRDES à Banakeledaga" (12°51'356"N et 3°55'289"W). Une fois au laboratoire, les tiques engorgées ont été placées dans un incubateur à 27 ± 2 °C avec une humidité relative de 85 ± 5% pour la ponte. Les œufs obtenus ont été pesés et divisés en lots de 0,25 g. Ils ont ensuite été maintenus dans les mêmes conditions jusqu'à leur éclosion.

2.2. Collecte, identification des plantes et extraction des huiles essentielles

Les tiges feuillées de *C. giganteus* Chiov. et *O. gratissimum* L. et les feuilles de *C. citratus* (DC) Stapf, ont été collectées dans le jardin botanique de l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT) de Ouagadougou (12°25' 27,8"N, 1°29' 15,17"W). Chaque spécimen a été authentifié et déposé à l'herbier du Laboratoire de Biologie Végétale et d'Ecologie de l'Université Joseph KI-ZERBO de Ouagadougou sous les numéros 17992, 17973 et 17985 respectivement pour *C. citratus*, *C. giganteus* et *O. gratissimum*. 300 grammes de chaque échantillon frais de plantes ont été soumis à une hydro-distillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger (Schott DURAN, Allemagne) pendant 03 heures. Les huiles essentielles ont ensuite été recueillies par décantation et séchées sur du sulfate de sodium anhydre.

2.3. Analyse de la composition chimique des huiles essentielles

La détermination de la composition chimique des huiles essentielles a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC/MS) (chromatographe Agilent modèle 7890), couplé à un Agilent MS 5975, équipé d'une colonne DB5 MS (20m x 0,20mm, 0,20µm d'épaisseur de film), selon Bayala et al. (2018). Les données quantitatives des constituants ont été enregistrées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID). Les conditions d'analyse étaient les suivantes: l'hélium a été utilisé comme gaz vecteur (débit moyen de 1,0 ml/min), tandis que le programme de température du four allait de 50°C (3,2min) à 300°C à 8°C/min, 5 min post run à 300°C. Chaque échantillon d'huile essentielle (1µL) obtenu à partir d'une solution d'hexane 1:50 (v/v) a été injecté en mode double affichage (1:150). La température de l'injecteur et du détecteur a été réglée à 250°C et 280°C respectivement, tandis que la température de la source d'ions et des pièces de connexion a été réglée à 230°C. La MS est en mode impact électronique, les énergies des électrons sont de 70eV, le multiplicateur d'électrons est de 1500V et les données des spectres de masse sont acquises en mode balayage de la gamme de 33 à 450 m/z.

2.4 Test d'immersion des larves

Le test d'immersion des larves a été réalisé selon Politi *et al*. [13], en utilisant des larves âgées de 14 à 21 jours. Les huiles essentielles ont été diluées dans une solution de tween 20 à 2%. Les tests ont été réalisés avec neuf concentrations, allant de 0,2 à 50 mg/mL, et l'expérience a été menée avec trois répétitions pour chaque traitement. La deltaméthrine (TraceCERT®) a été utilisée comme contrôle positif aux concentrations allant de 0,0125 à 0,2 mg/mL. Le tween 20 à 2% a été utilisé comme contrôle négatif. Les larves placées entre deux papiers Wathman ont été immergées pendant 10 min dans la solution préparée puis transférées sur un papier filtre pour sécher. Environ 100 larves ont été transférées sur un papier filtre propre et sec (8,5 × 7,5 cm) fermé avec des pinces. Les larves ont été incubées à 28 ± 1 °C avec 85 ± 5 % d'humidité relative pendant 24 h. Après incubation, les larves mortes et vivantes

ont été comptées et le taux de mortalité a été calculé pour chaque groupe. Le taux de mortalité est calculé selon la formule d'Abbott recommandé par la FAO.

$$\%\text{ de mortalité (corrigé)} = \frac{\%\text{ de mortalité (groupe test)} - \%\text{ de mortalité (groupe de contrôle)}}{[100 - \%\text{ de mortalité (groupe témoin)}] \times 100}$$

2.5 Analyse statistique

Le package Dose-Response Curves (DRC) a été utilisé pour effectuer une analyse de régression non linéaire des données de dose-mortalité dans le logiciel R 4.2.2. Pour déterminer la concentration létale (CL), le modèle le mieux adapté aux données analysées a été sélectionné sur la base de la variance résiduelle la plus faible grâce à la fonction *mselect* [14]. Les CL_{50}, CL_{90} et CL_{95} (doses pouvant entraîner la mort de 50, 90 et 95 % des larves), et leurs intervalles de confiance à 95 % (IC 95 %) ont été estimés à l'aide de la commande "dose efficace" (DE). Les courbes ont été tracées à l'aide de la fonction Plot. L'analyse statistique des données de mortalité a été réalisée à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA) à 5 % suivie de tests de comparaison multiple Tukey HSD avec le logiciel R (version 4.2.2).

3. Résultats et discussion

3.1 La composition chimique des huiles essentielles

L'analyse chimique des huiles essentielles (HE) de *C. giganteus* (tableau 1), de *C. citratus* et de *O. gratisimum* (tableau 2) a montré qu'elles présentent une diversité de groupes chimiques. Dans l' HE de *C. giganteus*, 46 composés ont été identifiés, représentant 95,67 % de la composition chimique, parmi lesquels le trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol (16,75 %), le cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol (14,64 %), le cis-p-mentha-2,8-dien-1-ol (10,44 %), le trans-p-mentha-2,8-dien-1-ol (07,01 %) et le limonène (10,62 %) sont les plus dominants. L'analyse de celles de *C. citratus* et de *O. gratissimum* a montré qu'elles étaient composées respectivement de deux (2) et dix (10) composés chimiques avec comme composés majoritaires, le géranial (55,2%) et de néral (44,7%) pour *C. citratus* ; le γ-terpinène (33,8%), le thymol (28,5%) et le p-cymène (12,9%) pour *O. gratissimum* [15].

Tableau 1: Composition chimique de l'HE de *C. giganteus* (Seuls les composés de pourcentage > 0.1% ont été rapportés)

TR	Composés chimiques	Pourcentage (%)	TR	Composés chimiques	Pourcentage (%)
14.3	Para-Cymene	0.453	23.81	Oxygenated Monoterpene Molar mass 150	0.57
14.47	**Limonene**	**10.62**	24.24	Limonene-1,2-diol	0.56
14.6	Eucalyptol	0.18	24.49	Neryl acetate	0.25
16.54	Para-Cymenene	0.26	25	Geranyl Acetate	0.61
16.76	Monoterpene Molar mass 136	0.17	25.11	α-Copaene	0.29
17.6	**Cis-Para-Mentha-2,8-Diene-1-ol**	**10.44**	25.45	β-Elemene	0.22
18.07	**Trans-Para-Mentha-2,8-Diene-1-ol**	**7.01**	25.96	Vetimoss	1.01
18.7	4-Isopropenyl-Cyclohexanone	0.50	26.38	β-Caryophyllene	1.16
19.09	6-methyl-Bicyclo [3.3.0] oct-2-en-7-one	0.95	27.25	α-Humulene	0.23
19.61	Para-Methyl-Acetophenone	0.17	27.36	Sesquiterpene Hydrocarbon Molar mass 204	0.14
19.76	**Trans-p-Mentha-1(7) ,8-diene-2-ol**	**16.75**	27.72	γ-Muurolene	0.12
20.03	Trans-Dihydro carvone	0.18	28.13	β-Selinene	0.16
20.12	Trans-Iso-Piperitenol	6.04	28.26	α-Murolene	0.34
20.3	Cis-Caran-4-one	1.59	28.66	γ-Cadinene	0.14
20.44	Oxygenated Monoterpene Molar mass 150	0.62	28.75	δ-Cadinene	0.95
20.64	Cis-Iso-Piperitenol	5.48	29.53	Elemol	0.42
20.9	Thymol Methyl-ether	0.47	30.41	Caryophyllene oxide	1.92
21.02	**Cis-Para-Mentha-1(7) ,8-diene-2-ol**	**14.64**	31.05	Oxygenated Monoterpene Molar mass 220	0.23
21.38	Carvone	3.85	31.52	γ-Eudesmol	0.12
22.12	Iso-Piperitenone	0.16	31.73	Epi-α-Cadinol	0.34
22.33	Perilla aldehyde	0.44	31.77	Epi-α-Murrolol	0.30
23.14	Oxygenated Monoterpene Molar mass 152	1.73	32.05	α-Cadinol	0.58
23.5	Oxygenated Monoterpene Molar mass 150	0.43	34.51	Benzyl Benzoate	1.87
Monoterpènes oxygénés					**73.633**
Monoterpènes hydrocarbonés					**11.334**
Sesquiterpènes oxygénés					**3.915**
Sesquiterpènes hydrocarbonés					**3.743**
Composés non identifiés					**1.186**
Total					**95.67**

Tableau 2: Composition chimique des HEs de *C. citratus* et *O. gratissimum* [15]

C. citratus			*O. gratissimum*		
TR	Composés chimiques	Pourcentage (%)	**TR**	Composés chimiques	Pourcentage (%)
1242	**Neral**	**44,7**	925	α-Thujene	5,0
1268	**Geranial**	**55,2**	933	α-Pinene	3,4
			975	Sabinene	0,8
			981	β-pinene	2,5
			992	Myrcene	4,3
			1027	**p-Cymene**	**12,9**
			1061	**γ-Terpinene**	**33,8**
			1288	**Thymol**	**28,5**
			1415	β-Caryophyllene	1,9
			1495	Germacrene D	4,9
Monoterpènes hydrocarbonés		-	**Monoterpènes hydrocarbonés**		**63,7**
Monoterpènes oxygénés		**99,9**	**Monoterpènes oxygénés**		**28,5**
Sesquiterpènes hydrocarbonés		-	**Sesquiterpènes hydrocarbonés**		**6,8**
Sesquiterpènes oxygénés		-	**Sesquiterpènes oxygénés**		**-**
Total		**99,9**	**Total**		**99**

TR: temps de retention

3.2 Le taux de mortalité larvaire

Les résultats ont montré que la mortalité des larves dépendait de la dose. Les HEs de *C. citratus*, de *C. giganteus* et de *O. gratissimum* ont induit une mortalité de 100 % à partir de 12,5 mg/mL, (tableau 3). A 6,25mg/mL, *C. citratus* ont provoqué une mortalité larvaire de plus de 95%. Plus de 50% de mortalité larvaire a été obtenue à 3,13, 3,13 et 6,25mg/mL pour *C. citratus*, *C. giganteus* et *O. gratissimum* respectivement. L'HE de *C. citratus*, la concentration létale (CL) à 50% de mortalité (CL_{50} 2,184 mg/mL, 95%CI 2,029 à 2,339) était la plus faible (Tableau 4). Inversement, la CL la plus élevée a été observée avec l'huile de *O. gratissimum* (CL_{50} 5.653 mg/mL, 95%CI 5.350 à 5.956). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de chevauchement entre les intervalles de confiance (IC) des différentes CLs pour chaque huile essentielle, il y a donc une différence significative entre les CLs.

Tableau 3: Mortalités moyennes (% ± SD) des larves de *Amblyomma variegatum* avec différentes concentrations en huile essentielle.

Huiles essentielles	**Concentrations (mg/mL)**									***P value***	**Signif. codes**
	0,2	**0,39**	**0,78**	**1,56**	**3,13**	**6,25**	**12,5**	**25**	**50**		
C. citratus	6.56 ± 0.18 **dB**	11.74 ± 0.34 **cdA**	21.10 ± 0.98 **cdA**	40.95 ± 0.86 **bcA**	61.18 ± 0.57 **bA**	99.33 ± 1.15 **aA**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	$1,40E^{-04}$	***
C. giganteus	9.05 ± 0.41 **dA**	11.91 ± 1.23 **dA**	14.29 ± 00 **dB**	20.74 ± 0.82 **cdB**	52.53 ± 01.46 **bcB**	81.74 ± 1.12 **abB**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	$1,32E^{-05}$	***
O. gratissimum	8.03 ± 0.43 **cA**	10.55 ± 0.56 **cA**	13.27 ± 1.43 **cB**	18.00 ± 0.66 **cC**	28.53 ± 0.38 **bcC**	57.20 ± 0.66 **bC**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	100 ± 00 **aA**	$5,80E^{-07}$	***
P value	$3,5E^{-10}$	$2,0E^{-11}$	$4,4E^{-13}$	$2,2E^{-14}$	$1,9E^{-15}$	$<2E^{-16}$	$<2E^{-16}$	$<2E^{-16}$	$<2E^{-16}$		
Signif. codes	***	***	***	***	***	***	***	***	***		

**Les moyennes avec la même lettre minuscule sur la même colonne ne sont pas significativement différentes et *Les moyennes avec la même lettre majuscule sur la même ligne ne sont pas significativement différentes (ANOVA suivi du test HSD.P <0,05).*

Tableau 4: Concentrations létales (CL_{50}, CL_{90} et CL_{95}) des huiles essentielles

		Concentration Létale (mg/mL ± SD)	Intervalle de confience (95%)
C. citratus	CL_{50}	2.184 ± 0.078	2.029 - 2.339
	CL_{90}	5.885 ± 0.257	5.377 - 6.394
	CL_{95}	7.314 ± 0.379	6.564 – 8.063
C. giganteus	CL_{50}	3.313 ± 0.103	3.110 - 3.517
	CL_{90}	7.813 ± 0.374	7.072 - 8.553
	CL_{95}	9.428 ± 0.532	8.376 - 10.481
O. gratissimum	CL_{50}	5.653 ± 0.153	5.350 - 5.956

	CL_{90}	11.280 ± 0.446	10.398 - 12.163
	CL_{95}	13.125 ± 0.614	11.911 - 14.339
Deltaméthrine	CL_{50}	0.015 ± 0.001	0.014 - 0.016
	CL_{90}	0.035 ± 0.002	0.032 - 0.039
	CL_{95}	0.038 ± 0.003	0.38 - 0.048

***CL_{50}**: concentration provoquant 50% de mortalité; **CL_{90}**: concentration provoquant 90% de mortalité; **CL_{95}**: concentration provoquant 95% de mortalité; SD: Déviation Standard.*

3.3 Discussion

Dans notre étude, 46 composés ont été identifiés dans l'HE de *C. giganteus*, contrairement à 53 et 33 composés qui ont été identifiés par Kpoviessi *et al*. [16] et Bayala *et al*. [17] respectivement. Cependant, les composés majoritaires tels que le trans-p-mentha-1(7),8-diène-2-ol, le cis-p-mentha-1(7),8-diène-2-ol, le cis-p-mentha-2,8-diène-1-ol, le trans-p-mentha-2,8-diène-1-ol, le limonène, le Z-carvéol, le E-carvéol, le p-menth-6-en-2,3-diol et la carvone ([16] et [17]) sont majoritairement retrouvés dans l'HE de notre analyse. Bayala *et al*. [17] ont identifié 95,45% des composés contenus dans l'huile contre 96,42% dans notre analyse. Les composés majoritaires étaient respectivement pour leurs travaux le limonène (19,3%), le trans-p-mentha-1(7) ,8-diène-2-ol (13, 95%), le cis-p-mentha-1 (7), 8-diène-2-ol (17,34%), le trans-p-mentha-2,8-diène-1-ol (13, 91%), et le cis-p-mentha-2,8-diène-1-ol (8, 10%). Les chémotypes trouvés par ces auteurs ont également été retrouvés dans notre analyse avec des variations parfois significatives. En particulier, pour le limonène dont la proportion est faible dans notre analyse. De plus, le cis-p-mentha-2,8-diène-1-ol est légèrement supérieur à ceux obtenus par les travaux antérieurs cités. Pour *C. citratus*, 02 composés ont été identifiés contre 5 [17]et 15 [18] composés. Les composés majeurs rapportés par ces auteurs sont le géranial et le néral. En plus de ces deux composés, le myrcène [17] et le β-pinène ([16]; [18]) ont également été rapportés comme composés majoritaires.

Les principaux constituants chimiques identifiés dans l'HE de *O. gratissimum* étaient le γ-terpinène, le thymol et le p-cymène ([19]; [20]; [15]). Divers composés mineurs (α-thujène, myrcène) ont également été rapportés. En plus de ces composés mineurs, le germacrène D [15], l'E-caryophyllène et le β-salinène [20], l'α-terpinène [19] ont également été signalés comme des composés mineurs contenus dans cette huile. La composition chimique des HEs dépend de facteurs environnementaux (type de sol, humidité, dommages mécaniques et cultures, origine écologique et géographique), de facteurs génétiques, de l'âge, de la saison de récolte. Ces nombreux facteurs pourraient expliquer la variation des résultats de composition chimique dans différentes études [21].

L'activité acaricide des HEs dans l'étude actuelle a montré des valeurs différentes pour les différentes espèces de plantes. L'HE de *C. citratus* était la plus active contre les larves de *A. variegatum*, suivie de *C. giganteus* enfin de *O. gratissimum* avec des CL_{50} de 2,184; 3,313 et 5,653 mg/mL respectivement. L'activité acaricide la plus élevée de *C. citratus* pourrait être attribuée à la présence des composés majeurs, le géranial et le néral. Quant à celle de *C. giganteus*, elle serait due à l'effet de certains composés majeurs comme le limonène et d'autres composés majeurs contenus dans l'huile essentielle. Des études antérieures ont montré que le citral (géranial + néral) aurait une activité acaricide sur la tique *R. microplus* ([22]; [23]) avec des CL_{50}=0,38 et 7 mg/mL respectivement. Peixoto et al. [23] ont également montré que le limonène aurait une activité acaricide sur *R. microplus* (CL_{50}= 31,2 mg/mL). L'activité acaricide de l'huile essentielle a été décrite précédemment sur d'autres espèces de tiques. Ainsi, *C. citratus* serait efficace sur les larves de *R. microplus* avec une CL_{50}= 2,46mg/mL [24], 5,65mg/mL [18] et 1,05% [25]. D'autres études ont également montré que l'huile essentielle de cette plante serait efficace contre la tique *R. appendiculatus* [26] et [27]. De nombreuses études ont montré que les composés majoritaires contenus dans l'HE de *O. gratissimum* ont une activité acaricide intéressante contre *R. microplus* ([28]; [22]). Le thymol, l'un des composants identifiés, présenterait une activité acaricide contre les tiques *R. microplus* [29], *Ixodes ricinus* [12] et *A. sculptum* [30]. D'autres études utilisant l'huile essentielle de la plante contre les tiques R. microplus ([28]; [31]), *R. sanguineus* et *A. sculptum* [31] ont montré une activité acaricide très intéressante.

Plusieurs auteurs ont testé la toxicité des HEs sur les tiques du genre *Amblyomma* et ont montré qu'elles sont des alternatives potentielles aux acaricides chimiques en raison de leur efficacité. Cependant, des études ont montré que les HEs de *Tagetes minuta* [32], *Lippia sidoides* [33] et *Chrysopogon zizanoides* [34] ont une activité acaricide contre la tique *A. cajennense*. De même, Mkolo *et al*. [35] ont montré que les HEs de *Mentha piperita* et *Mentha spicata* seraient efficaces par fumigation contre la tique *A.*

hebraeum. Enfin, Eyabana *et al*. [36] ont montré que l'HE de *Clausena anisata* avait une activité larvicide contre la tique *A. variegatum* avec une mortalité de 100% à une dilution de 0,0625 (v/v) et une DL_{50}= 0,021 (v/v).

Dans cette étude, nous avons remarqué que les HEs de *C. citratus* et *C. giganteus* qui avaient une bonne activité acaricide étaient riches en monoterpènes avec une forte proportion de monoterpènes oxygénés. Ces monoterpènes peuvent avoir contribué à l'action acaricide élevée de ces huiles. Différentes études ont montré que les monoterpènes tels que le néral, le géranial, le limonène, le gamma terpinène, le thymol, le p cymène auraient une bonne activité acaricide sur les tiques ([29]; [30]; [23]; [28]; [12] et [22].

4. Conclusion

D'après les résultats, toutes les HEs ont présenté une toxicité contre les larves de *A. variegatum* et la plus efficace a été celle de *C. citratus*. L'activité acaricide ainsi observée est principalement due à la présence des composants majeurs contenus dans les huiles essentielles, et probablement à l'action synergique d'autres composés. La présente étude permet d'étendre les connaissances existantes sur les HEs pour des applications pratiques, mais aussi de proposer une alternative écologique dans la lutte contre les tiques du bétail. Cependant, l'une des limites de cette étude est de ne pas considérer les mécanismes d'action des HEs ciblées. De telles recherches, au moins pour les HEsles plus efficaces, seraient plus informatives et fourniraient des informations préalables pour les étapes suivantes, y compris l'expérimentation *in vivo* et l'application pratique contre *A. variegatum*.

5. Bibliographie

[1] Mollong, E., Nuto, Y., Rawa, R., & Amevoin, K. (2018)b. Diversité des tiques de bovins et variation saisonnière des infestations dans la région maritime au Togo. *Tropicultura*, 36 (4), 684-696.

[2] Higa, L.D.O.S., Garcia, M.V., Rodrigues, V.D.S., Junior, P.B., Piña, F.T. barradas, Barros, J.C., & Andreotti, R. (2019). Effects of cypermethrin, chlorpyrifos and piperonyl butoxide-based pour-on and spray acaricides on controlling the tick *Rhipicephalus microplus*. *Syst Appl Acarol*, 24 (2), 278-286.

[3] De Meneghi, D., Stachurski, F., & Adakal, H. (2016). Experiences in tick control by acaricide in the traditional cattle sector in Zambia and Burkina Faso: Possible environmental and public health implications. *Frontiers in Public Health*, 4, p.1-11.

[4] Benelli, G., Pavela, R., Canale, A., Mehlhorn, H. (2016). Tick repellents and acaricides of botanical origin: a green roadmap to control tick-borne diseases. *Parasitology Research*, 115 (7), 2545-2560.

[5] Z. Yu, H. Wang, T. Wang, W. Sun, X. Yang, and J. Liu, (2015). Tick-borne pathogens and the vector potential of ticks in China. *Parasites and Vectors*, vol. 8, no. 24, pp. 1–8.

[6] A. Biguezoton, S. Adehan, H. Adakal, S. Zoungrana, S. Farougou, and C. Chevillon, (2016). Community structure, seasonal variations and interactions between native and invasive cattle tick species in Benin and Burkina Faso," *Parasites and Vectors*, vol. 9, no. 1, pp. 43–58.

[7] S. Farougou, H. Adakal, A. Biguezoton, and C. Boko, (2012). Prévalence de l'infection d'*Amblyomma variegatum* par *Ehrlichia ruminantium* dans les élevages extensifs du Bénin. *Rev. Med. Vet.*, vol. 163, no. 5, pp. 261–266.

[8] P. Kelly, H. Lucas, L. Beati, C. Yowell, S. Mahan, and J. Dame, (2010). *Rickettsia africae* in *Amblyomma variegatum* and domestic ruminants on eight Caribbean Islands. *J. Parasitol.*, vol. 96, no. 6, pp. 1086–1088.

[9] F. Stachurski, E. N. Musonge, M. D. Achu-kwi, and J. T. Saliki, (1993). Impact of natural infestation of *Amblyomma variegatum* on the liveweight gain of male Gudali cattle in Adamawa (Cameroon), *Vet. Parasitol.*, vol. 49, no. 2–4, pp. 299–311.

[10] S.B.Adehan, Biguezoton, A., Adaka, H., Dossa, F., Dougnon, T. J., Youssao, E., … Farougou, S. (2016). Acaricidal Activity of Ethanolic and Volatile Extracts of The Leaves of Selected Plants Used in Veterinary Pharmacopeia on The Larvae of *Rhipicephalus microplus* in Benin. Alexandria *Journal of Veterinary Sciences*, 49(1), 1–11.

[11] Joshi, A. K. R., & Sukumaran, B. O. (2019). Metabolic dyshomeostasis by organophosphate insecticides : insights from experimental and human studies. *EXCLI Journal*, 18, 479–484.

[12] Tabari, M. A., Youssefi, M. R., Maggi, F., & Benelli, G. (2017). Toxic and repellent activity of selected monoterpenoids (thymol, carvacrol and linalool) against the castor bean tick, *Ixodes ricinus* (Acari: Ixodidae). *Veterinary Parasitology*, 245, 86–91.

[13] Politi, F. A. S., Figueira, G. M., Mendez, A. A., Sampieri, B. R., Mathias, M. I. C., Szabó, M. P. J., Pietro, R. C. L. R. (2012). Acaricidal activity of ethanolic extract from aerial parts of *Tagetes patula* L . (Asteraceae) against larvae and engorged adult females of *Rhipicephalus sanguineus* (Latreille , 1806). *Parasites & Vectors*, 5, 295–305.

[14] C. Ritz, F. Baty, J. C. Streibig, and D. Gerhard, (2015). Dose-response analysis using R. *PLoS One*, vol. 10, no. 12, pp. 1–13, 2015.

[15] Sawadogo, I. (2022). Composition chimique, propriétés antifongique, antiaflatoxinogène et étude de la toxicité des huiles essentielles de plantes aromatiques du Burkina Faso. Université Joseph KI-ZERBO.

[16] Kpoviessi, S., Bero, J., Agbani, P., Gbaguidi, F., Kpadonou-kpoviessi, B., Sinsin, B., Quetin-leclercq, J. (2013). Chemical composition, cytotoxicity and in vitro antitrypanosomal and antiplasmodial activity of the essential oils of four *Cymbopogon* species from Benin. *Journal of Ethnopharmacology*, 151, 652–659.

[17] Bayala, B., Bassole, I.H.N., Maqdasy, S., Baron, S., Simpore, J., Lobaccaro, J.M.A. (2018). *C. citratus* and *C. giganteus*

essential oils have cytotoxic effects on tumor cell cultures. Identification of citral as a new putative anti-proliferative molecule. *Biochimie*, 153, 162-170.

[18] Da Silva, L. C., de Souza Perinotto, W. M., Sá, F. A., de Souza, M. A. A., de Oliveira Barbosa Bitencourt, R., Sanavria, A., da Costa Angelo, I. (2020). In vitro acaricidal activity of *C. citratus, C. nardus* and *Mentha arvensis* against *R. microplus* (Acari: Ixodidae). *Experimental Parasitology*, 216.

[19] Hüe, T., Cauquil, L., Fokou, J. B. H., Dongmo, P. M. J., Bakarnga-Via, I., & Menut, C. (2015). Acaricidal activity of five essential oils of *Ocimum* species on *R. (B.) microplus* larvae. *Parasitology Research*, 114(1), 91-99.

[20] Benelli, G., Pavela, R., Maggi, F., Nkuimi Wandjou, J. G., Yvette Fofie, N. G. B., Koné-Bamba, D., Caprioli, G. (2019). Insecticidal activity of the essential oil and polar extracts from *Ocimum gratissimum* grown in Ivory Coast: Efficacy on insect pests and vectors and impact on non-target species. *Industrial Crops and Products*, 132(February), 377-385.

[21] Pavela, R., & Benelli, G. (2016). Essential Oils as Ecofriendly Biopesticides? Challenges and Constraints. *Trends in Plant Science*, 21(12), 1000-1007.

[22] Cardoso, A. dos S., Santos, E. G. G., Lima, A. da S., Temeyer, K. B., Pérez de León, A. A., Costa, L. M., & Soares, A. M. dos S. (2020). Terpenes on *Rhipicephalus (Boophilus) microplus*: Acaricidal activity and acetylcholinesterase inhibition. *Veterinary Parasitology*, 280.

[23] Peixoto, M. G., Costa-Júnior, L. M., Blank, A. F., Lima, A. da S., Menezes, T. S. A., Santos, D. de A., Arrigoni-Blank, M. de F. (2015). Acaricidal activity of essential oils from Lippia alba genotypes and its major components carvone, limonene, and citral against Rhipicephalus microplus. *Veterinary Parasitology*, 210(1-2), 118-122.

[24] Jyoti, Singh, N. K., Singh, H., Mehta, N., Rath, S. S. (2019). In vitro assessment of synergistic combinations of essential oils against *R. (B.) microplus* (Acari: Ixodidae). *Experimental Parasitology*, 201, 42-48.

[25] Shezryna, S., Anisah, N., Saleh, I., & Syamsa, R. A. (2020). Acaricidal activity of the essential oils from *citrus hystrix* (Rutaceae) and *cymbopogon citratus* (poaceae) on the cattle tick *R. (B.) microplus* larvae (acari: Ixodidae). *Tropical Biomedicine*, 37(2), 433–442.

[26] Mkolo, N. M., Gumede, B. T., Magano, S. R., & Olaokun, O. O. (2021). Acaricidal and repellence of R. appendiculatus, and GC-MS chemical content of essential oils from three South African ethno-veterinary plants. *Asian Journal of Chemistry*, 33(6), 1370–1378.

[27] Agwunobi, D. O., Pei, T., Wang, K., Yu, Z., & Liu, J. (2020). Effects of the essential oil from *Cymbopogon citratus* on mortality and morphology of the tick *Haemaphysalis longicornis* (Acari: Ixodidae). *Experimental and Applied Acarology*, 81(1), 37–50.

[28] Silva Lima, A., Milhomem, M. N., Santos Monteiro, O., Arruda, A. C. P., de Castro, J. A. M., Fernandes, Y. M. L., Costa-Junior, L. M. (2017). Seasonal analysis and acaricidal activity of the thymol-type essential oil of *Ocimum gratissimum* and its major constituents against *Rhipicephalus microplus* (Acari: Ixodidae). *Parasitology Research*, 117(1), 59–65.

[29] Araújo, L. X., Novato, T. P. L., Zeringota, V., Matos, R. S., Senra, T. O. S., Maturano, R., Monteiro, C. M. O. (2015). Acaricidal activity of thymol against larvae of *Rhipicephalus microplus* (Acari: Ixodidae) under semi-natural conditions. *Parasitology Research*, 114(9), 3271–3276.

[30] Novato, T. P. L., Araújo, L. X., de Monteiro, C. M. O., Maturano, R., Senra, T. de O. S., da Silva Matos, R., Daemon, E. (2015). Evaluation of the combined effect of thymol, carvacrol and (E)-cinnamaldehyde on *Amblyomma sculptum* (Acari: Ixodidae) and *Dermacentor nitens* (Acari: Ixodidae) larvae. *Veterinary Parasitology*, 212(3–4), 331–335.

[31] Ferreira, T. P., Cid, Y. P., Cardilo, M. A., Dos Santos, G. C. M., Avelar, B. R., Freitas, J. P., Chaves, D. S. A. (2019). In vitro acaricidal activity of *ocimum gratissimum* essential oil on *R. sanguineus, Amblyomma sculptum* and *R. microplus* larvae. *Revista Virtual de Quimica*, 11(5), 1604–1613.

[32] Garcia, M. V., Matias, J., Barros, J. C., de Lima, D. P., Lopes, R. da S., & Andreotti, R. (2012). Chemical identification of *Tagetes minuta* Linnaeus (Asteraceae) essential oil and its acaricidal effect on ticks. *Revista Brasileira de Parasitologia Veterinaria*, 21(4), 405–411.

[33] Gomes, G. A., Monteiro, C. M. O., Julião, L. de S., Maturano, R., Senra, T. O. S., Zeringóta, V., Carvalho, M. G. de. (2014). Acaricidal activity of essential oil from *Lippia sidoides* on unengorged larvae and nymphs of *Rhipicephalus sanguineus* (Acari: Ixodidae) and *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae). Experimental Parasitology, 137(1), 41–45.

[34] De Santana Campos, R. N., Nascimento Lima, C. B., Passos Oliveira, A., Albano Araújo, A. P., Fitzgerald Blank, A., Barreto Alves, P., Bacci, L. (2015). Acaricidal properties of vetiver essential oil from *Chrysopogon zizanioides* (Poaceae) against the tick species *Amblyomma cajennense* and *Rhipicephalus (B.) microplus* (Acari: Ixodidae). *Veterinary Parasitology*, 212(3–4), 324–330.

[35] Mkolo, N. M., Olowoyo, J. O., Sako, K. B., Mdakane, S. T. R., Mitonga, M. M. A., & Magano, S. R. (2011). Repellency and toxicity of essential oils of *Mentha piperita* and *Mentha spicata* on larvae and adult of *Amblyomma hebraeum* (Acari : Ixodidae). J*ournal of Microbiology*. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/268056583.

[36] Eyabana, M., Yaovi, N., Rabiétou, B., Dodji, B. K., & Mondjonnesso, G. (2018)a. Acaricidal effect of essential oil of *Clausena anisata* (Rutaceae) on larvae of three tick species: *Amblyomma variegatum, R. (B.) decoloratus* and *R. (B.) microplus*. J*ournal of Entomology and Nematology*, 10(4), 23–32.

Phytochimie et activité antioxydante *in vitro* des extraits de *Ficus capensis* Thunb, une plante utilisée dans le traitement traditionnel de l'infertilité féminine à Kita au Mali

Issiaka Togola*, Haraba Dembélé, Mamadou A. Konaré, Fanta Sanogo, Nouhoum Diarra

Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali – Faculté des Sciences et Techniques (FST) ; BPE 3206 ; Tel : 20 22 32 44
*Email : issiaka.togola@usttb.edu.ml

Résumé :
L'infertilité féminine est un problème médical courant qui touche 44,2% dans les pays en développement. Pour sa prise en charge, les populations locales ont recours le plus souvent aux plantes médicinales. La présente étude avait pour objectif de déterminer l'activité antioxydante des extraits de feuilles, écorces et fruits de Ficus capensis, une plante utilisée dans le traitement traditionnel de l'infertilité féminine à Kita au Mali. Le screening phytochimique et l'estimation quantitative des composés phénoliques ont été réalisés en utilisant respectivement les réactions en tubes et la spectrophotométrie. L'activité antioxydante in vitro des extraits a été déterminée par deux méthodes : DPPH et phosphomolybdate (TAC). Le screening phytochimique des échantillons a relevé la présence des nombreux métabolites secondaires (alcaloïdes, tanins, terpénoïdes, etc.). Les teneurs en composés phénoliques totaux des extraits ont varié de 692,7±108,2 à 230,1±41,1 mg EAG/100g respectivement dans les écorces et fruits. Les mêmes tendances ont été observées avec les flavonoïdes totaux (171,41±8,48 à 88,67±12,91 mg EQ/100g). Le meilleur pouvoir antiradicalaire a été obtenu avec l'extrait des écorces suivi de celui des feuilles. Cette richesse en substances bioactives cumulé au potentiel antiradicalaire pourrait constituer un atout en faveur d'une utilisation efficiente de F. capensis par les tradipraticiens dans le traitement de l'infertilité féminine.
Mots clés : Infertilité féminine, pouvoir antioxydant, Ficus capensis.

Phytochemistry and *in vitro* antioxidant activity of extracts of *Ficus capensis* Thunb, a plant used in the traditional treatment of female infertility in Kita, Mali

Abstract:
The female infertility is a common medical problem that affects 44.2% of people in developing countries. For its management, local populations most often resort to medicinal plants. The objective of the present study was to determine the antioxidant activity of extracts of *Ficus capensis*, a plant used in female infertility in Kita, Mali. Phytochemical screening and quantitative estimation of phenolic compounds were performed using tube reactions and spectrophotometric method respectively. The *in vitro* antioxidant activity of the extracts was determined by two methods: DPPH and phosphomolybdate (TAC). The phytochemical screening of the three organs (leaves, barks and fruits) of *F. capensis* revealed the presence of numerous secondary metabolites. The total phenolic compound contents of the extracts ranged from 692.7±108.2 to 230.1±41.1 mg EAG/100g in barks and fruits, respectively. The same trends were observed with the total flavonoids (171.41±8.48 to 88.67±12.91 mg EQ/100g). Similarly, the best antiradical power was recorded in the barks followed by the leaves. This richness in bioactive substances in addition to the antiradical potential could constitute an asset in favor of an efficient use of *F. capensis* by traditional practitioners in the treatment of female infertility.
Keywords: Female infertility, antioxydant power, Ficus capensis.

1. INTRODUCTION

L'infertilité est caractérisée par l'incapacité d'établir une grossesse clinique après 12 mois de rapports sexuels réguliers et non protégés. On estime qu'elle touche entre 8 et 12 % des couples en âge de procréer dans le monde (Mélodie et Christine, 2018). C'est un problème médical courant qui touche 5 à 8 % des couples dans les pays développés et 5,8 à 44,2 % dans les pays en développement (Meng et al., 2015). Selon l'OMS, le taux d'infertilité féminine est de 30% en Afrique subsaharienne (WHO, 2004). Au Mali, selon des enquêtes déjà réalisées plus de 5% des femmes souffrent de stérilité ce qui correspond à un effectif de près de 100.000 femmes (Traoré, 2010). La procréation a été et continue d'être de nos jours la raison fondamentale du mariage en Afrique depuis les temps immémoriaux. Elle affecte la vie des individus, des couples et des familles si bien qu'elle constitue un lourd fardeau pour leur développement socio-économique. En plus, dans nos sociétés africaines, l'enfant est indispensable et devient de ce fait la raison de la survie d'un couple (Houmenou et al., 2017).
Au Mali l'infertilité conjugale revêt des caractères d'un véritable fléau social. Objet de déshonneur, voire de punition, elle a été de tous temps, considérée comme une tare spécifiquement féminine, ceci afin de ne pas remettre en question la virilité de l'homme**.** Conséquemment, la « valeur » et le rang social de la femme ne reposent que sur le nombre de ses enfants donc de sa faculté à procréer. Un adage «

Bamana » ne dit-il pas que le but du mariage est de procréer (Traoré, 2010). Accusée d'infidélité, de prostitution, la femme infertile se voit marginalisée dans son foyer. Divorcée, ou dans les meilleurs cas ridiculisés par la coépouse ayant eu des enfants, elle est prête à tous les sacrifices pour avoir un enfant, seule garantie de son foyer. Devant ce calvaire, elle devient une proie facile pour les guérisseurs, féticheurs et charlatans (Tembely, 2008).

L'infertilité féminine mérite d'être prise en charge de façon délicate (Kouamé et al., 2012). Sa prise en charge en médecine conventionnelle est coûteuse et possède parfois de nombreux effets secondaires**.** Ainsi en Afrique l'usage des plantes médicinales apparait aujourd'hui comme une alternative appropriée pour résoudre ce problème d'infertilité. Plusieurs études ont en effet démontré l'implication de nombreux métabolites secondaires issus des plantes médicinales dans la régulation des fonctions de reproduction (Romuald et al., 2019) .

A la lumière de ces différents facteurs, afin de contribuer à une meilleure connaissance des plantes traditionnelles utilisées contre l'infertilité féminine. Ainsi, nous avions décidé de mener une étude sur l'activités antioxydante d'une plante utilisée dans le traitement traditionnel de l'infertilité féminine dans la ville de Kita au Mali.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Matériel

Le matériel végétal était constitué des échantillons de feuilles, des écorces et des fruits du *F. capensis* récoltés à Kita en octobre 2021.

2.2. Méthodes

2.2.1. Screening phytochimique

Pour mettre en évidence la présence ou l'absence de certains métabolites secondaire, nous avons utilisés les méthodes standards décrites par (Bruneton, 2009; Harbone, 1998).

2.2.2. Dosage des polyphénols totaux

La teneur en composés phénoliques des différents extraits du *F. capensis.* a été estimée par la méthode de Folin-Ciocalteu décrite par (Singleton et al., 1999).

2.2.3. Dosage des flavonoïdes totaux

L'estimation des flavonoïdes totaux a été effectuée selon la méthode par Chang et al., (2002) .

2.2.4. Activité antiradicalaire

Deux tests ont été utilisés pour estimer le pouvoir antiradicalaire des extraits :

- **la méthode de DPPH** , selon le protocole décrit par Williams et al., (1995) légèrement modifié par Togola et al., (2019). Les résultats ont été exprimés en concentrations inhibitrices de 50% de radicaux (IC_{50}).
- **Le test au PPM (Phosphomolybdate) ou capacité antioxydante totale (TAC)**

Le test au phosphomolybdate (PPM) a été réalisé selon la méthode décrite par Prieto et al., (1999) et les résultats sont exprimés en milligrammes équivalents d'acide ascorbique pour cent grammes d'extraits (mg EAA/100 g).

3. RESULTATS

3.1. Caractéristiques phytochimiques de *F. capensis*

Les résultats du criblage phytochimique des extraits (éthanolique, aqueux, et d'acétate d'éthyle) des trois organes (feuilless, écorces, fruits) sont résumés dans le tableau I.

Tableau 26 : Résultat du criblage phytochimique des trois organes

	Feuilles			**Ecorces**			**Fruits**		
Groupes chimiques	Aqueux	Ethanol (70%)	Acétate d'éthyle	Aqueux	Ethanol (70%)	Acétate d'éthyle	Aqueux	Ethanol (70%)	Acétate d'éthyle
Alcaloïdes	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Flavonoïdes	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tanins	+	+	+	+	+	-	-	+	+
Coumarines	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Terpénoïdes	-	+	+	+	+	+	-	+	+
Saponines	-	-	-	+	+	-	-	+	-

(+) = Présents ; (-) = Absents

Le Tableau 1 relève la présence des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des terpénoïdes dans les feuilles, les écorces et les fruits. Cependant les saponines sont absentes dans les feuilles mais présentes dans les écorces et les fruits.

3.2. Teneurs en polyphénols et flavonoïdes :

Les résultats de la variation des teneurs en polyphénols totaux et flavonoïdes sont récapitulés dans le tableau 2.

Tableau 27: Teneurs en polyphénoliques et flavonoïdes totaux

Echantillons	Extraits	Polyphénols totaux (mg EAG/100 MS g)	Flavonoïdes totaux (mg EQ/100 MS g)
Ecorces	Acétate d'éthyle	59,06 ± 9,41^{c}	25,63 ± 8,43^{c}
	Aqueux	449,1 ±79,3^{b}	71,8 ± 17,9^{b}
	Ethanol 70%	692,7 ±108,2^{a}	171,41 ± 8,48^{a}
Feuilles	Acétate d'éthyle	75,0 ± 22,6^{c}	20,30 ± 8,25^{b}
	Aqueux	327,0 ± 28,9^{b}	27,853 ± 0,294^{b}
	Ethanol 70%	537,2 ± 123,9^{a}	92,25 ± 15,09^{a}
Fruits	Acétate d'éthyle	79,73 ± 5,91^{c}	24,357 ±1,118^{b}
	Aqueux	151,5 ± 19,3^{b}	22,78 ± 4,75^{b}
	Ethanol 70%	230,1 ± 41,1^{a}	88,67 ± 12,91^{a}

**Pour chaque paramètre, les moyennes qui ne partagent pas la même lettre sont statistiquement différentes au seuil de 0,05.*

Le Tableau 2 montre que les feuilles, les écorces et les fruits de *Ficus capensis* sont très riches en polyphénols et en flavonoïdes. Quelques soit le type de test (dosage des polyphénols totaux ou flavonoïdes), on obtient un meilleur rendement avec les extraits éthanoliques (EthOH), par rapport aux autres solvants (Aqueux ou Ac d'éthyle).

3.3. Potentiel antiradicalaire

La Figure présente les concentrations de réduction de 50% de radical DPPH (IC50) par les extraits de feuilles, d'écorces et de fruits.

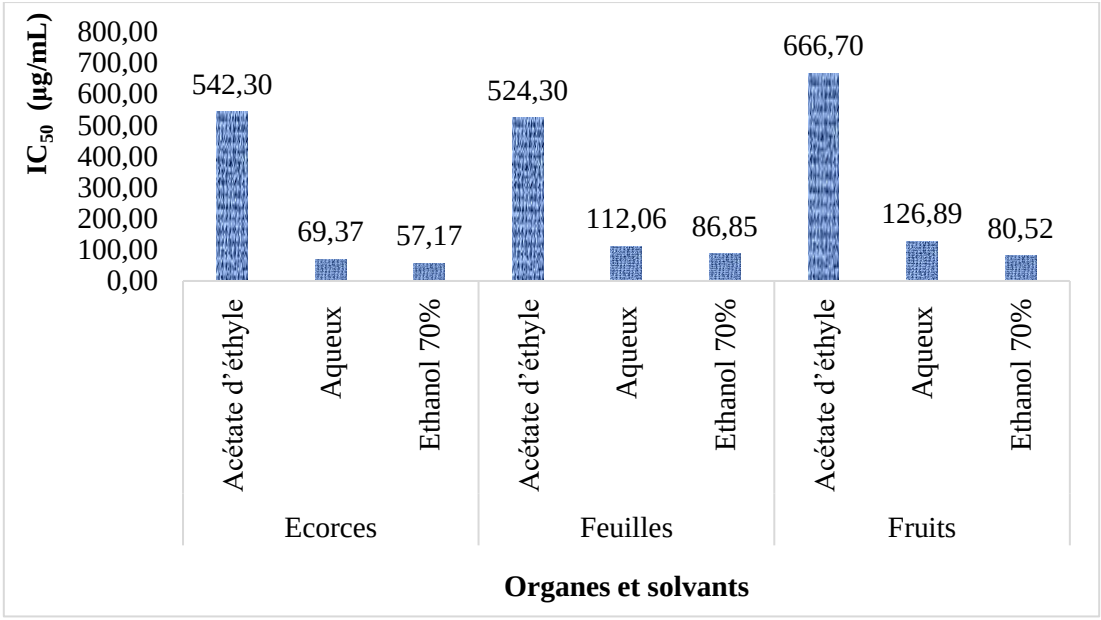


Figure 1 : Concentrations de réduction de 50% du radical DPPH (IC_{50}) des extraits

La Figure 1 montre que les feuilles, les écorces et les fruits ont une bonne activité anti-radicalaire. Quelques soit le type d'échantillon on obtient un meilleur rendement avec les extraits éthanoliques (EthOH). Les extraits éthanoliques des écorces présentent une activité anti-radicalaire plus élevée que ceux des fruits et des feuilles.

La Figure2 présente la capacité antioxydante totale des extraits de feuilles, des écorces et des fruits.

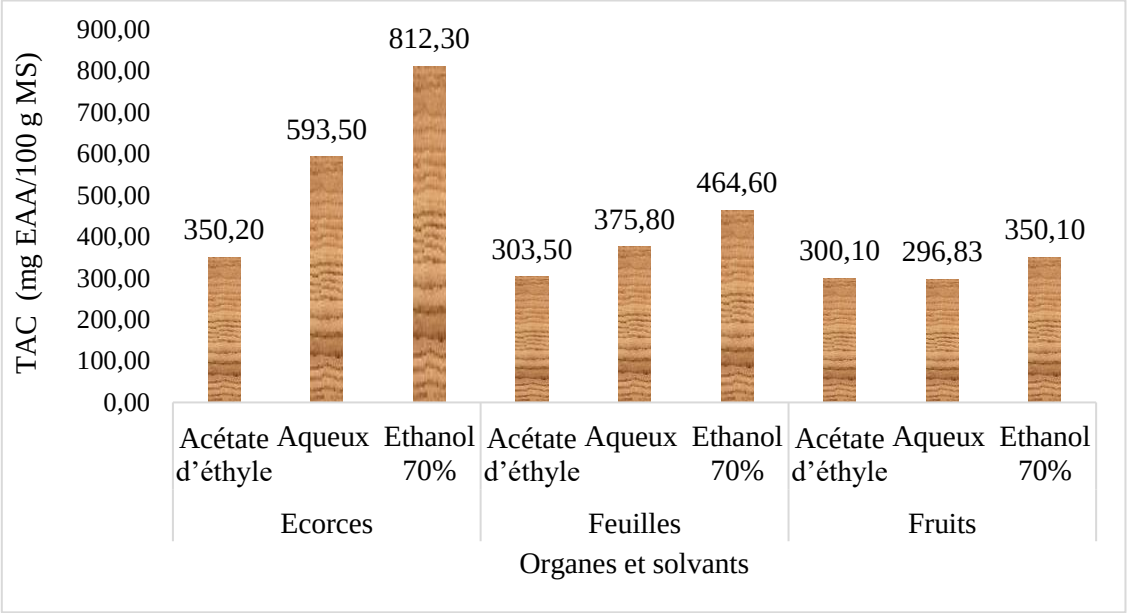


Figure 2 : Capacité antioxydante totale des extraits

La Figure2 confirme la bonne activité anti-radicalaire des feuilles, des écorces et des fruits du F. capensis avec toujours un meilleur rendement avec les extraits éthanoliques.

4. DISCUSSION

Le criblage phytochimique des extraits de feuilles, d'écorces et de fruits a relevé la présence des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des terpénoïdes. Cependant les saponines sont absentes dans les feuilles mais présentes dans les écorces et les fruits. La présence de ces métabolites a été signalée par des travaux antérieurs tels que ceux de (Adebayo-Tayo et Odeniyi, 2012; Musa et al., 2019; Obonga et al., 2017). Toutefois une étude menée par Muanda, (2018) sur la même espèce a révélé l'absence des saponosides dans les feuilles , les écorces du tronc et des racines . Les résultats obtenus par Owolabi et al., (2009) ont signalés l'absence des alcaloïdes dans les feuilles et ceux de Ojokuku et al., (2010) relèvent l'absence des saponines dans les écorces . Cela pourrait être due à l'influence de l'emplacement géographique de la plante et sur la quantité des substances phytochimiques présentes dans celle-ci (Olusesan et al., 2010).

Il ressort de cette étude que ces organes de *Ficus capensis* sont très riches en métabolites secondaires ; ce qui justifierait leur utilisation dans le traitement traditionnel de l'infertilité féminine.

Quant au dosage des (composés polyphénoliques totaux, des flavonoïdes, de l'activité antiradicalaire (DPPH, TAC), nos résultats montrent que quelques soit le type de test (dosage des polyphénoliques totaux, des flavonoïdes, de l'activité antiradicalaire (DPPH, TAC), on obtient un meilleur rendement avec les extraits éthanoliques (EthOH), par rapport aux autres solvants (Aqueux ou Ac d'éthyle).

Les résultats du dosage des composés phénoliques et des flavonoïdes totaux ont relevé que les feuilles, les écorces et les fruits du *Ficus capensis* sont très riches en polyphénols et en flavonoïdes.

Les écorces et les feuilles se sont révélées les plus riches en composés phénoliques par rapport aux fruits. Avec un (p-value =0,003 < 0,05). Les valeurs respectives en composés phénoliques des écorces, feuilles et des fruits sont : (692,7 ±108,2 mg EAG/g), (537,2 ± 123,9) et (230,1 ± 41,1 mg).

Contrairement aux composés phénoliques, la teneur la plus élevée en flavonoïde a été observée dans l'extrait éthanolique des écorces (171,41 ± 8,48 mg EQ/g), puis viennent les feuilles et les fruits dont les valeurs sont statistiquement égales (92,25 ± 15,09 mg EQ/g) pour les feuilles et (88,67 ± 12,91 mg EQ/g) pour les fruits ; avec un (p-value =0,0003 < 0,05). Les études réalisées par Muanda en 2018) sur les écorces du tronc , les feuilles et les écorces des racines de la même espèce ont montré que les extraits des écorces de troncs sont les plus riches en composés phénoliques, par contre il relève de ses résultats que les extraits d'écorces de racines et des feuilles sont relativement pauvres en composés phénoliques.

Les différences dans les contenus phénoliques totaux pourraient être attribuées à la variation génétique, à des conditions environnementales et climatiques différentes (Bajalan et al., 2016).
Quant à l'activité anti-radicalaire, le test de DPPH révèle que l'extrait éthanolique des écorces avec un IC_{50} de (57,17 ± 5,65 µg/ml) représentent une activité antiradicalaire plus élevée que ceux des fruits et des feuilles qui ont respectivement des IC_{50} de (80,52± 2,72 µg/ml) et (86,85 ± 1,87 µg/ml).
Toutefois le standard qui a une IC_{50} de 41,24 ±0,7 µg/ml présente une activité antiradicalaire supérieure à celle de nos extraits avec un (p-value =0,0000001 < 0,05). Les travaux de Obonga et al., (2017) ont relevé que l'extrait éthanolique des feuilles de *Ficus capensis* et l'acide ascorbique ont produit un effet inhibiteur similaire (p > 0,05) contre le radical DPPH , soit les valeurs respectives de l'IC50 de l' acide ascorbique et des feuille (27.77±0.69 µg/mL) , (26.46±0.48^{a} µg/mL). Muanda, (2018) a également enregistré des IC_{50} inferieur aux nôtres, (4,0 ± 0,1µg/mL) pour l'extrait éthanolique des feuilles et (2,9±0,1 µg/mL) pour l'extrait éthanolique des écorces du tronc). Cette différence de nos résultats avec ceux rapportés par les différents auteurs pourrait être due à l'origine géographique de la plante, aux facteurs génétiques, à la nature du sol ou même à la période de la récolte Barboni et al., (2010). Selon Hamata, (2019), la différence de résultats peut être due également aux différentes méthodes d'extraction et dosage
Le test de la TAC confirme celui du DPPH en montrant que les écorces présentent la meilleure activité antiradicalaire (812,3 ± 83,5 mg EAA/gMS) par rapport aux feuilles et aux fruits avec des valeurs respectives sont (464,6 ± 36,7 mg EAA/gMS), (350,1 ± 82,6 mg EAA/gMS) ; avec un (p-value =0,001 < 0,05).
Ainsi, à travers ces deux (2) tests, nous constatons que l'activité antiradicalaire des écorces est plus élevée que celle des feuilles et des fruits. Ceci pourrait s'expliquer par leurs teneurs élevées en polyphénols et flavonoïdes totaux.

6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente étude nous a permis de mettre en évidence la richesse des feuilles des écorces et des Fruit du *F. capensis* récolté à kita, en substances bioactives tels que : les alcaloïdes, les terpènes, les coumarines, et les tanins, les saponines, les polyphénols et les flavonoïdes totaux. Il ressort des deux tests (DPPH et TAC) de l'évaluation du potentiel antiradicalaire que les feuilles, les écorces et les fruits possèdent tous une bonne activité antiradicalaire. Cependant cette activité est plus marquée au niveau des écorces que des feuilles et fruit. Cette richesse en substances bioactives et en antioxydants pourrait justifier l'utilisation de cette espèce par les tradipraticiens dans le traitement de l'infertilité féminine. Toutefois, il serait nécessaire d'élargir la zone d'enquête, de réaliser une étude pharmacologique afin de mettre sur le marché un médicament traditionnel amélioré.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Adebayo-Tayo, B. ., & Odeniyi, A. O. (2012). Phytochemical Screening and Microbial Inhibitory Activities of Ficus Capensis. *Research Article*, *15*(January), 35–40.
2. Bajalan, I., Mohammadi, M., Alaei, M., & Ghasemi, A. (2016). Total phenolic and flavonoid contents and antioxidant activity of extracts from different populations of lavandin. *Industrial Crops & Products*, *87*, 255–260. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.059
3. Barboni, T., Cannac, M., Massi, L., Perez-ramirez, Y., & Chiaramonti, N. (2010). *Variability of Polyphenol Compounds in Myrtus Communis L. (Myrtaceae) Berries from Corsica*. *15*(11), 7849–7860. https://doi.org/10.3390/molecules15117849
4. Bruneton, J. (2009). *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. 1268.
5. Chang, C., Yang, M., Wen, H., & Chem, J. (2002). *Estimation of total flavonoids content in propolis by two complementary colorimetric methods. J Food Drug Analysis*. *10*, 178–182.
6. Hamata, T. wallet. (2019). Caracterisation et evaluation de l'activite anti- radicalaire des feuilles de *Moringa oleifera* Lam. Recoltées dans differentes zones climatiques du mali. Mémoire de Master, Faculté Des Sciences Et Techniques de Bamako, Mali; 60p.
7. Harbone, J. B. (1998). *Phytochimique Methods: A guide to moderne techniques of plant analysis* (3ème Editi). chapman and Hall.
8. Houmenou, V., Adjatin, A., Tossou, M. G., Yedomonhan, H., Dansi, A., Gbenou, J., & Akoegninou, A. (2017). Etude ethnobotanique des plantes utilisées dans le traitement de la stérilité féminine dans les départements de l'Ouémé et du plateau au Sud Bénin. *International Journal of Biological and Chemical Scienses*, *11*(4), 1851–1871.
9. Mélodie, V. B., and Christine, W. (2018). Fertility and infertility: Definition and epidemiology, Clinical Biochemistry. *Clinical Biochemistry*, *62*, 2–10. https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2018.03.012

10. Meng, Q., Ren, A., Zhang, L., Liu, J., Li, Z., Yang, Y., Li, R., & Ma, L. (2015). Incidence of infertility and risk factors of impaired fecundity among newly married couples in a Chinese population. *Reproductive BioMedicine Online (2015)*, *30*, 92–100. https://doi.org/10.1016/j.rbmo.2014.10.002

11. Muanda, F. N. (2018). *Identification de polyphénols , évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques*. 239. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752680

12. Musa, D. A., Dim-Gbereva, L., Ogbiko, C., & Nwodo, O. F. C. (2019). Phytochemical and in vitro anti-typhoid properties of leaf, stem and root extracts of Ficus capensis (Moraceae). *Journal of Pharmacy & Bioresources*, *16*(2), 165. https://doi.org/10.4314/jpb.v16i2.11

13. Obonga, W. O., Uzor, P. F., Ekwealor, E. O., & Nwabuko, S. C. (2017). Comparative phytochemical, antioxidant and antimicrobial properties of Ficus capensis, Aristolochia ringens, Albizia zygia and Lannea welwitschii. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, *16*(2), 147–157. https://doi.org/10.3329/dujps.v16i2.35249

14. Ojokuku, S. A., Okunowo, W. O., & Apena, A. (2010). *Evaluation of the chemical composition of Khaya grandifoliola and Ficus capensis*. *4*(12), 1126–1129. https://doi.org/10.5897/JMPR10.220

15. Olusesan, A. G., Ebele, O. C.-L., Onwuegbuchulam, O. N., & Olorunmola, E. J. (2010). *Preliminary in-vitro antibacterial activities of ethanolic extracts of Ficus sycomorus Linn . and Ficus platyphylla Del . (Moraceae)*. *4*(8), 598–601.

16. Owolabi, O. J., Nworgu, Z. A., Falodun, A., Ayinde, B. A., & Nwako, C. N. (2009). Evaluation of tocolytic activity of ethanol extract of the stem bark of Ficus capensis Thunb. (Moraceae). *Acta Poloniae Pharmaceutica* - Drug *Research*, *66*(3), 293–296.

17. Prieto, P., Pineda, M., & Anguilar, M. (1999). *Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a Phosphomolybdenum Complex. Specific application to the determination of Vitamin E. Anal Biochem*. *269*, 337–341.

18. Romuald, K. S., Blaise, K. W., Konan, Y. A. O., & Ouattara, D. (2019). *Plantes utilisées dans le traitement traditionnel de l' infertilité féminine dans le département de Dabakala (Côte d ' Ivoire)*. *42*(1), 7086–7099.

19. Singleton, V. L., Orthofer, R., & . L.-R. (1999). *Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. Methods Enzymol. 299*, 152–178. https://doi.org/DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.053

20. Tembely, F. (2008). *Sterilite du couple Dans le centre de sante de reference de la Commune v – bamako a propos de 145 cas*. 101.

21. Togola, I., Dembélé, A. A., Tounkara, F., Diarra, N., Konaré, M. A., Karembé, M., Seydou Zibba, M., & Doulaye, D. (2019). *Evaluation des activités antioxydantes in vitro des extraits éthanoliques des feuilles et des graines de Datura innoxia Mill. récoltées au Mali*. Annual Research & Review in Biology; 33(2): 1-8, 2019

22. WHO, (2004). *Demographic and Health Surveys (DHS) Comparative reports No. 9. Infecundity, Infertility, and Childlessness in Developing Countries*. 74.

23. Williams, B., Cuvelier, M., & Berset, C. (1995). *Use of free radical method to evaluate anti-oxidant activity. Lebensmittel Wissenschaft and Technologie. 28 (1): .* 25–30.

Etude comparative du potentiel antioxydant et anti-inflammatoire *in vitro* des organes de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler, une plante utilisée dans la prise en charge traditionnelle de la drépanocytose à Bamako

Issiaka Togola[1*], Maïmounatou N'Diaye[1], Mamadou A. Konaré[1], Fanta Sanogo[1], Nah Traoré[2], Nouhoum Diarra[1]

[1]*Laboratoire de Biochimie Alimentaire et des Substances Naturelles (LBASNa), Faculté des Sciences et Techniques (FST) ; Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali –BPE 3206 ; Tel : 20 22 32 44*
[2]*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Faculté des Sciences et Techniques (FST) ; Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali –BPE 3206 ; Tel : 20 22 32 44*
*Email : issiaka.togola@usttb.edu.ml

Résumé :
Une enquête ethnobotanique réalisée à Bamako a montré que les patients atteints de drépanocytose utilisaient *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* pour soigner les crises à répétition. La présente étude visait à estimer le potentiel antioxydant et anti-inflammatoire *in vitro* des extraits des feuilles, fruits et racines de cette espèce. L'activité antioxydante a été évaluée par les méthodes de DPPH et phosphomolybdate (TAC). Quant au potentiel anti-inflammatoire, il a été évalué par le test de dénaturation protéique. L'extrait éthanolique des fruits de *Z. zanthoxyloïdes* a présenté la meilleure activité anti-radicalaire DPPH avec une concentration inhibitrice (CI_{50}) de 20,80±0,11 µg/mL suivi de l'extrait éthanolique des écorces avec CI_{50} = 22,9±0,14 µg/mL. Avec le test TAC, les extraits aqueux des fruits avec 537,70 mg EAA/100g avait le meilleur potentiel antioxydant. A 1 mg/mL d'extraits, les meilleurs taux de dénaturation protéique ont été enregistré avec les extraits aqueux des fruits (92,66 ± 0,66%) et les extraits éthanoliques des racines (92,95 ± 1,10 %). Il ressort de cette étude que les fruits sont les organes les plus prometteurs en présentant les meilleurs potentiels antiradicalaire et anti-inflammatoire.
Mots clés : Drépanocytose, *Zanthoxylum zanthoxyloïdes,* activité antioxydante, anti-inflammatoire.

Abstract:
An ethnobotanical survey conducted at Bamako showed that sickle cell disease patients used *Zanthoxylum zanthoxyloides* to treat recurrent attacks. The present study aimed to estimate the *in vitro* antioxidant and anti-inflammatory potential of extracts from the leaves, fruits and roots of this species. The antioxidant activity was evaluated by DPPH and TAC methods. As for the anti-inflammatory potential, it was evaluated by the protein denaturation test. The spectrophotometric results revealed that the ethanolic extracts of *Z. zanthoxyloides* fruits presented the best antiradical activity with an inhibitory concentration (IC_{50}) of 20.80±0.11 µg/mL followed by the barks with IC_{50} = 22.9±0.14 µg/mL. With the TAC test the aqueous fruit extracts with 537.70 mg EAA/100g had the best antioxidant potential. At 1 mg/mL of extracts, the best protein denaturation rates were recorded with the aqueous fruit extracts (92.66 ± 0.66%) and the ethanolic root extracts (92.95 ± 1.10%). The presence of bioactive compounds, appreciable antiradical and anti-inflammatory activities in *Z. zanthoxyloides* could explain its frequent use in the management of sickle cell disease.
Keywords: Sickle cell disease, *Zanthoxylum zanthoxyloïdes,* antioxidant, anti-inflammatory power.

1. INTRODUCTION

La drépanocytose est une pathologie grave de l'hémoglobine, et l'affection génétique la plus fréquente dans le monde (Wajcman & Riou, 2009).

Au Mali, les statistiques montrent une prévalence du gène drépanocytaire à des taux compris entre 6 et 16 % en 2021 selon les régions, et un nombre annuel de naissances drépanocytaires compris entre 5000 et 6000. Ces nouveau-nés auront besoin de soins spécifiques, faute de quoi 50 % d'entre eux ne fêteront pas leur cinquième anniversaire (Guindo et al., 2021).

Zanthoxylum zanthoxyloïdes (Lam.) Zepern. & Timler est un arbre ou arbuste épineux, plus ou moins sarmenteux, de 6 à 8 (12) m de haut, à fut droit et souvent court, à cime arrondie et assez dense. (Arbonnier, 2009).

C'est une plante de grande renommée médicinale qui doit sa notoriété à sa vertu d'analgésique. Bien connu des thérapeutes traditionnels, elle est utilisée pour traiter les crises de drépanocytose, le Cancer, les douleurs de l'accouchement, les hémorroïdes, les rhumatismes, les morsures de serpent, la diarrhée, la lèpre, les œdèmes, les douleurs gingivales, les maux de gorges et les caries dentaires.(Cissé et al., 2022).

Le stress oxydant est une caractéristique importante de la pathologie drépanocytaire et joue un grand rôle dans les phénomènes d'hémolyse, de vaso-occlusion et les atteintes des différents organes (Nur et al., 2011). En effet, dans des conditions physiologiques, les espèces réactives de l'oxygène (ROS)

produites en permanence par l'organisme sont contrecarrées par un système de défense antioxydant efficace qui permet de réguler leur production excessive (Halliwell & Gutteridge, 1984).
La drépanocytose se caractérise par un état inflammatoire constant, qui est aussi caractérisé par des protéines inflammatoires élevées, et les anti inflammatoires sont destinés à traiter ces réactions inflammatoires pour soulager les douleurs des patients (Dahmani et al., 2016).
C'est ainsi que ce travail a été entrepris pour estimer le potentiel antioxydant et anti-inflammatoire *in vitro* des extraits des feuilles, fruits et racines de l'espèce *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler.

2. MATERIEL ET METHODES

- **Screening phytochimique**

Pour mettre en évidence la présence ou l'absence de certains métabolites secondaire, nous avons utilisés les méthodes standards décrites par (Bruneton, 2009; Harbone, 1998).

- **Matériel végétal**

Le matériel végétal était constitué des fruits, des écorces et des racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler, récolté à Banankoro. L'identification de la plante a été faite par le botaniste, qui a précisé l'espèce au Laboratoire de Botanique et d'Ecotoxicologie (Labotec) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'USTTB. Les échantillons ont été soigneusement lavés, séchés à la température ambiante, puis réduits en poudre et conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité.

- **Préparation des extraits :**

Les extraits aqueux ont été obtenus par macération de 5 g de poudre de chaque organe végétal dans 100 mL de solvant (eau distillé ou éthanol à 70%). Le mélange est placé sous agitation magnétique, à température ambiante pendant 48 h, puis filtré sous vide. Le résidu obtenu a été rincé avec 50 mL de solvant, le filtrat est récupéré et conservé au frais pour les analyses ultérieures.

- **Activité antioxydante :**

Capacité antioxydante totale (TAC) ou Test Phosphomolybdate (PPM)

La capacité antioxydante totale (TAC) des extraits des plantes a été évaluée par la méthode de Phosphomolybdène utilisé par (Adjdir et al., 2018). Ainsi 0,1 mL de chaque extrait a été mélangé avec 0,9 mL de solution de réactif (0,6 M acide sulfurique, 28 mM de phosphate de sodium et 4 mM de molybdate d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 90 C° pendant 1 h30 min. Après refroidissement, l'absorbance des solutions a été mesurée à 695 nm contre le blanc qui contient 0,9 mL de la solution du réactif et 0,1 mL d'eau incubé dans les mêmes conditions que l'échantillon. La droite d'étalonnage est réalisée par quercétine en suivant les mêmes étapes de dosage. La capacité antioxydante totale est exprimée en milligramme équivalent de quercétine par gramme de matière sèche (mg Q/ g MS).

Test de DPPH

Le test de DPPH (2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl) a été utilisé selon le protocole décrit par (Williams et al., 1995) légèrement modifié par (Togola et al., 2019). Brièvement, 50 µL de chaque solution éthanolique, à différentes concentrations sont ajoutés à 1,95 mL de la solution éthanolique du DPPH (0,024 g/L). Parallèlement, un contrôle négatif est préparé en mélangeant 50 µL de l'éthanol avec 1,95 mL de la solution éthanolique de DPPH. La lecture de l'absorbance a été faite au spectrophotomètre contre un blanc à 515 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité à température ambiante. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard ; l'acide ascorbique dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons. L'activité antioxydante liée à l'effet de piégeage du radical DPPH est exprimée en pourcentage d'inhibition (PI) calculé à partir des absorbances obtenues selon la formule suivante :

Taux Inhibition (%) = [1- (DO essai / DO blanc)] x 100.

- **Activité anti-inflammatoire : Test de dénaturation protéique**

La dénaturation protéique a été réalisée selon la méthode décrite par (Gambhire et al., 2009).
Le mélange réactionnel (5 mL) était composé de 1 mL de Solution Albumine Bovine (SAB), de 3 mL de solution saline tamponnée au phosphate (PBS, pH 6,4) et de 1 mL de concentrations variables d'extrait de sorte que les concentrations finales deviennent 31,5 ; 62,5 ; 125 ; 250 ; 500 et 1000 µg/mL.
Un volume similaire d'eau distillée a servi de contrôle (blanc). Puis les mélanges ont été incubés à (37°C dans un incubateur pendant 15 min, puis chauffés à 70°C pendant 5 min. Après refroidissement, leur absorbance a été mesurée à 660 nm.

Le diclofénac sodique à la concentration finale de (31,5 ; 62 ,5 ; 125 ; 250 ; 500 et 1000 µg/mL) a été utilisé comme molécule de référence et traité de façon similaire pour la détermination de l'absorbance et de la viscosité. Le pourcentage d'inhibition de la dénaturation des protéines a été calculé en utilisant la formule suivante :

% Inhibition = $(1- \frac{DOéch}{DOcontrôle}) \times 100$.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Screening phytochimique

Les résultats du screening phytochimique des différents extraits des écorces du tronc, des fruits et des racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepern. & Timler sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Résultat du Screening phytochimique

Groupes chimiques	Organes et types d'extraits					
	Fruits		Ecorces		Racines	
	Aqueux	Ethanoliques	Aqueux	Ethanoliques	Aqueux	Ethanoliques
Alcaloïdes	+	+	+	+	+	+
Tanins	+	+	+	+	+	+
Flavonoïdes	+	+	+	+	+	+
Saponines	-	-	-	-	+	+
Coumarines	+	+	+	+	+	+
Terpènes	+	+	+	+	+	+

*Présence : (+) ; Absence : (-)

Ce tableau nous montre la présence de nombreux groupes phytochimiques : les alcaloïdes, les tanins, les coumarines, les flavonoïdes, les terpènes ont été retrouvés dans tous les extraits. Les saponines sont absentes dans les extraits aqueux et éthanolique du fruit et de l'écorce, mais ils ont une présence dans les extraits de la racine.

3.2. Potentiel antioxydant *in vitro*

3.2.1. Test au phosphomolybdate ou capacité antioxydante totale (TAC)

Les résultats obtenus sont traduits dans la **Figure 1**, exprimées en milligrammes équivalents d'acide ascorbique par gramme d'extrait (mg EAA/100g).

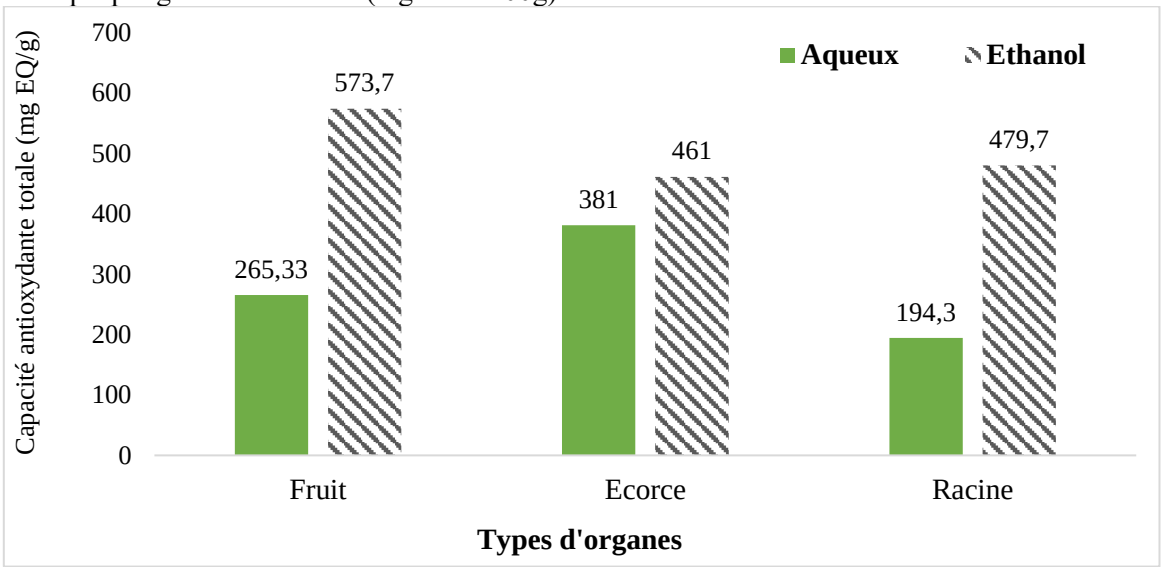


Figure 28 : Diagrammes exprimant des TAC (mg EQ/g) des extraits

Le test de la TAC a révélé une forte activité antioxydante dans nos extraits. La plus grande activité a été observée au niveau des extraits hydro-éthanoliques des fruits avec 537,7 ± 0,05 mg EQ/g et la plus faible a été enregistrée au niveau des extraits aqueux des racines avec 194,3 ± 0,05 mg EQ/g. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus par (Ayoka et al., 2020) avec les feuilles de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler (94,41±0,18 µg/mL).

3.2.2. Test au DPPH

Le potentiel anti radicalaire des extraits a été évalué par la méthode au DPPH. Les résultats obtenus ont été exprimés en pourcentage d'inhibition et sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau XXVIII : Activité anti radicalaire exprimée en CI_{50} (µg/mL)

Organes	Extraits	CI_{50} (µg/mL)
Fruits	Aqueux	$23,70\pm0,11^{C}$
	Hydro-éthanolique	$20,83\pm0,11^{D}$
Ecorces	Aqueux	$22,93\pm0,14^{C}$
	Hydro-éthanolique	$25,80\pm0,56^{A}$
Racines	Aqueux	$24,97\pm0,25^{B}$
	Hydro-éthanolique	$24,72\pm0,15^{B}$

**Pour chaque extrait, les moyennes ne partageant aucune lettre majuscule sont significativement différentes au seuil de 0,05.*

Avec la méthode d'évaluation de l'activité antiradicalaire (DPPH), l'extrait éthanolique du fruit a présenté le meilleur résultat par rapport aux autres avec une CI_{50} (20,80±0,11) µg/mL.
Les résultats du test de DPPH ont montré que les extraits éthanoliques des fruits avec la plus faible CI_{50} (20,80±0,11 µg/mL) étaient les plus riches en antioxydants. Nos résultats sont supérieurs à ceux de Tanoh (2021) qui a obtenu une CI_{50} de 58,10 ± 1,20 µg/mL avec les écorces du tronc de l'espèce *Z. mezoneurispinosum,* et aussi avec les racines de *Z. psammophilum* (45,80 ± 0,10 µg/mL) et les fruits de *Z. leperieurii* (103,55±0,35) µg/mL).

3.3. Activité anti-inflammatoire : Effet de la dénaturation des protéines

Les effets inhibiteurs des extraits aqueux et hydro-éthanoliques des différents organes à différentes concentrations de (31,5 à 1000 µg/mL) sur la dénaturation des protéines sont illustrés respectivement par les **figures 2 et 3.**

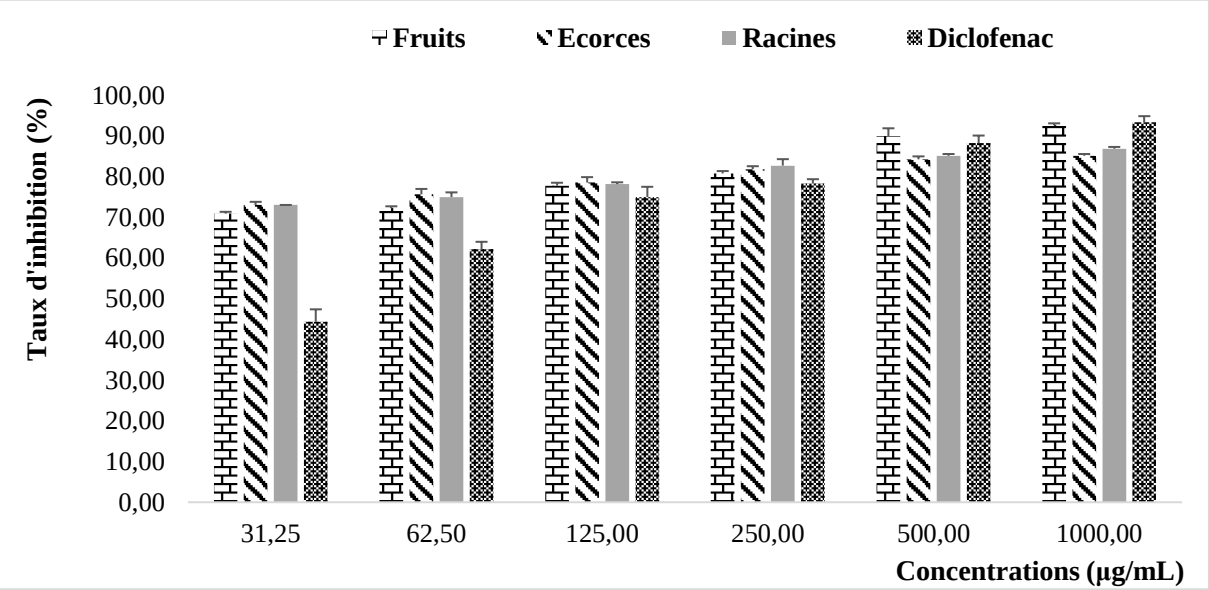


Figure 29: Effets inhibiteurs des extraits aqueux des différents organes sur la dénaturation des protéines.

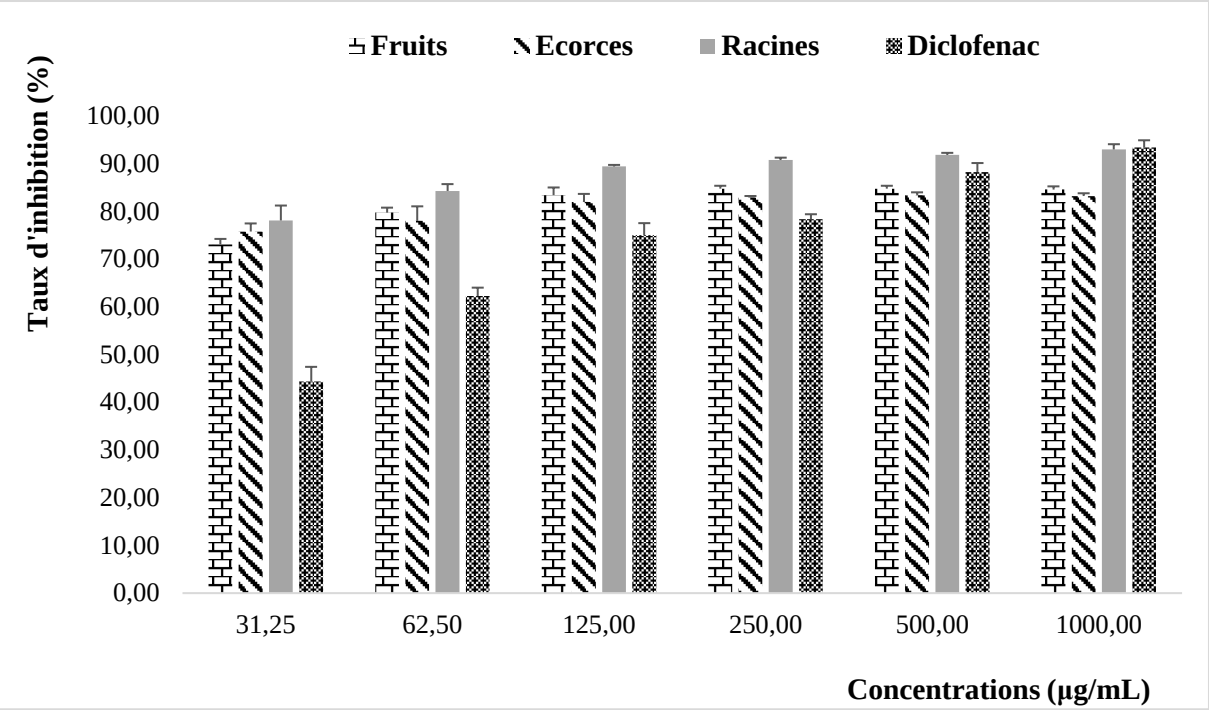


Figure 30 : Effets inhibiteurs des extraits hydro-éthanoliques des différents organes sur la dénaturation des protéines.

Les extraits aqueux des fruits ont présenté le meilleur taux d'inhibition de dénaturation protéique avec 92,66±0,6% et le plus faible a été observé au niveau des écorces avec 85,12±0,44% à la concentration de 1000 µg/mL. (**Figure2).** On observe que les extraits hydro-éthanoliques des racines présentent le meilleur taux d'inhibition de dénaturation protéique avec 92,95±0,10% et le plus faible au niveau des écorces avec 83,19±0,58% à la concentration de 1000 µg/mL. (**Figure3**).

L'activité anti inflammatoire des extraits a été évaluée à travers les effets inhibiteurs de dénaturation protéique. Les extraits aqueux et hydro-éthanoliques des fruits, écorces et racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler ont montré une bonne inhibition de dénaturation protéique qui varie de 70,92±0,44% à 92,95±1,10%. Cette inhibition a varié d'un extrait à un autre et d'un organe à un autre (p-value < 0,05). Les extraits aqueux des fruits et ceux hydro-éthanoliques des racines à 1000 µg/mL ont montré les plus grands taux d'inhibition de 92,66±0,66% et de 92,95±1,10% qui sont statistiquement similaires à celui observé avec le Diclofenac sodique (93,33±1,53%).

Ces données corroborent celles mentionnées par Thejashwini et al. (2020) avec les extraits méthanoliques des fruits de l'espèce *Z. rhetsa*, qui étaient de 85 % d'inhibition protéique.

De nombreuses études ont montré que les polyphénols inhiberaient les activités enzymatiques du métabolisme lipidique et réduiraient la production des médiateurs de l'inflammation tels que les monoxydes d'azote, les prostaglandines et les leucotriènes (Guo et al., 2009).

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente étude a mis en évidence le potentiel antioxydant et anti-inflammatoire *in vitro* des extraits des feuilles, fruits et racines de *Zanthoxylum zanthoxyloïdes* Lam. Zepernick. & Timler.

La plus forte activité antioxydante a été observée au niveau des extraits hydro-éthanoliques des fruits.

Les investigations menées sur cette espèce ont montré qu'en plus de sa richesse en composés bioactifs, elle est douée d'activité antioxydante et anti-inflammatoire.

Les différents tests montrent qu'elle possède une bonne activité antioxydante, et cette activité est plus prononcée dans les extraits hydro-éthanoliques des fruits que dans les autres extraits.

Les extraits aqueux des fruits et ceux hydro-éthanoliques des racines à 1000 µg/mL ont montré les plus grands taux d'inhibition.

Ces différentes activités biologiques pourraient justifier l'utilisation de cette espèce dans la prise en charge de la drépanocytose.

Il serait alors nécessaire d'effectuer d'autres tests évaluant l'activité antioxydante et antiinflammatoire par d'autres méthodes et de réaliser d'autres tests biologiques (activité anti-drépanocytaire**,** antibactérienne, antifongique et anti parasitaire).

Références bibliographiques

[1]. Adekunle, A., Kamdem, J. P., & Rocha, J. B. T. (2012). Antioxidant Activity and HPLC Analysis of Zanthozylum zanthoxyloides. *Report and Opinion*, *4*(3), 6–13.

[2]. Adjdir, S., Benariba, N., Laoufi, H., & Djaziri, R. (2018). *Phenolic content and antioxidant activity of Ziziphus jujuba Mill. fruit extracts. Phytothérapie*. *172*(2), 74–82.

[3]. Anokbonggo, W. W., Odoi-Adome, R., & Oluju, P. M. (1990). Traditional methods in management of diarrhoeal diseases in Uganda. *Bulletin of the World Health Organization*, *68*(3), 359–363.

[4]. Arbonnier, M. (2009). *Arbres, arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'Ouest* (troisième). QUAE, MNHN, Paris, France.

[5]. Ayoka, T. O., Nwachukwun, N., Ene, A. C., Igwe, C. U., & Nnadi, C. O. (2020). Liquid chromatography-mass spectrometric analyses of potential antioxidant constituents from Zanthoxylum zanthoxyloides leaves: Probing into the role of alkaloids. *Tropical Journal of Natural Product Research*, *4*(10), 817–823. https://doi.org/10.26538/tjnpr/v4i10.26.

[6]. Cissé, S., Somboro, A. A., Cissé, M., Bouaré, S., Tangara, O., Dembélé, N., Samaké, D., & Togola, I. (2022). Contribution to the ethnobotanical and phytochemical study of Zanthoxylum zanthoxyloides (Lam.) Waterman (Rutaceae) from Mali. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, *12*(6), 10–15. https://doi.org/10.22270/jddt.v12i6.5745.

[7]. Dahmani, F., Benkirane, S., Kouzih, J., Woumki, A., Mamad, H., & Masrar1, A. (2016). Etude de l'hémogramme dans la drépanocytose homozygote: à propos de 87 patients. *Pan African Medical Journal*, *8688*, 1–10. https://doi.org/10.11604/pamj.2016.25.240.11118

[8]. Gambhire, M., Juvekar, A., & Wankhede, S. (2009). Evaluation of the anti-inflammatory activity of methanol extract of Barleria cristata leaves by in vivo and in vitro methods. *Int. J. Pharmacol*, *7*, 1–6.

[9]. Guindo, A., Sarro, Y. S., Touré, B. A., Keita, I., Baraika, M. A., Coulibaly, M., Kene, S., Kanta, M., Traore, A., Tessougue, O., Guindo, P., Traore, Y., Diabaté, D., Diallo, M., Coulibaly, M., & Lauressergues, E. (2021). Le Centre de recherche et de lutte contre la drépanocytose de Bamako : histoire, bilan, défis et perspectives. *Presse Med Form*, *10*, 8. https://doi.org/10.1016/j.lpmfor.2021.08.009.

[10]. Guo, W., Kong, E., & Meydani, M. (2009). Dietary Polyphenols, Inflammation and Cancer. *Nutrition and Cancer*, *61*(6), 807–810.

[11]. Halliwell, B., & Gutteridge, J. M. (1984). Lipid peroxidation, oxygen radicals, cell damage, and antioxidant therapy. *Lancet*, *8391*, 1396–1397.

[12]. Nur, E., Biemond, B. J., Otten, H. M., Brandjes, D. P., & Schnog, J. J. B. (2011). Oxidative stress in sickle cell disease; pathophysiology and potential implications for disease management. *American Journal of Hematology*, *86*(6), 484–9.

[13]. Tanoh, A. E. (2021). *Etude phytochimique et biologique de trois plantes du genre Zanthoxylum*. Thèse de Doctorat, 296pp.; Université Félix Houphouët Boigny - Abidjan-Cocody Et Université De Liège - Gembloux Agro-Bio Tech.

[14]. Thejashwini, B. R., Shilpashree, M., Kiran Kumar, D. J., & Rama, T. (2020). Phytochemical analysis and evaluation of Zanthoxylum rhetsa (roxb) for it's in vitro pharmocological properties. *Research Journal of Life Sciences,Bioinformatics,Pharmaceutical and Chemical Sciences*, *6*(4), 104–118. https://doi.org/10.26479/2020.0604.10

[15]. Togola, I., Dembélé, A. A., Tounkara, F., Diarra, N., Konaré, M. A., Karembé, M., Seydou Zibba, M., & Doulaye, D. (2019). Evaluation des activités antioxydantes in vitro des extraits éthanoliques des feuilles et des graines de Datura innoxia Mill. récoltées au Mali. *Annual Research & Review in Biology*, *33*(2), 1–8.

[16]. Wajcman, H., & Riou, J. (2009). Globin chain analysis an important tool in phenotype study of hemoglobin disorders. *Elsevier*, *42*(18), 1802–1806.

[17]. Williams, B., Cuvelier, M., & Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate anti-oxidant activity. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, *28*(1), 25–30.

Evaluation de l'activité antiparasitaire de quelques plantes médicinales du Niger et détermination de la composition chimique.

MAGAGI DAMÉ Souleymane[1], ORTIZ Sergio[2], VONTHRON-SENECHEAU Catherine[2], KAISER Marcel[3], ILAGOUMA Amadou Tidjani[1]

[1]*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni de Niamey-Niger*
[2]*UMR 7200 Laboratoire d'Innovation Thérapeutique, Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Médicament de Strasbourg (IMS), Illkirch-Graffenstaden, France*
[3]*Groupe Chimiothérapie des parasites, Parasitologie médicale et Biologie des infections, Institut Tropical et de Santé Publique de Allschwil-Suisse*

Résumé
Le paludisme et les maladies tropicales négligées constituent un problème de santé publique majeur. Le traitement de ces affections est limité par des effets secondaires, une faible efficacité et le développement de souches résistantes vis-à-vis des médicaments conventionnels [1], [2].
L'objectif du présent travail est d'évaluer l'activité antiparasitaire des extraits de huit plantes (*Cynanchum boveanum, Combretum aculeatum, Gardenia sokotensis, Scoparia dulcis, Tephrosia bracteolata, Maerua crassifolia, Eucalyptus camaldulensis, Vitex doniana* Doux) de la pharmacopée traditionnelle du Niger et de déterminer leur composition chimique. Cette évaluation a été effectuée *in vitro* contre *Plasmodium falciparum*, *Trypanosoma brucei rhodesiense* et *Leishmania donovani*. La composition chimique a été déterminée par l'approche des réseaux moléculaires.
Les extraits d'acétate d'éthyle de quatre plantes médicinales ont montré une bonne inhibition de la croissance des parasites (>60%) à 10 µg/mL contre au moins une des souches. Dans le cas de l'extrait l'acétate d'éthyle de *Gardenia sokotensis*, l'inhibition a été de 88,1±1,1% contre *Plasmodium falciparum*. L'analyse des réseaux moléculaires nous a permis d'identifier des dérivés polyméthoxyflavonoïdes dans cet extrait.
L'étude justifierait l'usage traditionnel de ces plantes. Un isolement bio guidé est en cours pour identifier les composés responsables de l'activité antiparasitaire des extraits actifs.
Mots clés : Plantes médicinales, paludisme, réseaux moléculaires

Evaluation of the antiparasitic activity of some medicinal plants from Niger and determination of the chemical composition

Abstract
Malaria and neglected tropical diseases are a major public health problem. Treatment of these diseases is limited by side effects, low efficacy and the development of strains resistant to conventional drugs [1], [2].
The objective of the present work is to evaluate the antiparasitic activity of extracts of eight plants (*Cynanchum boveanum, Combretum aculeatum, Gardenia sokotensis, Scoparia dulcis, Tephrosia bracteolata, Maerua crassifolia, Eucalyptus camaldulensis, Vitex doniana* Doux) from the traditional pharmacopoeia of Niger and to determine their chemical composition. This evaluation was carried out in vitro against *Plasmodium falciparum, Trypanosoma brucei rhodesiense* and *Leishmania donovani*. The chemical composition was determined using the molecular networking approach.
Ethyl acetate extracts of four medicinal plants showed good inhibition of parasite growth (>60%) at 10 µg/mL against at least one of the strains. In the case of the ethyl acetate extract of *Gardenia sokotensis*, the inhibition was 88.1±1.1% against Plasmodium falciparum. Molecular networking analysis allowed us to identify polymethoxyflavonoid derivatives in this extract.
The study would justify the traditional use of these plants. Bioguided isolation of active extracts are in progress to identify the bioactive compounds responsible of the antiparasitic activity of the extracts.
Key words: Medicinal plants, malaria, molecular networks

1. Introduction

L'utilisation des plantes pour soigner les maladies remonte à l'antiquité. De nos jours encore, les plantes médicinales constituent une source précieuse de nouvelles molécules d'intérêt biologique. L'évaluation des activités biologiques des plantes est une étape importante dans le processus de découverte et d'isolement des molécules naturelles. De plus, au regard du contexte socio-économique de certains pays notamment en Afrique, les plantes médicinales semblent être la première voie de recours pour répondre aux besoins de santé. La valorisation du potentiel des plantes médicinales permet de produire des médicaments locaux pour le traitement des maladies spécifiques qui portent atteinte à la santé des populations.

Le paludisme fait état, jusqu'en 2021, d'un total de 247 millions de cas et de 619 000 décès. En outre, les maladies tropicales négligées constituent un groupe diversifié d'affections touchant plus d'un milliard de personnes, principalement dans les zones tropicales, causées par une variété d'agents pathogènes, notamment des bactéries, des parasites et des champignons, y compris la maladie du sommeil et la leishmaniose produites par les parasites *Trypanosoma brucei gambiense*, *T. brucei rhodesiense* et *Leishmania spp*. Face aux effets secondaires, une faible efficacité et le développement des souches de plus en plus résistantes, l'expérimentation des plantes issues des pharmacopées traditionnelles offre une alternative [1], [2]. L'objectif du présent travail est d'évaluer l'activité antiparasitaire des extraits de huit plantes de la pharmacopée traditionnelle du Niger et de déterminer leur composition chimique.

2. Matériel et méthodes

Au total 8 plantes (Tableau I) ont été sélectionnées suivant une approche ethnobotanique. La récolte a été effectuée au mois d'Août 2022 au Niger, suivie de l'identification botanique par dépôt d'échantillons au Laboratoire de botanique de la Faculté des Sciences et Technique de Niamey. Les plantes ont été ensuite séchées à température ambiante et à l'abri de la lumière puis réduites en poudre fine.

Tableau I : matériel végétal

Code	Noms scientifiques	Familles	Quelques indications thérapeutiques	Préparation traditionnelle	Partie utilisée
1	*Cynanchum boveanum* Decne.	Apocynaceae	Convulsion du paludisme, gonococcie,	Décoction ou macération	Plante entière
3	*Combretum aculeatum* Vent.	Combretaceae	Paludisme, hémorroïdes, maux de ventre	Décoction ou macération	Partie aérienne
4	*Gardenia sokotensis* Hutch.	Rubiaceae	Paludisme, courbatures, indigestion, diarrhée, hémorroïdes,	Décoction	Feuilles
5	*Scoparia dulcis* L.	Plantaginaceae	Paludisme, fièvre, démangeaisons, bronchite, hépatite	Décoction	Plante entière
10	*Tephrosia bracteolata* Guill.	Fabaceae	Paludisme, Diabète	Décoction	Feuilles
11	*Maerua crassifolia* Forssk.	Capparaceae	Paludisme, Diabète, sinusite, parasitose intestinale	Décoction	Feuilles
13	*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.	Myrtaceae	Paludisme, rhume, bronchite,	Décoction	Feuilles
16	*Vitex doniana* Doux	Lamiaceae	Paludisme, hémorroïdes, hépatite	Décoction	Feuilles

Pour chaque plante, 3 types d'extraits ont été préparés. Des extraits d'acétate d'éthyle et méthanoliques obtenus par macération successive (méthanol post acétate d'éthyle) 10% (m/v), 2 fois 24h et des extraits aqueux obtenus à partir des poudres sèches par décoction à 105°C pendant 15 minutes.

Dans un premier temps, l'efficacité d'inhibition de la croissance des parasites a été évaluée *in vitro*, en pourcentage à 10µg/mL et à 2µg/mL contre *Plasmodium falciparum*, *Trypanosom brucei rhodesiense* et *Leishmania donovani (idem)*. Ensuite les extraits ayant présenté un pourcentage d'inhibition supérieure à 60% à 10µg/mL contre au moins une des souches des parasites ont été retenus pour la détermination des concentrations inhibitrices médianes (CI_{50}). L'activité *in vitro* contre les stades érythrocytaires de *P. falciparum* a été déterminée à l'aide d'un test d'incorporation de ^{3}H-hypoxanthine [3] en utilisant la souche NF54 sensible aux médicaments et comme médicaments de référence la chloroquine (Sigma C6628). L'activité contre *Trypanosoma brucei rhodesiense* a été déterminée à l'aide d'un test utilisant à la résazurine sur un stock de *Trypanosoma brucei rhodesiense* STIB900. Le Melarsoprol est utilisé comme référence. [4]. L'activité contre *Leishmania donovani* a été déterminée à l'aide d'un test utilisant à la résazurine sur les amastigotes de la souche MHOM/ET/67/L82 de *L. donovani*. Le Miltefosine est utilisé comme référence[5]. Toutes les expériences ont été faites en triplicata.

La composition chimique de l'extrait d'acétate d'éthyle de *Gardenia sokotensis* Hutch. (4A) a été analysée en utilisant la technique des réseaux moléculaires. C'est une représentation graphique des données LC-MS/MS de mélanges complexes combinée à la comparaison des spectres MS/MS de fragmentation. Le principe de base est que les composés structurellement similaires présentent des spectres de fragmentation similaires[6]. Cette stratégie a permis d'identifier les familles de composés chimiques présents dans l'extrait 4A par comparaison des spectres de fragmentation expérimentaux avec

les spectres de fragmentation présents dans les bases de données en ligne. Elle s'est faite en plusieurs étapes.

Acquisition des données : les données des spectres MS/MS ont été acquis par HPLC-UV-HRMS/MS en modes d'ionisation négatifs et positifs.

Traitement des données : les chromatogrammes HPLC-UV-HRMS/MS acquis ont été d'abord convertis en fichiers mzML avec le logiciel MSConvert. Ensuite les fichiers mzML ont été importés dans le logiciel MZmine 2.53, ce qui a permis d'aboutir aux fichiers mgf contenant des informations simplifiées après transformations des chromatogrammes en listes de pics et nettoyage de ces listes.

Construction du réseau moléculaire : les réseau moléculaire ont été générés par importation des fichiers mgf dans GNPS (Global Natural Products Social molecular networking), une plateforme en ligne d'accès libre.

Annotation et analyse des réseaux moléculaires : le logiciel cytoscape a été utilisé pour la visualisation, l'analyse semi-quantitative et la personnalisation des réseaux moléculaires.

Déréplication : l'identification putative des familles de composés chimiques présents dans l'extrait d'acétate d'éthyle de *G sokotensis* Hutch. (4A) a été faite par l'analyse du rapport de l'ion moléculaire m/z indiqué à l'intérieur de chaque nœud du réseau moléculaire ainsi de leurs fragments. Les bases de données chemcalc.org et lotus.naturalproducts.net ont été utilisées.

3. Résultats et discussion

3.1. Activité contre *Plasmodium falciparum*

Tableau II : activité anti-plasmodiale *in vitro* des extraits contre la souche sensible *de Plasmodium falciparum* NF54

Code	Noms scientifiques	Familles	Partie utilisée	Extraits	Inhibition à 10µg/mL(%)	Inhibition à 2µg/mL(%)
1	*Cynanchum boveanum* Decne.	Apocynaceae	Plante entière	A	27,5 ± 12,18	3,6 ± 3,30
				M	4,7 ± 5,23	0,8 ±1,38
				D	8,1 ± 0,57	1,7 ±1,87
3	*Combretum aculeatum* Vent.	Combretaceae	Partie aérienne	A	**69,8 ± 7,52**	5,1 ± 6,44
				M	8,2 ± 5,77	0,1± 0,10
				D	4,5 ± 3,65	1,4 ± 2,37
4	*Gardenia sokotensis* Hutch.	Rubiaceae	Feuilles	A	**88,2 ± 1,51**	10,4 ± 2,42
				M	1,1 ± 1,88	1,4 ± 2,49
				D	3,4 ± 5,78	0,0 -
5	*Scoparia dulcis* L.	Plantaginaceae	Plante entière	A	**93,4 ± 2,89**	1,0 ± 1,70
				M	19,6 ± 10,90	1,6 ± 1,45
				D	17,0 ± 10,60	5,7 ± 5,63
10	*Tephrosia bracteolata* Guill.	Fabaceae	Feuilles	A	13,6 ± 7,11	0,7 ± 1,19
				M	15,0 ± 3,97	0,0 -
				D	2,9 ± 2,70	0,0 -
11	*Maerua crassifolia* Forssk.	Capparaceae	Feuilles	A	26,6 ± 6,13	1,9 ± 2,09
				M	4,9 ± 8,45	2,3 ± 4,05
				D	0,9 ± 1,51	0,0 -
13	*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.	Myrtaceae	Feuilles	A	**80,7 ± 6,41**	1,1 ± 1,83
				M	13,2 ± 7,57	1,7 ± 3,02
				D	22,4 ± 13,49	11,2 ± 2,88
16	*Vitex doniana* Doux	Lamiaceae	Feuilles	A	20,7 ± 11,07	9,1 ± 9,39
				M	6,5 ± 6,58	0,2 ± 0,35
				D	15,0 ± 10,82	4,1 ± 7,11

A : Acétate d'éthyle, M : Méthanol, D : Décoction

L'extrait d'acétate d'éthyle de *Scoparia. dulcis* L. (5A) a montré la meilleure inhibition (93,4 ± 2,89%) de la croissance du parasite suivi des extraits d'acétate d'éthyle de *Gardenia sokotensis* Hutch. (4A), d'*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. (13A) et de *Combretum aculeatum* Vent. (3A) avec des pourcentages d'inhibition de 88,2%± 1,51, de 80,7 ± 6,41 et de 69,8 ± 7,52 respectivement.

3.2. Activité contre *Trypanosom brucei rhodesiense*

Tableau III: activité anti-trypanosomale *in vitro* contre la souche de *Tb. rhodesiense* STIB900

Code	Noms scientifiques	Familles	Partie utilisée	Extraits	Inhibition à 10µg/mL(%)	Inhibition à 2µg/mL(%)
1	*Cynanchum boveanum* Decne.	Apocynaceae	Plante entière	A	4,6 ± 4,38	2,5 ± 3,67
				M	0,1 ± 0,11	1,8 ± 3,18
				D	15,8 ± 17,38	0,7 ± 1,25
3	*Combretum aculeatum* Vent.	Combretaceae	Partie aérienne	A	3,0 ± 4,77	0,0 -
				M	1,2 ± 1,34	0,0 -
				D	4,3 ± 5,05	0,0 -
4	*Gardenia sokotensis* Hutch.	Rubiaceae	Feuilles	A	4,5 ± 3,87	0,5 ± 0,83
				M	6,5 ± 5,87	0,0 -
				D	2,4 ± 3,13	0,6 ± 1,08
5	*Scoparia dulcis* L.	Plantaginaceae	Plante entière	A	**86,7 ± 19,37**	0,6 ± 1,05
				M	3,2 ± 2,12	3,0 ± 5,16
				D	0,0 -	2,5 ± 2,42
10	*Tephrosia bracteolata* Guill.	Fabaceae	Feuilles	A	0,5 ± 0,92	1,5 ± 2,64
				M	1,3 ± 2,24	1,2 ± 2,11
				D	0,0 -	0,8 ± 1,46
11	*Maerua crassifolia* Forssk.	Capparaceae	Feuilles	A	3,8 ± 3,87	1,4 ± 2,48
				M	0,0 -	3,4 ± 3,95
				D	0,2 ± 0,27	2,6 ± 4,08
13	*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.	Myrtaceae	Feuilles	A	0,0 -	3,9 ± 3,97
				M	3,5 ± 3,43	3,8 ± 3,93
				D	0,0 -	7,8 ± 6,54
16	*Vitex doniana* Doux	Lamiaceae	Feuilles	A	5,5 ± 4,93	2,0 ± 3,40
				M	1,8 ± 1,54	12,4 ± 2,63
				D	4,4 ± 4,07	6,4 ± 1,69

A : Acétate d'éthyle, M : Méthanol, D : Décoction

On constate que seul l'extrait d'acétate d'éthyle de *Scoparia dulcis* L. (5A) a été actif contre *Tb. Rhodesiense* à 10µg/mL. L'inhibition de la croissance du parasite est de 86,7% ± 19,37.

3.3. Activité contre *Leishmania donovani*

Tableau IV : activité anti-leishmaniale *in vitro* contre la souche de *L. donovani* MHOM/ET/67/L82

Code	Noms scientifiques	Familles	Partie utilisée	Extraits	Inhibition à 10µg/mL(%)	Inhibition à 2µg/mL(%)
1	*Cynanchum boveanum* Decne.	Apocynaceae	Plante entière	A	9,1 ± 10,77	0,0 -
				M	0,0 -	0,0 -
				D	0,0 -	0,0 -
3	*Combretum aculeatum* Vent.	Combretaceae	Partie aérienne	A	0,0 -	0,0 -
				M	0,0 -	0,0 -
				D	0,0 -	0,0 -
4	*Gardenia sokotensis* Hutch.	Rubiaceae	Feuilles	A	**81,1 ± 20,41**	22,0 ± 13,13
				M	13,7 ± 12,44	0,5 ± 0,95
				D	13,3 ± 12,26	0,0 -
5	*Scoparia dulcis* L.	Plantaginaceae	Plante entière	A	20,0 ± 17,35	0,5 ± 0,85
				M	7,3 ± 7,58	0,0 -
				D	7,0 ± 7,85	0,0 -
10	*Tephrosia bracteolata* Guill.	Fabaceae	Feuilles	A	8,3 ± 9,55	5,0 ± 4,32
				M	7,8 ± 7,14	0,0 -
				D	11,8 ± 7,46	0,0 -
11	*Maerua crassifolia* Forssk.	Capparaceae	Feuilles	A	16,4 ± 14,28	0,0 -
				M	14,7 ± 12,85	0,0 -
				D	15,9 ± 14,35	0,0 -
13	*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.	Myrtaceae	Feuilles	A	**94,0 ± 9,56**	23,7 ± 10,05
				M	6,6 ± 6,15	0,0 -
				D	8,8 ± 7,66	0,0 -
16	*Vitex doniana* Doux	Lamiaceae	Feuilles	A	22,5 ± 17,30	0,0 -
				M	14,0 ± 8,72	0,0 -
				D	13,6 8,39	0,0 -

A : Acétate d'éthyle, M : Méthanol, D : Décoction

L'extrait d'acétate d'éthyle d'*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. (13A) a montré la meilleure inhibition de la croissance de *L. donovani* (94,0% ± 9,56) à 10µg/mL contre l'extrait d'acétate d'éthyle de *Gardenia sokotensis* Hutch. (4A) avec une inhibition de 81,1% ± 20,41.
L'observation des résultats des tableaux II, III et IV montre que les extraits d'acétate d'éthyle de quatre plantes ont montré une inhibition de la croissance des parasites supérieure à 60% à 10 µg/mL d'au moins une souche. Le tableau V suivant présente les CI_{50} de ces quatre meilleures extraits.

Tableau V : activité antiparasitaire *in vitro* exprimée en CI_{50} et en µg/mL des quatre meilleures extraits d'acétate d'éthyle ainsi que des médicaments de référence utilisés pour chaque parasite.

Code	Noms scientifiques	Familles	Partie utilisée	Extraits	CI50 µg/mL *P.falciparum* NF54	CI50 µg/mL *Tb.rhodesiense* STIB900	CI50 µg/mL *L.donovani* MHO/ET/67/L82
3	*Combretum aculeatum* Vent.	Combretacea e	Partie aérienne	A	**3,14 ± 0,22**	42,6 ± 7,21	14,81 ± 7,17
4	*Gardenia sokotensis* Hutch.	Rubiaceae	Feuilles	A	**4,27 ± 0,54**	35,05 ± 2,62	4,35 ± 2,64
5	*Scoparia dulcis* L.	Plantaginace ae	Plante entière	A	6,73 ± 0,35	**21,5 ± 1,98**	43,35 ± 2,47
13	*Eucalyptus camaldulensis* D	Myrtaceae	Feuilles	A	7,77 ± 1,43	53,4 ± 5,94	**2,99 ± 1,62**
Réf	Chloroquine Melarsoprol Miltefosine				0,003±0,001	 0,005 ± 0,001	 0,29 ± 0,08

A : Acétate d'éthyle, Réf : médicaments de référence
La meilleure valeur de CI_{50} contre *P.falciparum* est de 3,14 ± 0,22µg/mL obtenue avec l'extrait d'acétate d'éthyle de *C. aculeatum* Vent. (3A), suivie de 4,27 ± 0,54µg/mL pour l'extrait d'acétate d'éthyle *G. sokotensis* Hutch. (4A).
La meilleure valeur de CI_{50} contre *Tb.rhodesiense* est de 21,5 ± 1,98µg/mL obtenue avec l'extrait d'acétate d'éthyle de *Scoparia dulcis L.* La meilleure valeur de CI_{50} contre *L.donovani* est de 2,99 ± 1,62µg/mL obtenue avec l'extrait d'acétate d'éthyle de *E. camaldulensis D.*

3.4. Composition chimique de l'extrait d'acétate d'éthyle de *G. sokotensis* Hutch. (4A)

La Figure 1 montre le réseau moléculaire obtenu à partir des données des spectres MS/MS de l'extrait d'acétate d'éthyle de *G. sokotensis* Hutch. (4A). Ce réseau moléculaire montre des clusters intéressants. L'analyse du réseau et du tableau de déréplication dressé (tableau VI) a permis d'identifier des dérivés triterpenoïdes pentacycliques, triterpenoïdes tetratacycliques et polyméthoxyflavonoïdes dans cet extrait.

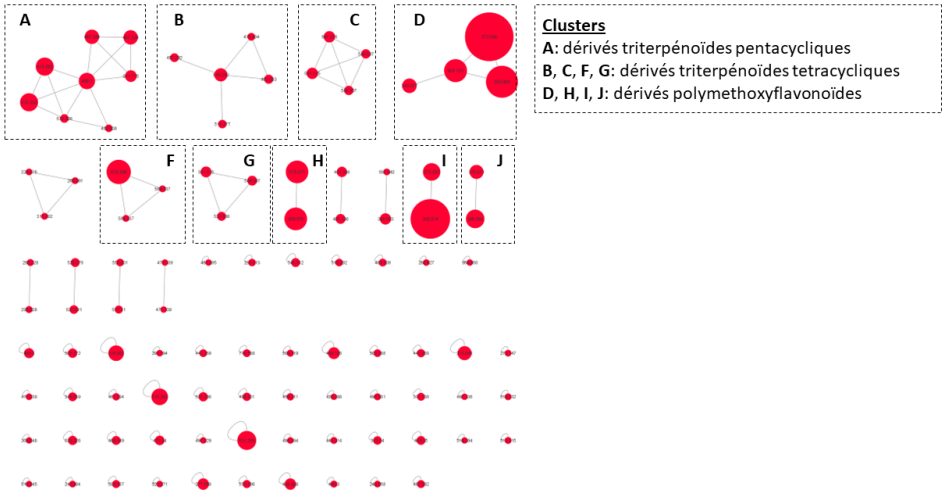


Figure 1 : réseau moléculaire montrant les familles de composés chimiques identifiés dans l'extrait acétate d'éthyle de *G sokotensis* Hutch. (4A).

Tableau VI : identification putative des familles de composés détectés par LC-MS[1] dans l'extrait d'acétate d'éthyle de *G. sokotensis* Hutch. (4A).

Code	RT	m/z	Adduit	Formule brute	Δppm	ΔmDa	Fragments	Identification Putative
1	3,51	223,0751	M-H	C15H12O2	-3,61	-0,8		n.i.
		269,0793	M+FA-H					
2	4,07	265,0908	M-H	C10H18O8	-5,82	-1,54		n.i.
		311,092	M+FA-H					
3	5,47	129,0175	M-H	C5H6O4	-9,95	-1,28		n.i.
4	21,53	549,3065	M-H	C30H46O9	0,26	0,14		n.i.
		1099,6024	2M-H					n.i.
5	21,92	463,2615	M-H	C28H36N2O4	3,92	1,82		n.i.
		927,5474	2M-H					n.i.
6	22,09	449,3076	M-H	C30H42O3	4,52	2,03		n.i.
		1099,6047	2M-H					n.i.
7	22,3	533,3087	M-H	C30H46O8	-5,14	-2,74		n.i.
8	22,79	533,3068	M-H	C30H46O8	-8,71	-4,64		n.i.
9	23,02	591,316	M-H	C32H48O10	-1,56	-0,92		n.i.
		1183,6458	2M-H					n.i.
10	23,34	531,2974	M-H	C30H44O8	3,02	1,61		n.i.
		1063,5873	2M-H					n.i.
11	23,74	375,0708	M-H	C18H16O9	-2,15	0,81	345.0223, 302.0015, 175.0014	tetrahydroxy-trimethoxyflavone
		751,1405	2M-H					
12	24,09	515,2931	M-H	C30H44O7	-15,1	-7,78	471.3036, 423.2886, 379.3020, 453.2901, 441.3035, 409.3047	triterpenoid derivative I
		1031,5962	2M-H					
13	24,39	531,2973	M-H	C30H44O8	2,84	1,51	485.2888, 455.2797, 411.2884, 437.2664	triterpenoid derivative II
		1063,587	2M-H					
14	24,54	531,2973	M-H	C30H44O8	2,84	1,51	485.2889, 455.2798, 411.2885, 513.2781, 397,2582	triterpenoid derivative III
		1063,587	2M-H					
15	24,88	573,2971	M-H	C28H46O12	10,46	6	513.3024, 407.2887, 367.2659, 395.2924, 469.3014	triterpenoid derivative IV
		1147,6084	2M-H					
16	25,15	345,0647	M-H	C17H14O8	10,6	3,66	300.0220, 109.9991, 165.9848	tetrahydroxy-dimethoxyflavone
17	25,36	633,3255	M-H	C34H50O11	-3,14	-1,99	469.2881, 407.2878, 439.2812, 513.2771, 573.3096	n.i.
		1267,6526	2M-H					
18	25,61	515,292	M-H	C26H44O10	12,38	6,38	453.3001, 471.3014, 487.3099, 497.2913, 391.3025	
		1031,6123	2M-H					
19	25,92	359,074	M-H	C18H16O8	-7,5	-2,69	329.0306, 286.0046	trihydroxy-trimethoxyflavone
20	26,34	375,0709	M-H	C18H16O9	-1,89	-0,71	345.0215, 194.9949, 302.0108, 149.0247	tetrahydroxy-trimethoxyflavone
		751,1407	2M-H					
21	27,36	389,0843	M-H	C19H18O9	-7,6	-2,69	359.0424, 344.0115, 300.9962, 316.0233, 328.9901, 175.0013, 374.0621	trihydroxy-tetramethoxyflavone
		779,1827	2M-H					
22	27,75	517,3103	M-H	C30H46O7	-12,04	-6,23	473.3197, 87.0091	triterpenoid derivative V
23	28,18	515,291	M-H	C26H44O10	10,44	5,38	423.2867, 467.2791, 497.2786	

		1031,5919	2M-H					
24	28,65	359,0739	M-H	C18H16O8	-7,78	-2,79	194.9868, 329.0311, 286.0050, 242.0179, 179.9711	trihydroxy-trimethoxyflavone
25	28,84	343,077	M-H	C18H16O7	-13,93	-4,78	298.0111, 313.0354	dihydroxy-trimethoxyflavone
26	29,11	499,2995	M-H	C30H44O6	-12,95	-6,46	469.2885, 481.2947, 407.2883, 437.3021	triterpenoid derivative VI
		999,6154	2M-H					
27	29,49	499,2998	M-H	C30H44O6	-12,35	-6,16	455,3156	triterpenoid derivative VII
28	29,78	373,0887	M-H	C19H18O8	-9,76	-3,64	328.0246, 343.0455, 284.9989, 200.0231, 312.9952	dihydroxy-tetramethoxyflavone
29	30,1	489,351	M-H	C30H50O5	-14,3	-7	245,351	triterpenoid derivative VIII
30	30,24	403,101	M-H	C20H10O9	-4,73	-1,91	373.0541, 358.0332, 315.0155, 343.0024, 330,0303	n.i.
31	30,59	489,3481	M-H					n.i.
32	30,74	373,0876	M-H	C19H18O8	-12,71	-4,74	343.0452, 300.0228, 328.0139	dihydroxy-tetramethoxyflavone
33	31,06	499,302	M-H	C30H44O6	-7,94	-3,96	481.2957, 437.3029, 407.2543	triterpenoid derivative IX
34	31,2	499,3007	M-H	C30H44O6	-10,54	-5,26	481	triterpenoid derivative X
35	31,52	499,3032	M-H	C30H44O6	-5,54	-2,76	471.3047, 413.2687	triterpenoid derivative XI
36	32,39	499,3006	M-H	C30H44O6	-10,74	-5,36	471.3016, 399.2897	triterpenoid derivative XII
37	32,62	527,2902	M-H				407.2874, 483.3073, 323.2352, 439.3167	n.i.
		1055,605	2M-H					
38	33,6	293,2135	M-H	C18H30O3	6,24	1,83		lipid derivative I
39	33,88	293,2126	M-H	C18H30O3	3,71	0,93		lipid derivative II
40	34,87	481,2949	M-H	C30H42O5	-1,04	-0,5		triterpenoid derivative XIII
41	35,51	295,2277	M-H	C18H32O3	1,29	0,38		lipid derivative III
42	35,68	487,3346	M-H	C30H48O5	-15,9	-7,75	303.1981, 385.2736	
		975,6801	2M-H					n.i
43	36,3	487,3339	M-H	C30H48O5	-17,34	-8,45	303.1963, 385.2713	triterpenoid pentacyclic derivative I
		975,6767	2M-H					
44	36,72	483,3081	M-H	C30H43O5	-6,1	-2,95		triterpenoid pentacyclic derivative II
45	36,86	471,3395	M-H	C30H48O4	-16,83	-7,93		triterpenoid pentacyclic derivative III
		943,6931	2M-H					
46	37,04	487,3376	M-H	C30H48O5	-9,75	-4,75	455,3167	triterpenoid pentacyclic derivative IV
		975,6859	2M-H					
47	37,8	483,3082	M-H	C30H44O5	-5,9	-2,85	439.3175, 421.3084	triterpenoid pentacyclic derivative V
48	38,35	469,326	M-H	C30H46O4	-12,33	-5,78	407,3243	triterpenoid pentacyclic derivative VI
		939,6659	2M-H					
49	40,88	377,1374	M-H	C23H22O5	-3,97	-1,5	118.9266, 99.9211, 84.9366	n.i.

50	49,1	455,3508	M-H	C30H48O3	-3,78	-1,72	triterpenoid pentacyclic derivative VII

n. i : non identifié

4. Conclusion et perspectives

Les extraits d'acétate d'éthyle de quatre plantes médicinales ont montré une bonne inhibition de la croissance des parasites (>60%) à 10 µg/mL contre au moins une souche des parasites. Ces extraits ont présenté des valeurs intéressantes de CI_{50}. Elle est de 4,27 ± 0,54µg/mL contre *P. fafciparum* pour le cas de l'extrait d'acétate d'éthyle de *G. sokotensis* Hutch. (4A). L'analyse du réseau moléculaire de cet extrait ainsi que du tableau de déréplication a permis d'identifier majoritairement des dérivés triterpenoïdes pentacycliques, triterpenoïdes tetratacycliques et polyméthoxyflavonoïdes dans cet extrait. L'extrait 4A a été soumis à un fractionnement bio guidé pour identifier de façon précise les molécules responsables de l'activité antiparasitaire.

Référence

[1] "Paludisme." https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/malaria (accessed Apr. 07, 2023).
[2] "WHO Guidelines for malaria." https://www.who.int/publications/i/item/guidelines-for-malaria (accessed Feb. 19, 2023).
[3] R. E. Desjardins, C. J. Canfield,', J. D. Haynes, and J. D. Chulay2, "Quantitative Assessment of Antimalarial Activity In Vitro by a Semiautomated Microdilution Technique," 1979.
[4] B. Räz, M. Iten, Y. Grether-Bü, R. Kaminsky, and R. Brun, "The Alamar Blue ® assay to determine drug sensitivity of African trypanosomes (T.b. rhodesiense and T.b. gambiense) in vitro," 1997.
[5] I. Orhan, B. Şener, M. Kaiser, R. Brun, and D. Tasdemir, "Inhibitory activity of marine sponge-derived natural products against parasitic protozoa," *Mar Drugs*, vol. 8, no. 1, pp. 47–58, 2010, doi: 10.3390/md8010047.
[6] K. Purves *et al.*, "Using molecular networking for microbial secondary metabolite bioprospecting," *Metabolites*, vol. 6, no. 1, Jan. 2016, doi: 10.3390/metabo6010002.

Reduction du polymorphisme chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* L. King et Robinson par analyse factorielle discriminante

Wognin Esse Leon[1], Acafou Yapi Thierry[2], Touré Kidjegbo Augustin[1], Boti Jean Brice[2], Tomi Félix[3] et Tonzibo Zanahi Felix[2]

1 Groupe de recherche Chimie de l'Eau et des Substances NAturelles, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

2 Laboratoire de Chimie Organique Biologique, UFR-SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, BPV 34 Abidjan, Côte d'Ivoire.

3 Laboratoire des Mathématiques et des Nouvelles Technologies de l'Information, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

4 Université de Corse-CNRS, UMR 6134 SPE, Equipe Chimie ET Biomasse Route des Sanguinaires, 20000 Ajaccio, France.

* esse.wognin@inphb.ci

Résumé : L'étude de la variabilité chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* L. King & Robinson, à partir de l'analyse statistique qui s'appuie sur les molécules majoritaires ne permet pas toujours de réussir des regroupements des échantillons. Pour réduire ce polymorphisme, nous avons utilisé l'ensemble des constituants chimiques, des propriétés physicochimiques, le rendement et des coordonnées géographiques. L'échantillonnage a été fait selon, respectivement, le site et l'année de récolte du matériel végétal et les organes végétaux. Une Analyse Factorielle Discriminante (AFD) a été appliquée sur 71 échantillons étiquetés en fonction de chaque facteur de variabilité chimique. Pour discriminer les huit groupes de l'effet de site, il a fallu combiner les constituants chimiques, les propriétés physicochimiques, le rendement et les coordonnées géographiques. En ce qui concerne l'effet de période, les constituants chimiques ont été suffisants pour obtenir trois groupes. Il en a été de même, pour l'effet d'organe végétal (deux groupes). La combinaison de tous les descripteurs, nous ont permis, progressivement, de séparer tous les groupes d'échantillons. Le géijérène et le prégéijérène étant thermiquement convertibles, nous envisageons de faire une étude quantitative de leur thermoconversion. Nous comptons, aussi, optimiser la qualité et la quantité de l'huile essentielle.

Mots clés : *Chromolaena odorata*, AFD, huile essentielle

Reduction of the chemical polymorphism of the essential oil of *Chromolaena odorata* L. King and Robinson by discriminant factor analysis

Abstract: The study of the chemical variability of the essential oil of *Chromolaena odorata* L. King & Robinson, based on statistical analysis of the majority molecules, does not always allow successful grouping of samples. In order to reduce this polymorphism, we used all chemical constituents, physicochemical properties, yield and geographical coordinates. Sampling was done according to the site and year of harvest of the plant material and plant organs, respectively. A Discriminant Factor Analysis (DFA) was applied to 71 samples labelled according to each factor of chemical variability. To discriminate the eight groups from the site effect, chemical constituents, physicochemical properties, yield and geographical coordinates were combined. For the period effect, the chemical constituents were sufficient to obtain three groups. The same was true for the plant organ effect (two groups). The combination of all descriptors allowed us to gradually separate all groups of samples. Since geijerene and pregeijerene are thermally convertible, we plan to make a quantitative study of their thermoconversion. We also intend to optimise the quality and quantity of the essential oil.

Keywords : *Chromolaena odorata*, AFD, essential oil

1. Introduction

La famille des Astéracées est représentée par 13 tribus, 84 genres et plus de 240 espèces [1, 2]. Elle est très évoluée, facilement reconnaissable et répartie dans le monde entier [1, 2]. Ces membres sont principalement des herbes ligneuses ou des arbustes [1, 2]. Quelques-uns sont des arbres et des herbes grimpantes [1, 3]. De nombreuses plantes de celle-ci sont économiquement importantes en tant qu'adventices, plantes ornementales, plantes médicinales et légumes verts [1]. Parmi les espèces de mauvaises herbes importantes de cette famille, on trouve *Chromolaena (C.) odorata* Linn & Robinson [1, 3]. *Chromolaena odorata* est une adventice étrangère et envahissante (de ce fait, elle est connue sous différentes appellations par les populations locales dont "Sekou Touré" ou ″indépendant″ en Afrique de l'ouest…), pourtant appréciée pour certaines de ces qualités thérapeutiques traditionnelles [4-7]. Dans la pharmacopée ivoirienne, les extraits aqueux des feuilles fraîches de *Chromolaena odorata* sont utilisés pour soigner beaucoup d'affections [8-11]. Du point de vue chimique, plusieurs travaux concernant les huiles essentielles des feuilles de *C. odorata* ont rapporté une diversité de chémotype, hors Côte d'Ivoire [12, 13]. Nos travaux antérieurs ont permis de décrire l'huile de feuilles de *C. odorata* provenant de différentes localités de Côte d'Ivoire et de dégager une variabilité chimique [14, 15]. Cette variation chimique génère la notion de chémotype ou race chimique : une notion importante en aromathérapie [16, 17]. C'est une forme de classification chimique, biologique et botanique désignant les molécules majoritaires (pourraient varier, dans leurs proportions ou dans leurs natures, suivant le site ou l'année de récolte de la biomasse qui a servi à produire l'huile essentielle [16, 17]) dans une huile essentielle.

Il s'est posé le problème de la méthode d'évaluation de la variabilité chimique ou de la mise en évidence des facteurs de variabilité chimique. L'analyse statistique multivariée est présentée comme étant la méthode appropriée

pour mettre en évidence l'existence de chémotypes [18-20]. De nombreux projets faisant appel à ces techniques ont été réalisés, visant notamment à exploiter leur potentiel à la fois descriptif et prédictif, afin d'étudier et expliquer la variabilité chimique intraspécifique des plantes à partir des constituants chimiques [18-22]. Les techniques statistiques multidimensionnelles (ACP, CAH, k-means, AFD, etc.) sont connues et utilisées dans de nombreux domaines depuis de nombreuses années. Leur exploitation en chimie organique est toutefois plus récente [21-22]. Dans le domaine de l'huile essentielle, l'analyse statistique multivariée notamment l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) est la méthode utilisée pour mettre en évidence l'existence de chémotypes [21-31]. Elle a aussi permis d'étudier la stabilité saisonnière de la composition chimique de l'huile essentielle au cours de l'année [19]. La plupart du temps l'analyse statistique s'appuie sur les molécules majoritaires [21, 22] ou sur tous les constituants chimiques [14-30] de l'huile essentielle. D'autres fois, des constantes physicochimiques sont associées aux constituants chimiques [20, 31]. C'est cette dernière approche multidimensionnelle des descripteurs de l'huile essentielle qui est utilisée par l'AFD dans cette étude. L'objectif général de ce travail est de « Contribuer à réduire le polymorphisme chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* par Analyse Factorielle Discriminante ». Il est divisé en objectifs spécifiques : - Etudier l'effet de site ; - Etudier l'effet de période ; - Etudier l'effet d'organe. Dans la continuité de nos travaux sur la caractérisation de l'huile de feuille de *C. odorata* poussant à l'état sauvage en Côte d'Ivoire, en raison du polymorphisme chimique de cette huile, quatre types de descripteurs, notamment, la composition chimique, les propriétés physicochimiques, les rendements et les coordonnées géographiques ont été retenus pour réduire ce polymorphisme.

2. Matériel et méthodes

Description sommaire de l'utilisation de *Chromolaena odorata* : *Chromolaena odorata* est originaire de l'Amérique Centrale. Cette espèce a été introduite et cultivée dans l'Inde vers 1880 et plus tard en Malaisie et au Siam d'où elle s'est propagée au Laos, au Cambodge et au Viétnam, puis, en Indochine (1952-1960). Les troupes françaises et les planteurs asiatiques de caféiers avaient introduit intentionnellement cette plante en Afrique. Cependant l'étude taxonomique de *Chromolaena odorata* est encore incomplète. Des recherches récentes ont prouvé que les phénotypes d'origine américaine sont différents, du point de vue profil enzymatique, de ceux d'Asie et d'Afrique qui par contre sont identiques [32-35]. Face à l'utilisation en médecine traditionnelle de *Chromolaena odorata*, de nombreux scientifiques s'investissent dans l'évaluation des propriétés biologiques attribuées à la plante [36-38]. Plusieurs travaux concernant la composition chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* ont été alors publiés [37, 39]. Ces travaux mettent en évidence les propriétés insecticide, antimicrobienne, anti-douleur et fongicide de l'huile essentielle de cette plante [37-39]. Pour certaines maladies (douleurs abdominales et céphalées), l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* pourrait apparaître comme une solution alternative aux problèmes de santé dans nos pays en développement ; ce qui justifie le choix de cette plante dans ce travail. Les feuilles de huit localités de récolte ont été collectées de mai à novembre pendant trois ans (2007, 2008 et 2009) à Toumodi (9 échantillons), Dougba (10 échantillons), Yamoussoukro (17 échantillons), Zambakro (9 échantillons), Toumbokro (9 échantillons), Attiegbakro (2 échantillons), Tiebissou (6 échantillons) et Tie-N'Diekro (9 échantillons) dans la région du Belier au centre de la Côte d'Ivoire. **Isolement des huiles essentielles** : L'huile essentielle de feuilles de *Chromolaena odorata* a été obtenue en utilisant l'appareil de type Clevenger pendant 3h. Les échantillons obtenus ont été séchés sur sulfate de magnésium anhydre. Les constantes physico-chimiques des huiles essentielles et les rendements ont été estimés selon l'AFNOR (Association Française de NORmalisation, 1982) ; **Analyse GC-FID ; Analyse RMN-^{13}C ; Identification des composants ; Quantification des composants :** Les teneurs relatives des constituants de l'huile ont été exprimées en pourcentage obtenu par normalisation de la surface des pics sans utiliser de facteurs de correction ; **Analyse statistique :** Xlstat-Pro7.5.2 (Adinsoft, France).

3. Résultats et Discussion

3.1. Mise en évidence du polymorphisme chimique de l'huile essentielle par facteur de variabilité

Les analyses aux CPG, CPG/SM et RMN-^{13}C des échantillons d'huile essentielle, ont permis d'identifier 31 constituants chimiques (**Tableau 1, en annexe**). Ce tableau présente un échantillon moyen par site. Ces huit échantillons moyens présentent huit compositions chimiques moyennes différentes. Les 71 échantillons, étiquetés selon les trois modalités (2007, 2008, 2009) de la période de récolte des feuilles, sont décrits par les 31 constituants chimiques précédents. Le résultat de l'échantillonnage, ainsi que les valeurs extrêmes prises par les descripteurs, pendant les trois années, sont reportés dans le **Tableau 2 ci-dessous**. On y observe aussi trois échantillons moyens différents. En 2008, des échantillons d'huile essentielle du site de Yamoussoukro ont été étiquetés, *a priori*, Fleur et Feuille de *Chromolaena odorata*. Les vingt (20) échantillons ont été analysés chimiquement : 12 sont issus du type Fleur et 8 issus du type Feuille. Deux échantillons moyens différents sont présents dans le **Tableau 3 en annexe**. Cela laisse préjuger qu'à l'intérieur de chaque groupe il y aurait une dispersion des échantillons. Ainsi, tous les échantillons seraient différents.

Tableau 2 : Pourcentages moyens des constituants chimiques (effet de période)

Années		Ira	Irp	2007				2008				2009			
N°	Molécules			min	max	moyenne	ecart-type	min	max	moyenne	ecart-type	min	max	moyenne	ecart-type
1	α-thujène	919	1023	0,00	0,12	0,07	0,04	0,00	0,50	0,13	0,13	0,00	0,10	0,02	0,03
2	α-pinène	927	1023	4,32	18,49	10,96	4,25	0,30	11,69	7,69	4,19	0,19	15,22	5,22	3,59
3	sabinène	961	1122	0,46	1,76	1,18	0,35	0,00	1,31	0,89	0,40	0,19	1,42	0,68	0,30
4	β-pinène	967	1111	2,13	8,32	5,58	1,67	0,00	6,01	3,96	1,98	0,54	6,66	3,14	1,48
5	myrcène	976	1159	0,35	1,20	0,85	0,26	0,00	1,41	0,84	0,53	0,00	0,60	0,19	0,14
6	p-cymène	1008	1271	0,00	0,10	0,06	0,04	0,00	0,16	0,02	0,04	0,10	0,54	0,23	0,11
7	limonène	1017	1200	0,41	1,45	1,02	0,25	0,17	1,06	0,77	0,30	0,94	1,50	1,16	0,18
8	(Z)-β-ocimène	1022	1232	0,08	0,40	0,23	0,09	0,00	0,37	0,22	0,10	0,00	0,20	0,05	0,05
9	(E)-β-ocimène	1032	1249	0,56	2,40	1,55	0,54	0,23	2,34	1,50	0,56	0,00	1,46	0,45	0,34
10	γ-terpinène	1045	1245	0,00	0,20	0,05	0,05	0,00	0,09	0,05	0,03	0,00	0,05	0,00	0,01
MH				**8,31**	**34,44**	**21,55**	**7,54**	**0,71**	**24,94**	**16,07**	**8,28**	**1,96**	**27,75**	**11,13**	**6,25**
11	linalol	1079	1541	0,09	0,30	0,16	0,06	0,00	0,35	0,14	0,11	0,18	0,97	0,32	0,18
MO				**0,09**	**0,30**	**0,16**	**0,06**	**0,00**	**0,35**	**0,14**	**0,11**	**0,18**	**0,97**	**0,32**	**0,18**
12	geijerène	1134	1327	7,58	24,37	17,66	5,40	6,04	26,39	17,44	5,15	3,23	18,35	11,64	4,68
13	pregeijerène	1276	1569	0,83	2,72	1,85	0,53	0,00	4,48	1,66	1,10	0,10	2,10	1,13	0,57
14	δ-élémène	1331	1468	0,24	0,44	0,35	0,05	0,25	0,46	0,37	0,06	0,23	0,63	0,44	0,09
15	α-copaène	1372	1489	2,30	7,84	4,15	1,53	2,22	5,81	3,79	0,91	4,03	8,03	5,48	1,04
16	β-élémène	1384	1588	1,20	2,09	1,59	0,24	1,20	2,70	1,65	0,36	1,52	2,89	2,17	0,34
17	(E)-β-caryophyllène	1415	1596	8,10	16,06	11,46	2,15	8,48	18,25	11,45	2,86	8,54	16,99	13,31	2,19
18	selina-4(15), 6-diène	1442	1630	0,33	0,75	0,47	0,11	0,00	0,89	0,47	0,15	0,29	0,55	0,42	0,07
19	α-humulène	1447	1667	2,10	3,97	2,83	0,46	2,26	4,50	2,85	0,54	2,70	4,66	3,63	0,46
20	γ-muurolène	1467	1686	0,60	1,40	0,90	0,19	0,00	1,33	0,81	0,32	0,39	2,07	1,44	0,37
21	germacrène D	1472	1705	9,11	18,17	13,07	2,82	10,63	28,48	16,82	4,37	0,95	14,56	10,34	3,94
22	bicyclogermacrène	1485	1730	1,17	1,89	1,56	0,22	0,00	1,70	1,16	0,48	0,19	2,17	1,62	0,59
23	α-sélinène	1487	1720	0,40	1,09	0,72	0,19	0,00	1,07	0,57	0,39	0,78	1,92	1,21	0,27
24	γ-cadinène	1500	1753	0,40	0,80	0,57	0,13	0,26	0,79	0,54	0,12	0,57	1,69	0,96	0,27
25	δ-cadinène	1509	1753	3,59	7,11	5,12	0,99	4,07	7,37	5,66	0,74	1,39	9,52	6,81	2,11
SH				**37,95**	**88,70**	**62,30**	**14,99**	**35,42**	**104,22**	**65,25**	**17,55**	**24,91**	**86,13**	**60,59**	**17,01**
26	β-élémol	1529	2069	0,23	1,44	0,57	0,38	0,26	1,09	0,59	0,18	0,27	1,68	0,95	0,34
27	oxyde de caryophyllène	1565	1973	0,14	6,10	1,27	1,45	0,24	3,05	1,14	0,81	0,60	11,61	2,59	3,08
28	γ-eudesmol	1612	2158	0,00	0,32	0,13	0,09	0,00	0,96	0,27	0,23	0,00	0,61	0,32	0,15
29	β-eudesmol	1629	2218	0,06	0,32	0,17	0,08	0,00	0,32	0,19	0,10	0,17	1,39	0,51	0,30
30	α-cadinol	1632	2221	0,10	0,40	0,23	0,09	0,00	0,61	0,34	0,12	0,35	1,14	0,58	0,17
31	α-eudesmol	1634	2210	0,06	0,40	0,17	0,10	0,00	0,48	0,25	0,09	0,11	1,17	0,46	0,22
SO				**0,59**	**8,98**	**2,54**	**2,20**	**0,50**	**6,51**	**2,78**	**1,53**	**1,50**	**17,60**	**5,41**	**4,26**
TOTAL				**46,94**	**132,42**	**86,55**	**24,79**	**36,63**	**136,02**	**84,24**	**27,47**	**28,55**	**132,45**	**77,45**	**27,69**

Ira : indice de retention sur colonne apolaire ; Irp : indice de retention sur colonne polaire

3.2 Réduction du polymorphisme chimique par Analyse Factorielle Discriminante et descripteurs multidimensionnels

La figure 1, en annexe, montre, pour l'effet de site, la projection des 71 échantillons dans un plan factoriel. Les sous-figures 2a, 2b, 2c et 2d montrent le passage progressif de 71 échantillons distincts à seulement 8 groupes d'échantillons bien distincts. En effet, le pouvoir discriminant n'a existé statistiquement que lorsque les échantillons ont été décrits par les constituants chimiques associés aux propriétés physicochimiques et le rendement. Il n'a été total qu'avec la prise en compte des coordonnées géographiques. Les huit groupes ont été totalement et nettement séparés. Il en est de même pour la réduction du polymorphisme due à l'effet de période (**Figure 2, en annexe**). Ce pouvoir discriminant, en un nombre réduit de groupes, n'a été possible que lorsque les échantillons ont été décrits par les constituants chimiques associés aux propriétés physicochimiques et le rendement. Il a été amélioré avec la prise en compte de la pluviosité. On a obtenu trois groupes totalement et nettement séparés. En ce qui concerne l'effet de l'organe végétal, la réduction des vingt (20) échantillons en deux groupes d'échantillons est devenu visible lorsque les descripteurs sont les constituants chimiques seuls. Les deux groupes ont été totalement et nettement séparés (**Figure 3**, **en annexe**). La réduction du polymorphisme chimique a eu pour fondement l'augmentation du nombre de descripteurs de l'échantillon et l'utilisation de l'analyse factorielle discriminante pour le traitement des données mesurées sur les échantillons. L'analyse statistique est alors apparue comme un outil complémentaire de l'approche descriptive.

Conclusion

Dans le but de réduire le polymorphisme chimique que pourrait présenter *Chromolaena odorata* acclimatée en Côte d'Ivoire, l'étude des facteurs de variabilité chimique de l'huile essentielle de cette espèce végétale dans la Région du Bélier a été réalisée. Il s'est agi de l'effet de site de récolte des feuilles, de l'effet de période des feuilles et du type d'organe. Pour ce faire, l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) a été appliquée aux descripteurs multidimensionnels de l'huile essentielle (constituants chimiques de l'huile essentielle identifiés par l'analyse CPG-SM, propriétés physicochimiques et le rendement). Pour chaque facteur de variabilité chimique, la discrimination des différents groupes a été possible à la combinaison des descripteurs multidimensionnels de l'huile essentielle. En effet, les constituants chimiques ont été suffisants et efficaces pour séparer totalement les différents groupes des effets de période et d'organe végétal. De même les échantillons de fleurs et ceux de feuilles ont été totalement séparés. Par contre, pour discriminer les groupes, à partir de l'effet de site, il a fallu combiner

les constituants chimiques, les propriétés physicochimiques, le rendement et les coordonnées géographiques des sites.

Bibliographie

[1]. Adedeji O, Jewoola OA, Not. Bot. Hort. Agrobot, (2008), 36(2), 7-16.
[2]. Walter LH, Springer-Verlag, (1979), 131(1-2): 35-52.
[3]. Olorode O. (1984). Taxonomy of West Africa Flowering Plants. Longman, London. pp: 158.
[4]. Adams C. D., (1963), Compositae. In Flora of West Tropical Africa, 2nd ed., F.N. Hepper (ed.), Crown Agents, London. pp. 225–297.
[5]. Gauthier L. (1994), Journal d'Agriculture traditionnelle et de Botanique Appliquée. Vol. I. nouvelle série. pp. 75-86.
[6]. Servant M., Servant-Vidary S, Dynamique à long terme des écosystèmes forestiers intertropicaux. [éd.] Editeurs scientifiques. Paris : Publications issues du Symposium international, (1996), 20-22 Mars 1996.
[7]. Gauthier L, Candollea. Vol. 45 (2). (1990), pp. 631-641.
[8]. Bedi G., Tonzibo Z. F., Chopard C., Mahy J. P., N'guessan T. Y. *Phys. Chem.News. Vol.* 15, (2004),.pp. 124-127.
[9]. N'guessan K., Kadja B., Zirihi G. N., Traoré D. & Aké-Assi L. Sciences & Nature. Vol. 6, (2009), pp. 1-15.
[10] Bedi G, Tonzibo ZF, N'guessan TY. J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2001), 11: 29-37.
[11]. Bedi G., Tonzibo Z. F., Oussou K. R., Choppard C., Mahy J. P., N'Guessan T. Y.., Academic Journals. Vol. 4, (2010), pp. 535-538.
[12] Joshi RK. J. Essential Oil Bearing Plants, (2013), 16(1): 71-75.
[13] Avlessi F, Alitonou GA, Djenontin TS, Tchobo F, Yèhouénou B, Menut C, Sohounhloué D. J. Biol. Sciences. (2012), 1: 7-13.
[14]. E. L. Wognin, A. F. Brou, T. A. Yapi, K. A. Touré, T. Félix and Z. F. Tonzibo, *Afr. J. Pure Appl. Chem*. Vol. 9(2), (2015), pp. 18-26.
[15]. Z. F. Tonzibo, E. Wognin, J.C. Chalchat and Y. T. N'Guessan,.. *Jeobp*. 10(2), (2007), pp. 94-100.
[16]. Zhiri A., Baudoux D. (2005). Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies, Edition Inspir Development, p. 84.
[17]. Festy D. (2010). Ma bible des huiles essentielles. Guide complet d'aromathérapie, Editions Leduc.s, p. 549.
[18]. J.D. Gbenou, M. Moudachirou, J-C. Chalchat and G. Figuérédo; , *The Journal of essential oil research,* vol. 19, no2, (2007), pp. 101-104
[19]. Moudachirou M., Ayedoun M.A., Gbenou J.D., Garneau F-X., Koumaglo K.H., AddaeMensah I., *J.Soc.Ouest-Afr. Chim*, (1997), 003;49-54.
[20]. Brou A. F., (2013). Contribution à la description chimique des huiles essentielles de plantes aromatiques médicinales de Côte d'Ivoire : cas de *Hyptis suaveolens* (Lamiaceae), *Tithonia diversifolia* et *Melanthera scandens* (Asteraceae). Activité antioxydante. THESE de doctorat. Abidjan : Université Felix Houphouet Boigny. p. 192.
[21]. Smadja J., Gaydou E. M., Lamaty G., Conan J. Y, *Analusis.* Vol. 18, n°6., (1990), pp. 343-351.
[22]. Figueredo G. (2007). Étude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne. s.l. : Université Blaise Pascal (UFR Sciences et technologie). Thèse de doctorat N° 525.
[23]. Mondello L, Dugo P, Bartle KD. *Flavour Fragr J,* (1995), 10: 33-42.
[24]. Wann MH.. *Separation Science and Technology (*2005) 6: 569-579.
[25]. Tatsis EC, Boeren S, Exarchou V, Troganis AN, Vervoort J, Gerothanassis IP. *Phytochemistry,* (2007), 68: 383-393.
[26]. Joulain D., *Perfurmer & Flavorist,* (1994), 19: 5-17.
[27]. Weyerstahl P, Marschall H, Splittgerber U, Wolf D., *Flavour Fragr, J* (2000a), 15: 61-83.
[28]. Weyerstahl P, Marschall H, Splittgerber U, Wolf D., *Flavour Fragr, (J* 2000b), 15: 153-173.
[29]. Weyerstahl P, Marschall H, Splittgerber U, Wolf D, Surburg H., *Flavour Fragr, (J* 2000c), 15: 395-412.
[30]. Formácek V, Kubeczka KH. 1982a. *Essential oils analysis by capillary gaschromatography and carbon-13 NMR spectroscopy*, John Wiley & Sons: Chichester.
[31] Noudogbessi JP, Dansou KD, Sohounhloué CK. J. Soc. Ouest-Afr. Chim, (2008), pp. 026: 11-19.
[32]. Formácek V, Kubeczka KH. 1982b. *^{13}C NMR analysis of essential oils, in aromatic plants: basic and applied aspects.* Margaris N, Koedam A, Vokou D. Eds., Martinus Nijhoff Publishers: La Haye, 177-181.
[33]. Jack I. T. B (2010). An Excerpt from Jim Conrad's, Naturalist Newsletter. Mexico : Newsletter issued from Hacienda Chichen Resort beside Chichén Itzá Ruins.
[34]. N'guessan M., Tié B. T. (1986), Opinions sur une adventice: Chromolaena odorata. Rapport, Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie, Abidjan.
[35]. Gautier L. (1992). Contact forêt – savane en côte d'Ivoire centrale : rôle de Chromolaena odorata (L.) K. King & H. Robinson dans la dynamique de la végétation. PhD, Université Genève.
[36]. A.c.c.t., (1989), Agence de Coopération Culturelle et Technique. Vers une pharmacopée caraïbe, s.l., p. 476.
[37]. Bissangou M. M. F., Ouamba J., (1997),: Pharma. méd. Trad. Afr. Vol. 9. pp. 70-84.[38].
[38]. Velliangiri P., Illath S., Hariharan H., Subban R., Journal of Pharmacy Research, 4(12), (2011), pp. 4609-4611.

Tableau 1 : Pourcentages moyens des constituants chimiques (par site)

Sites				Toumodi		Dougba		Yamoussoukro		Zambakro		Toumbokro		Attiégbakro		Tiébissou		Tié-N'diékro	
Composés		Ira	Irp	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)	Moyenne (M)	Ecart-type (ET)
1	**α-thujène**	**919**	**1023**	0,04	0,04	0,04	0,04	0,18	0,17	0,04	0,04	0,07	0,03	0,04	0,00	0,06	0,03	0,04	0,04
2	**α-pinène**	**927**	**1023**	7,75	2,80	7,75	2,80	5,17	4,92	6,71	3,75	9,05	3,37	7,31	0,47	9,15	3,23	8,06	4,72
3	**sabinène**	**961**	**1122**	0,88	0,25	0,88	0,25	0,68	0,49	0,92	0,37	0,99	0,30	0,84	0,04	1,06	0,28	0,83	0,38
4	**β-pinène**	**967**	**1111**	3,94	1,11	3,94	1,11	2,95	2,39	4,06	1,69	4,82	1,53	3,87	0,18	4,95	1,32	4,17	2,06
5	**myrcène**	**976**	**1159**	0,56	0,37	0,56	0,37	0,49	0,51	0,79	0,60	0,74	0,48	0,00	0,00	0,78	0,55	0,60	0,36
6	**p-cymène**	**1008**	**1271**	0,09	0,07	0,09	0,07	0,05	0,11	0,10	0,14	0,11	0,17	0,08	0,01	0,11	0,17	0,13	0,12
7	**limonène**	**1017**	**1200**	0,91	0,13	0,91	0,13	0,72	0,43	1,09	0,17	1,01	0,22	0,82	0,00	1,10	0,20	1,00	0,29
8	**(Z)-β-ocimène**	**1022**	**1232**	0,15	0,10	0,15	0,10	0,14	0,13	0,19	0,15	0,21	0,14	0,19	0,02	0,16	0,12	0,11	0,08
9	**(E)-β-ocimène**	**1032**	**1249**	1,06	0,52	1,06	0,52	1,11	0,73	1,34	0,86	1,45	0,87	1,11	0,14	1,16	0,65	0,79	0,45
10	**γ-terpinène**	**1045**	**1245**	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,01	0,04	0,04	0,03	0,07
MH				**15,40**	**5,43**	**15,40**	**5,43**	**11,52**	**9,93**	**15,28**	**7,81**	**18,51**	**7,15**	**14,29**	**0,86**	**18,57**	**6,60**	**15,77**	**8,58**
11	**linalol**	**1079**	**1541**	0,21	0,09	0,20	0,04	0,10	0,11	0,17	0,06	0,27	0,27	0,30	0,01	0,22	0,20	0,32	0,08
MO				**0,21**	**0,09**	**0,20**	**0,04**	**0,10**	**0,11**	**0,17**	**0,06**	**0,27**	**0,27**	**0,30**	**0,01**	**0,22**	**0,20**	**0,32**	**0,08**
12	**geijerène**	**1134**	**1327**	16,92	3,20	13,63	3,10	17,56	6,19	19,67	4,30	16,30	6,77	10,87	1,16	15,49	6,68	9,90	4,24
13	**pregeijerène**	**1276**	**1569**	1,87	0,29	1,52	0,48	1,12	1,02	1,97	0,56	2,03	1,35	2,08	0,18	1,66	0,83	0,93	0,47
14	**δ-élémène**	**1331**	**1468**	0,38	0,07	0,43	0,04	0,37	0,08	0,45	0,07	0,36	0,03	0,35	0,01	0,38	0,13	0,34	0,05
15	**α-copaène**	**1372**	**1489**	3,87	1,04	4,89	0,82	3,92	1,23	3,80	1,22	4,35	1,55	4,98	0,14	4,27	1,24	5,97	1,27
16	**β-élémène**	**1384**	**1588**	1,59	0,32	1,90	0,29	1,96	0,46	1,83	0,53	1,57	0,37	1,78	0,01	1,63	0,37	1,89	0,38
17	**(E)-β-caryophyllène**	**1415**	**1596**	10,69	2,13	13,45	1,86	12,57	3,28	11,11	2,66	11,15	2,01	13,50	0,40	9,95	1,48	13,60	1,94
18	**selina-4(15), 6-diène**	**1442**	**1630**	0,45	0,05	0,52	0,09	0,42	0,17	0,49	0,14	0,43	0,08	0,57	0,02	0,51	0,09	0,39	0,10
19	**α-humulène**	**1447**	**1667**	2,82	0,58	3,34	0,49	3,13	0,65	3,05	0,79	2,79	0,56	3,37	0,10	2,90	0,48	3,37	0,58
20	**γ-muurolène**	**1467**	**1686**	0,95	0,26	1,25	0,26	0,76	0,43	1,17	0,46	1,11	0,38	0,33	0,01	1,10	0,39	1,25	0,29
21	**germacrène D**	**1472**	**1705**	12,60	1,82	14,99	2,00	16,87	6,92	13,47	3,13	12,29	4,77	17,50	0,42	10,38	4,77	11,66	2,20
22	**bicyclogermacrène**	**1485**	**1730**	1,49	0,22	1,77	0,29	0,99	0,68	1,67	0,28	1,40	0,51	1,68	0,03	1,38	0,57	1,38	0,18
23	**α-sélinène**	**1487**	**1720**	0,78	0,25	1,00	0,17	0,48	0,56	0,90	0,31	0,78	0,43	0,93	0,04	0,95	0,33	1,03	0,26
24	**γ-cadinène**	**1500**	**1753**	0,61	0,18	0,75	0,15	0,59	0,34	0,71	0,24	0,67	0,30	0,74	0,04	0,71	0,36	0,80	0,20
25	**δ-cadinène**	**1509**	**1753**	5,53	1,42	7,12	1,03	5,49	1,38	6,25	1,75	5,13	1,71	6,74	0,18	5,12	1,74	6,29	0,92
SH				**60,56**	**11,83**	**66,57**	**11,06**	**66,23**	**23,40**	**66,54**	**16,44**	**60,37**	**20,82**	**65,39**	**2,73**	**56,41**	**19,45**	**58,80**	**13,07**
26	**β-élémol**	**1529**	**2069**	0,58	0,10	0,69	0,30	0,67	0,30	1,08	0,36	0,65	0,22	0,53	0,09	1,06	0,37	0,34	0,09
27	**oxyde de caryophyllène**	**1565**	**1973**	1,53	0,84	0,98	0,51	1,41	1,82	0,61	0,35	1,97	3,66	2,30	0,20	2,40	3,58	2,80	1,52
28	**γ-eudesmol**	**1612**	**2158**	0,18	0,07	0,28	0,14	0,33	0,31	0,31	0,13	0,21	0,10	0,20	0,00	0,36	0,11	0,08	0,05
29	**β-eudesmol**	**1629**	**2218**	0,23	0,09	0,32	0,18	0,22	0,28	0,33	0,13	0,33	0,25	0,14	0,16	0,56	0,42	0,18	0,09
30	**α-cadinol**	**1632**	**2221**	0,37	0,21	0,45	0,14	0,38	0,26	0,39	0,15	0,31	0,11	0,44	0,11	0,36	0,20	0,41	0,16
31	**α-eudesmol**	**1634**	**2210**	0,22	0,07	0,31	0,17	0,27	0,15	0,36	0,12	0,36	0,31	0,18	0,03	0,51	0,16	0,14	0,04
SO				**3,11**	**1,39**	**3,03**	**1,44**	**3,29**	**3,13**	**3,08**	**1,24**	**3,83**	**4,65**	**3,78**	**0,59**	**5,23**	**4,84**	**3,96**	**1,96**
TOTAL				**79,28**	**18,74**	**85,19**	**17,97**	**81,14**	**36,58**	**85,08**	**25,55**	**82,98**	**32,88**	**83,75**	**4,19**	**80,43**	**31,09**	**78,85**	**23,68**

Ira : Indice de retention sur colonne apolaire ; Irp : Indice de retention sur colonne polaire

Tableau 3 : Pourcentages moyens des constiuants chimiques (organe végétal)

Organes			Fleur		Feuille	
N°	Composés	IKcal	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
1	**santolinatriène**	908	0,53	0,29	0,93	0,43
2	**α-thujène**	925	0,15	0,13	0,32	0,15
3	**α-pinène**	933	1,57	0,66	1,05	0,72
4	**sabinène**	972	0,25	0,10	0,28	0,20
5	**β-pinène**	977	1,00	0,37	0,86	0,66
6	**myrcène**	989	0,16	0,12	0,16	0,16
7	**limonène**	1028	0,27	0,10	0,31	0,15
8	**(Z)-β-ocimène**	1036	0,26	0,38	0,09	0,09
9	**(E)-β-ocimène**	1046	1,21	0,50	0,84	0,43
MH			**5,40**	**2,64**	**4,83**	**2,98**
10	**(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene**	1112	0,18	0,13	0,09	0,11
11	**géijérène**	1143	15,00	2,17	16,32	6,44
12	**Heptylisobutyrate**	1248	0,05	0,07	0,04	0,08
13	**prégéijérène**	1255	0,02	0,05	0,21	0,11
14	**triéthylbenzene**	1287	0,78	0,21	0,49	0,19
15	**3,9-époxy-paramentha-1(8),10-diène**	1296	0,75	0,12	0,78	0,33
16	**δ-élémène**	1337	0,94	0,16	0,33	0,07
17	**α-cubébène**	1348	0,01	0,03	0,06	0,08
18	**α-ylangène**	1371	0,02	0,04	0,03	0,06
19	**α-copaène**	1378	2,89	0,26	3,85	1,14
20	**β-bourbonène**	1383	0,07	0,06	0,19	0,15
21	**β-élémène**	1391	2,00	0,18	2,13	0,32
22	**cypérène**	1406	0,61	0,10	0,01	0,04
23	**β-caryophyllène**	1424	13,53	0,83	14,75	3,18
24	**β-copène**	1431	0,75	0,22	0,36	0,33
25	**(E)-α-bergamotène**	1437	2,31	1,20	2,39	1,36
26	**guaia-6,9-diène**	1444	0,30	0,18	0,41	0,25
27	**α-himachalène**	1452	0,09	0,17	0,26	0,24
28	**e-murolène**	1453	0,25	0,28	0,05	0,09
29	**α-humulène**	1459	2,79	0,90	3,43	0,57
30	**allo aromadendrène**	1463	0,29	0,95	0,10	0,11
31	**(E,Z)-α-farnesene**	1475	0,22	0,40	0,26	0,48
32	**δ-murolène**	1478	0,59	0,46	0,49	0,32
33	**germacrène-D**	1486	26,64	4,21	22,24	5,15
34	**bicyclogermacrène-D**	1496	0,30	0,26	0,43	0,28
35	**α-murolène**	1498	1,20	0,68	1,92	1,25
36	**(E)-β-guaiene**	1500	0,79	0,57	1,39	1,56
37	**β-bisabolène**	1509	0,41	0,38	0,07	0,12
38	**γ-cadinène**	1515	0,36	0,07	0,42	0,12
39	**δ-cadinène**	1520	4,47	0,60	5,55	1,07
40	**(Z)-calaménène**	1524	0,51	0,09	0,68	0,23
41	**ω-amorphène**	1535	0,01	0,03	-	-
42	**α-cadinène**	1539	0,02	0,05	0,03	0,05
43	**α-calacorène**	1544	0,05	0,10	0,09	0,10
44	**γ-calacorène**	1550	0,13	0,14	0,60	0,60
45	**germacrène B**	1556	0,13	0,18	0,52	0,63
SH			**79,44**	**16,52**	**80,98**	**27,22**
46	**nérolidol**	1562	1,24	0,19	0,67	0,15
47	**spathulénol**	1580	0,31	0,11	0,45	0,18
48	**oxyde de caryophyllène**	1586	1,54	0,76	1,61	0,81
49	**khusimone**	1593	0,08	0,13	0,20	0,26
50	**Cedrol**	1596	0,06	0,13	0,16	0,30
51	**Isoamyl nerolate**	1601	0,49	0,36	0,52	0,44
52	**epiglobulol**	1611	0,26	0,24	0,45	0,41
53	**β-poplopenone**	1616	0,30	0,28	0,27	0,19
54	**(Z)-guai-6-en-10-ol**	1618	0,11	0,19	-	-
55	**1-epicubenol**	1627	0,11	0,13	0,02	0,05
56	**α-acorenol**	1631	0,47	0,30	0,36	0,20
57	**isospathulénol (origan) wiley**	1635	0,40	0,42	0,29	0,14
58	**epi-α-murolol**	1645	0,33	0,31	0,51	0,28
59	**himachalol**	1647	0,50	0,39	0,41	0,31
60	**β-eudesmol**	1649	0,37	0,35	0,11	0,16
61	**atractylone**	1653	0,34	0,19	0,12	0,13
62	**α-cadinol**	1658	0,91	0,65	0,98	0,84
63	**neo-intermédéol**	1662	0,70	0,71	0,44	0,49
64	**benzoate de benzyle**	1769	0,14	0,24	0,06	0,10
65	**6,10,14-trimethylpentadecan-2-one**	1841	0,17	0,10	0,01	0,04
SO			**8,85**	**6,20**	**7,63**	**5,48**
66	**phytol**	2108	0,33	0,31	0,93	0,30
DO			**0,33**	**0,31**	**0,93**	**0,30**
	TOTAL		**94,52**	**4,00**	**96,25**	**2,77**

IKcal : Indice de Kovats calculé ; - : n'existe pas ou est à l'état de traces

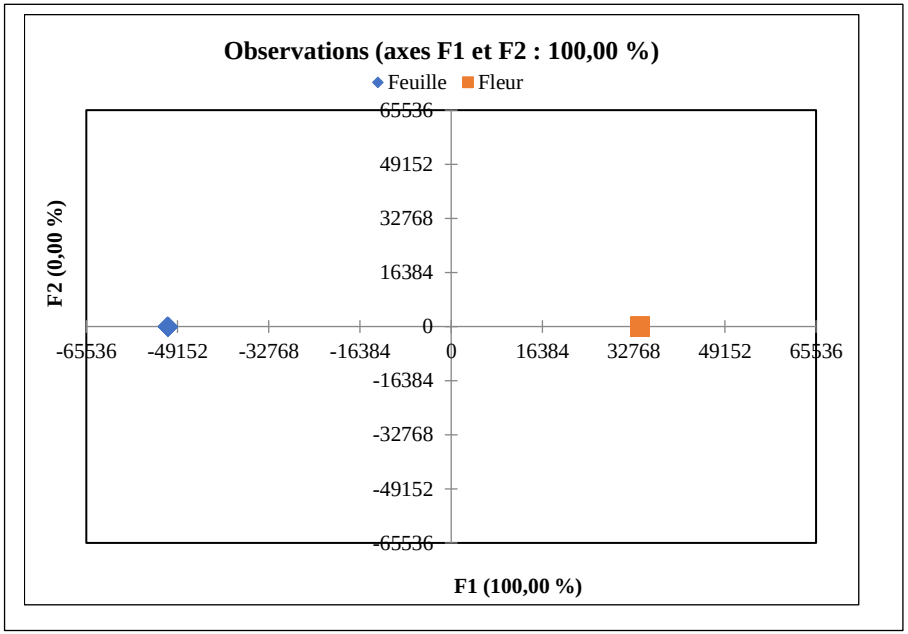


Figure 3 : Représentation graphique des échantillons d'huile de *Chromolaena odorata*. Projection sur les axes discriminants F1 et F2 de la AFD pour les deux organes en utilisant les composés chimiques.

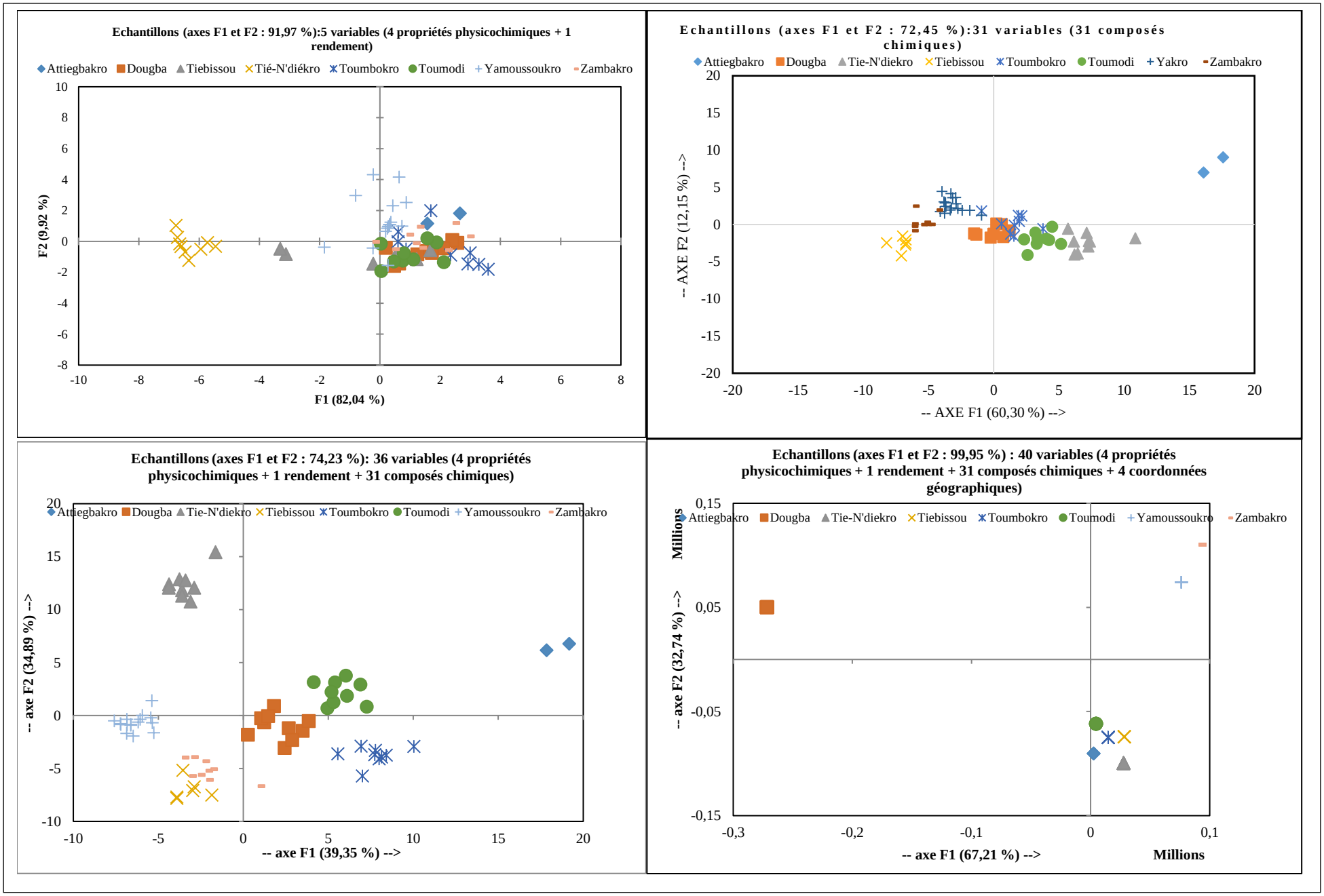


Figure 1 : Représentation graphique des échantillons d'huile de *Chromolaena odorata*. Projection sur les axes discriminants F1 et F2 de la AFD pour les huit zones en utilisant 5, 31, 36 ou 40 variables. Mise en évidence graphique du pouvoir discriminant de l'effet de site par augmentation des descripteurs multidimensionnels

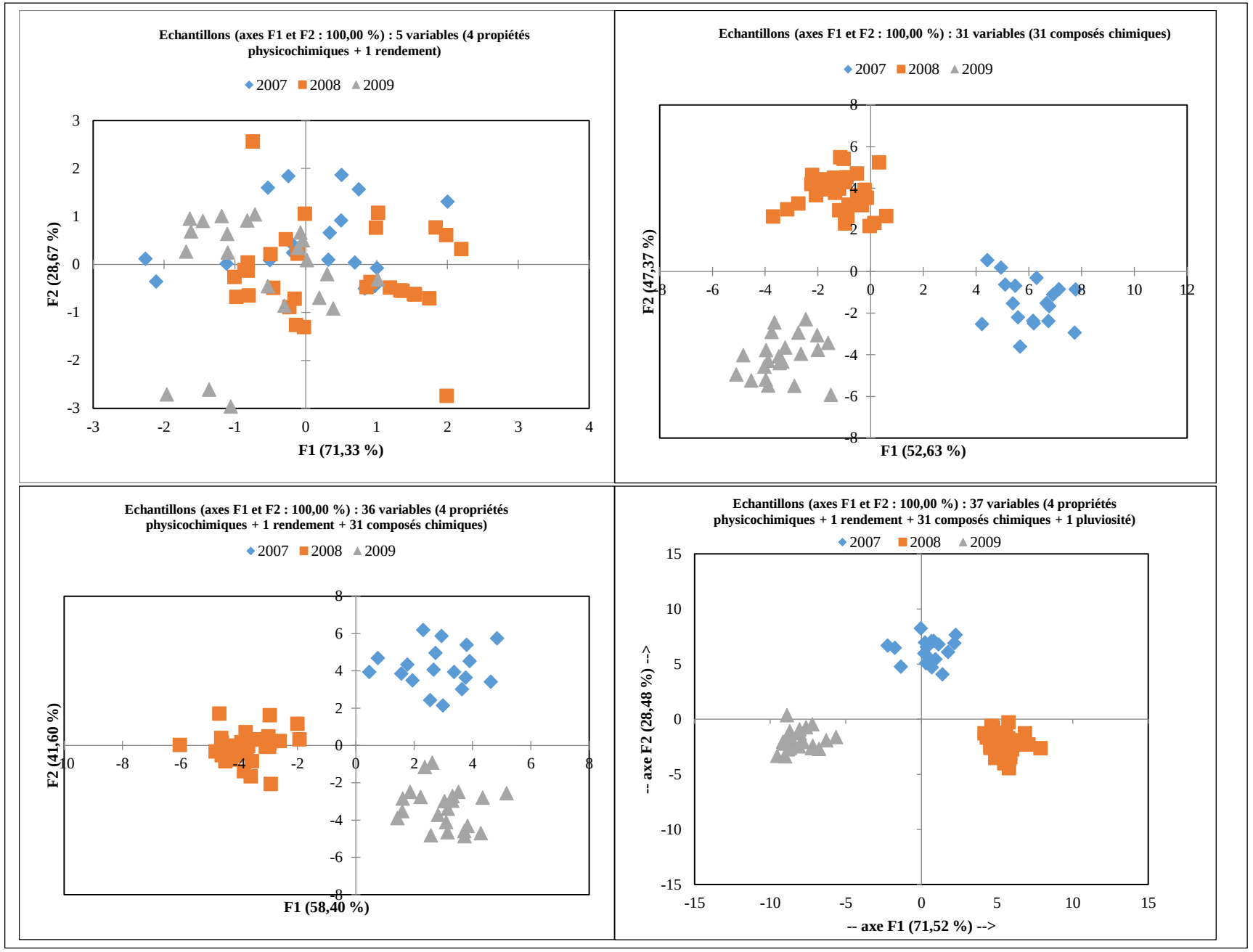


Figure 2 : Représentation graphique des échantillons d'huile de *Chromolaena odorata*. Projection sur les axes discriminants F1 et F2 de la AFD pour les huit zones en utilisant 5, 31, 36 ou 37 variables. Mise en évidence graphique du pouvoir discriminant de l'effet de periode par augmentation des descripteurs multidimensionnels

Approche statistique de la conversion thermique du prégéijérène en géijérène lors de l'analyse chromatographique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* L. King & Robinson

Wognin Esse Leon[1], Acafou Yapi Thierry[2], Touré Kidjegbo Augustin[1], Boti Jean Brice[2], Tomi Félix[3] et Tonzibo Zanahi Felix[2]

1 Groupe de recherche Chimie de l'Eau et des Substances NAturelles, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.
2 Laboratoire de Chimie Organique Biologique, UFR-SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, BPV 34 Abidjan, Côte d'Ivoire.
3 Laboratoire des Mathématiques et des Nouvelles Technologies de l'Information, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.
4 Université de Corse-CNRS, UMR 6134 SPE, Equipe Chimie ET Biomasse Route des Sanguinaires, 20000 Ajaccio, France.
* esse.wognin@inphb.ci

Résumé : Le géijérène et le prégéijérène sont supposés être convertibles par une transposition de type sigmatropique d'ordre [3,3] supra ou antarafaciale. Des études théoriques ont émis l'hypothèse d'un équilibre qui se déplace dans le sens de la formation de géijérène, mais qui n'existerait qu'au cours de la distillation. Le géijérène serait alors un artefact résultant du prégéijérène par thermoconversion. Notre contribution à l'étude du binôme moléculaire s'appuie sur une approche statistique, à partir de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata*. Aussi, avons-nous réalisé un échantillonnage à deux degrés. Les 71 échantillons ont été collectés sur huit sites pendant trois années successives. Ces échantillons ont été analysés par CPG-SM. Un échantillonnage de validation a été soumis, séparément à la CPG et à la RMN-^{13}C. Les résultats, soumis à l'analyse statistique, donnent un coefficient de corrélation de 0,581 entre les teneurs de prégéijérène et de géijérène. Un taux de thermoconversion moyen du prégéijérène de l'ordre de 85,8% au cours de la CPG-SM, a été déterminé. Ce résultat nous a conforté dans l'idée de la coexistence du prégéijérène et du géijérène dans l'huile essentielle de *Chromolaena odorata*. Nous comptons aider à préciser la cinétique et la thermodynamique complète de cet équilibre.
Mots clés : *Chromolaena odorata, prégéijérène, géijérène, conversion thermique*

Statistical approach to the thermal conversion of pregeijerene to geijerene in the chromatographic analysis of the essential oil of *Chromolaena odorata* L. King & Robinson

Abstract: Geijerene and pregeijerene are assumed to be convertible by a sigmatropic-type transposition of [3,3] supra or antarafacial order. Theoretical studies have hypothesised an equilibrium that moves in the direction of geijerene formation, but which would only exist during distillation. The geijerene would then be an artefact resulting from the pregeijerene by thermoconversion. Our contribution to the study of the molecular binomial is based on a statistical approach, using the essential oil of *Chromolaena odorata*. Therefore, we have carried out a two-stage sampling. The 71 samples were collected from eight sites during three successive years. These samples were analysed by GC-MS. A validation sample was submitted separately to GPC and ^{13}C-NMR. The results, subjected to statistical analysis, give a correlation coefficient of 0.581 between the pre-geijerene and geijerene contents. An average thermoconversion rate of 85.8% of pregejerene during GC-MS was determined. This result supported the idea of the coexistence of pregeijerene and geijerene in the essential oil of *Chromolaena odorata*. We intend to help clarify the kinetics and complete thermodynamics of this equilibrium.
Keywords : *Chromolaena odorata*, pregeijerene, geijerene, thermal conversion

1. Introduction

Nos investigations sur l'étude de l'influence du site, de la période et de l'organe végétal sur l'huile essentielle de *Chromolaena odorata*, ont mis en evidence, en accord avec la littérature, que le géijérène est souvent associé au prégéijérène [1-16]. Ces terpènes, qui ont été identifiés pour la première fois dans l'essence de *Geigera parviflora* par Jones et Sutherland en 1968 [9], ensuite dans quelques espèces du genre *Pimpinella* (Umbillifères) par Kubecska and Ullmann en 1980 [10] et signalés plus tard dans l'essence de *Ruta graveolens* (Rutacées) par Kuzovkina et Szarka en 2009 [11], sont soupçonnés d'être convertibles par une transposition de type sigmatropique d'ordre [3,3] [6]. Plusieurs approches sont utilisées et des hypothèses sont émises pour étudier ce binôme moléculaire. Il y a eu d'abord l'approche historique et expérimentale. En 1968, Jones et Sutherland ont suggéré que le prégéijérène isolé de *geijera parviflora* serait le précurseur du geijérène [7]. De plus, ce précurseur résulterait de l'hédycaryol par la perte d'un groupe isopropylhydroxyle [4, 9]. La stéréochimie exacte de ces deux hydrocarbures a été rapportée par Coggon et al. grâce à la cristallographie aux rayons X. Il convient de noter que, malgré la présence de deux carbones asymétriques, le geijerene est inactif [4, 13]. La réaction d'isomérisation thermique est l'un des systèmes trans-1,5-cyclodécadiéniques les plus remarquables ; il s'agit d'une transposition sigmatropique [3,3] supra ou antarafaciale [4]. Le prégéijérène se réarrangerait en géijérène, puis le géijérène serait un artefact résultant du prégéjérène par transposition thermique [2]. Les calculs théoriques entrepris par Owolabi et al.[2], ont confirmé l'hypothèse de la conversion thermique du prégéjérène en géjérène proposée par Jones et Sutherland et relevée par AM Adio [2, 7, 12]. Ainsi, débuta l'approche théorique et spectroscopique. Après ces précurseurs, plusieurs travaux scientifiques ont été

réalisés récemment pour résoudre le problème du prégéijérène et du géijérène. Selon Owolabi, Δ_rG_0 = -4,16 kcal, obtenu par calcul, serait compatible avec une conversion presque complète du prégéijérène en géijérène. Il y aurait un équilibre qui se déplacerait dans le sens de la formation de géijérène mais qui ne serait pas achevé durant les deux à trois heures de distillation [4]. Jared et al [11], ont utilisé la RMN-^{13}C pour élucider les structures de ces deux molécules, en se basant sur la numérotation de Jones et Sutherland [2, 10, 7]. Par ailleurs, pour l'approche biologique, des études récentes ont montré que les racines d'agrumes infectées par des nématodes (D. *Abbreviatus*) produisent du géijérène et du prégéijérène [11]. La présence de ces deux molécules, pourrait se justifier par leur capacité à défendre certaines plantes contre les infections. En tenant compte de toutes les étapes du processus de production, de conservation et d'analyse chromatographique de l'huile essentielle, seules des hypothèses ont été émises sur les étapes où la conversion thermique a lieu : certaines se sont appliquées à l'étape de distillation et d'autres à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse en comparaison avec l'analyse par RMN-^{13}C [5,7]. Notre objectif dans l'étude du binôme moléculaire consiste en une approche statistique et analytique de la composition chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata :* conversion thermique du prégéijérène en géijérène lors de l'analyse chromatographique. La présentation, manipulation et étude comparative des teneurs du binôme moléculaire dans les échantillons sera fait dans un premier temps. Puis, suivra la modélisation mathématique entre les teneurs du prégéijérène et du géijérène. Enfin, viendra la détermination du taux de conversion thermique entre les deux molécules.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Description sommaire de l'utilisation de *Chromolaena odorata*

Chromolaena odorata est une adventice étrangère et envahissante (de ce fait, elle est connue sous différentes appellations par les populations locales : "Bokassa Grass" en Centrafrique ; "Sekou Touré" ou ″indépendant″ en Afrique de l'ouest ; "arracheur de champ" ou "putschiste" au Centre-Cameroun…), pourtant appréciée pour certaines de ces qualités thérapeutiques traditionnelles [16-19]. Dans la pharmacopée ivoirienne, les extraits aqueux des feuilles fraîches de *Chromolaena odorata* sont utilisés pour soigner les douleurs abdominales, les céphalées et bien d'autres affections [17]. Une étude ethnobotanique, réalisée chez les "Krobou", une ethnie du Département d'Agboville (Côte-d'Ivoire), a montré que des décoctions de feuilles de *Chromolaena odorata* permettent de soigner le diabète, la diarrhée et le paludisme [18]. Cette étude a été réalisée auprès de 27 tradithérapeutes de ce département. Ce qui est une preuve de l'utilisation traditionnelle de cette plante.

Face à l'utilisation en médecine traditionnelle de *Chromolaena odorata*, de nombreux scientifiques s'investissent dans l'évaluation des propriétés biologiques attribuées à la plante [16-8]. Plusieurs travaux concernant la composition chimique de l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* ont été alors publiés [19, 20]. Ces travaux mettent en évidence les propriétés insecticide, antimicrobienne, anti-douleur et fongicide de l'huile essentielle de cette plante [19, 20]. Pour certaines maladies (douleurs abdominales et céphalées), l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* pourrait apparaître comme une solution alternative aux problèmes de santé dans nos pays en développement ; ce qui justifie le choix de cette plante dans ce travail.

Les feuilles de huit localités de récolte ont été collectées de mai à novembre pendant trois ans (2007, 2008 et 2009) à Toumodi (9 échantillons), Dougba (10 échantillons), Yamoussoukro (17 échantillons), Zambakro (9 échantillons), Toumbokro (9 échantillons), Attiegbakro (2 échantillons), Tiebissou (6 échantillons), et Tie-N'Diekro (9 échantillons) dans la région du Belier au centre de la Côte d'Ivoire (**Figure 1**).



Figure 1: Lieux d'échantillonnage des feuilles de *Chromolaena odorata* dans la région du Bélier en Côte d'Ivoire

2.2 Isolement des huiles essentielles

L'huile essentielle de feuilles de *Chromolaena odorata* a été obtenue en utilisant l'appareil de type Clevenger pendant 3h. Les échantillons obtenus ont été séchés sur sulfate de magnésium anhydre.

2.3 Analyse GC-FID

Les échantillons d'huile ont été analysés avec un appareil Perkin Elmer Clarus 500 équipé d'un FID et de deux colonnes à calotte en silice fondue (50mx0,22mm i.d., épaisseur du film 0,25mm), une colonne apolaire BP-1 (polydiméthylsiloxane) et une colonne polaire BP-20 (polyéthylène glycol). La température du four a été programmée pour passer de 60 à 220° à raison de 2°/min, puis maintenue isotherme à 220° pendant 20 minutes ; température de l'injecteur : 250° ; température du détecteur : 250° ; gaz vecteur : He (0,8 ml/min) ; rapport de division : 1/60. Les indices de rétention (Ir) ont été déterminés par rapport au t_R d'une série de n-alcanes avec interpolation linéaire à l'aide du logiciel Target Compounds de Perkin Elmer.

2.4 Analyse RMN-^{13}C

Les spectres RMN-^{13}C ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier Bruker AVANCE 400 fonctionnant à 100,63 MHz et équipé d'une sonde de 5 mm, dans $CDCl_3$, tous les déplacements étant rapportés au Me_4Si interne. Les spectres RMN-^{13}C des échantillons d'huile ont été enregistrés avec les paramètres suivants :

- largeur d'impulsion : 4 ms (angle de basculement 45°) ;
- temps d'acquisition : 2,7 s pour une table de données de 128 K avec une largeur spectrale de 25000 Hz (250 ppm) ;
- découplage en mode CPD (Composite Pulse Decoupling) ;
- résolution numérique : 0,183 Hz/pt. Le nombre de balayages accumulés était de 2000-3000 pour chaque échantillon, en fonction de la quantité d'huile disponible (lorsqu'elle était disponible, 45-50 µg d'huile essentielle dans 0,5 ml de $CDCl_3$).

2.5 Identification des composants

L'identification des composants individuels a été basée sur la comparaison des indices de rétention GC (RIs) pour les colonnes polaires et apolaires, déterminés par rapport au temps de rétention (tR) d'une série de n-alcanes avec une interpolation linéaire, avec ceux des composés de référence et ii) pour les échantillons étudiés, sur la comparaison des valeurs de déplacement chimique dans les spectres RMN-^{13}C des huiles essentielles avec celles des spectres de référence compilés dans une bibliothèque construite en laboratoire, en suivant une

méthode informatisée développée dans ces laboratoires, en utilisant un logiciel fait maison. Dans les échantillons étudiés, les composants individuels ont été identifiés par RMN-^{13}C à des concentrations aussi faibles que 0,3-0,4 %.

2.6 Quantification des composants

Les teneurs relatives des constituants de l'huile ont été exprimées en pourcentage obtenu par normalisation de la surface des pics sans utiliser de facteurs de correction.

2.7 Analyse statistique

La matrice de corrélation a été réalisée avec Xlstat-Pro7.5.2 (Adinsoft, France) et les courbes de tendance avec excel d'office 2013.

2.8 Détermination du taux de conversion thermique du prégéijérène en géijérène

Selon Owolabi (2010) [2], l'équilibre étant déplacé en faveur du géijérène, la conversion thermique du prégéijérène en géijérène a été modélisée par une réaction quantifiée. La table d'évolution adoptée est présentée ci-dessous.

	Pregeijerene	⟶	Geijerene
t = 0	$[Preg]_{N.M.R}$		$[Geij]_{N.M.R}$
t	$[Preg]_{C.G}$		$[Geij]_{C.G}$

Dans ce modèle, $[Preg]_{N.M.R}$ et $[Geij]_{N.M.R}$ représentent respectivement les concentrations initiales de prégéijérène et de géijérène. Ce sont celles obtenues par RMN-^{13}C. De même, $[Preg]_{G.C}$ et $[Geij]_{G.C}$ représentent les concentrations, à une date donnée, du prégéjérène et du gérijérène. Ce sont celles obtenues par la C.G. Le taux de conversion du prégéijérène est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{[Pregeijerene]_{transformé}}{[Pregeijerene]_{initial}} = \frac{[Preg]_{R.M.N} - [Preg]_{G.C.}}{[Preg]_{R.M.N}}$$

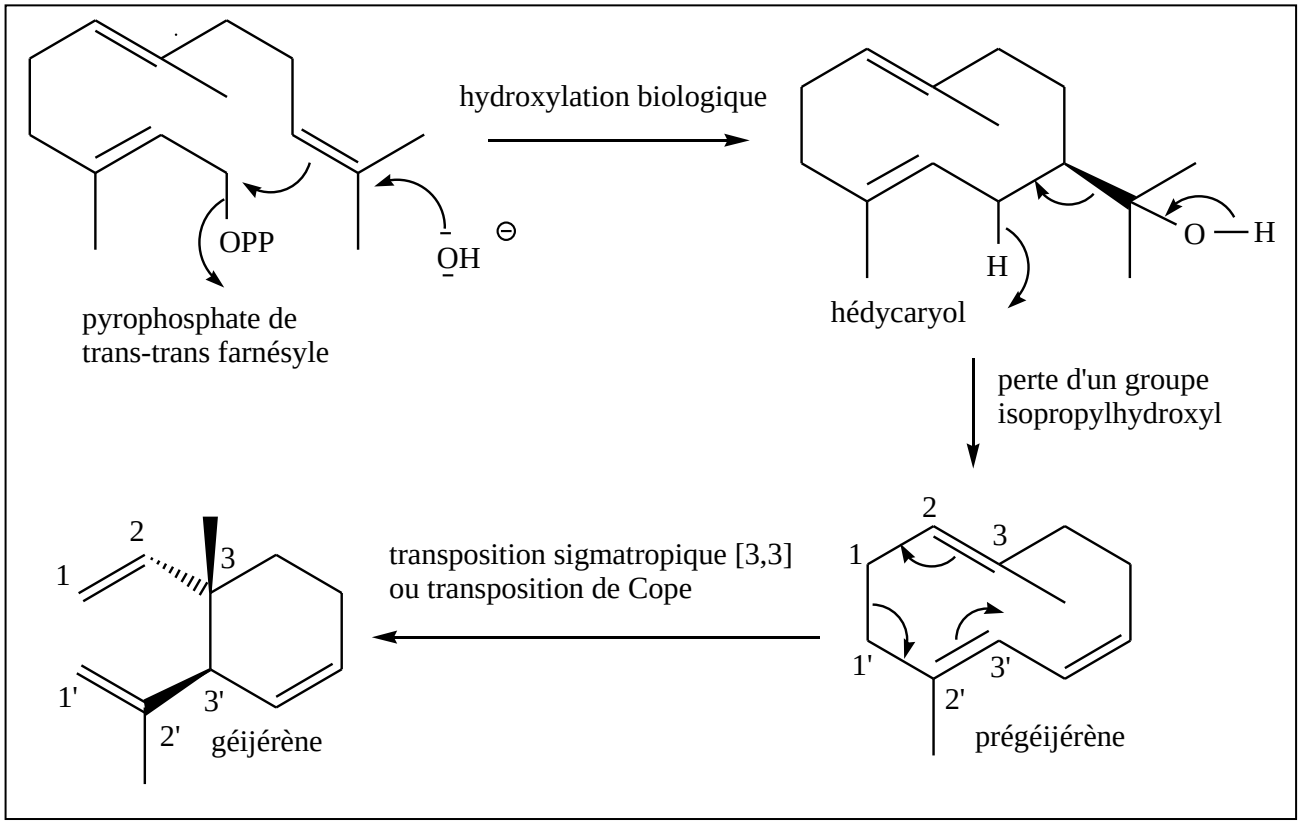


Figure 2: Biosynthèse du prégéijérène et réarrangement de Cope entre prégéijérène et géijérène

3 Résultats et discussion

3.1 Présentation, manipulation et étude comparative des teneurs du binôme moléculaire dans les échantillons

Le **tableau 1** présente les proportions des molécules de prégéijérène et géijérène. On remarque que la proportion de géijérène est toujours supérieure à celle de prégéijérène, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une

transformation chimique du prégéijérène en géijérène. Cette remarque semble ne pas être vérifiée ailleurs. En effet, une compilation des compositions chimiques des échantillons, obtenus par hydrodistillation et analysées par CPG (**Tableau 2**), montre une variabilité des proportions de ce binôme dans différents pays. Pour la Côte d'Ivoire, les proportions moyennes ont été utilisées. Le **tableau 2** fait une étude comparative des teneurs des deux molécules dans les échantillons d'huile essentielle issus de différents pays. L'observation de ce tableau montre qu'au Bénin et au Togo, les proportions des deux molécules sont importantes, tandis qu'au Congo, en Inde et en Thaïlande, le prégéijerène est quantitativement plus important que le géijérène. Cependant, nos échantillons montrent clairement une dominance de la proportion du géijérène, ce qui est moins perçu dans l'huile essentielle du Nigéria avec des proportions relativement faibles des deux molécules. En outre, un échantillonnage à deux degrés par facteur de variabilité chimique (effet de site et effet de période) a été réalisé. Au hasard, trois échantillons différents ont été choisis et soumis, séparément à une analyse chromatographique (CPG) et à une analyse spectroscopique (RMN-^{13}C). Les résultats des analyses, pour le binôme moléculaire, sont consignés dans le Tableau 3 ci-dessous. Ce tableau compare les pourcentages de la paire moléculaire après une analyse chromatographique (GC), puis après une analyse spectroscopique (RMN-^{13}C). Il ressort de cette observation que la paire moléculaire est présente dans chacun des échantillons quelle que soit la méthode d'analyse. La manipulation de ce tableau a donné le **tableau 4** qui compare la diminution du prégéijérène à l'augmentation du géijérène, pour chaque échantillon de validation. Nous observons que, pour chaque échantillon de validation : - en CPG, le pourcentage de géijérène est supérieur à celui de prégéijérène ; - en RMN, le pourcentage de prégéijérène est supérieur à celui de géijérène. Par ailleurs, pour chaque échantillon de validation (à l'exception de Tiebissou où la valeur exacte de géijérène n'a pu être déterminée en RMN), la diminution du prégéijérène est égale à l'augmentation de géijérène, lorsque nous passons des valeurs de ces deux molécules de RMN (à froid) en CPG (à chaud). Alors nous soupçonnons une thermoconversion de prégéijérène en géijérène.

Tableau 1 : Teneurs moyennes du binôme moléculaire (prégéijérène et géijérène) dans les échantillons étiquettés en function du site

	$RI_{apolaire}$ [b]	**$RI_{polaire}$ [c]**	**Teneur (%) [d]**							
Nom du composé et classe [a]			**Toumodi (9 échantillons)**	**Dougba (10 échantillons)**	**Yamoussoukro (17 échantillons)**	**Zambakro (9 échantillons)**	**Toumbokro (9 échantillons)**	**Attiegbakro (2 échantillons)**	**Tiebissou (6 échantillons)**	**Tie-N'Diekro (9 échantillons)**
Géijérène	1134	1327	16,9±3,2	13,6±3,1	17,6±6,2	19,7±4,3	16,3±6,8	10,9±1,2	15,5±6,7	9,9±4,2
Prégéijérène	1276	1569	1,9±0,3	1,5±0,5	1,1±1,0	2,0±0,6	2,0±1,4	2,1±0,2	1,7±0,8	0,9±0,5

a) Ordre d'élution et teneurs déterminés sur la colonne apolaire et polaire (BP-1 et BP-20) ; b) $RI_{apolaire}$: Indice de rétention déterminé sur la colonne apolaire (BP-1) ; c) $RI_{polaire}$: Indice de rétention déterminé sur la colonne polaire (BP-20) ; d) Les teneurs sont données en moyenne±écart-type.

Tableau 2 : proportions moyennes de prégéijérène et de géijérène de différents pays

Pays	**Bénin_1**	**Bénin_2**	**Togo_1**	**Togo_2**	**Nigeria**	**Congo_1 (forêt)**	**Congo_2 (savane)**	**Inde**	**Thaïlande**	**Côte d'Ivoire**
Géijérène (y)	11,4	12,0	19,4	27,0	4,7	4,2	4,4	1,4	3,1	15,7
Prégéijérène (x)	19,9	14,6	10,5	0,1	2,8	14,8	33,3	14,2	17,6	1,5
Ratio (y/x)	0,5	0,8	1,8	270	1,7	0,3	0,1	0,1	0,2	10,5

x et y sont les pourcentages moyens des molécules dans l'huile essentielle

Tableau 3 : Teneurs en prégéijérène et en géijérène dans les échantillons de validation

Échantillons	**Composés**	**CPG**		**RMN-^{13}C**	
		Teneur (%)	**Ratio y/x**	**Teneur (%)**	**Ratio y/x**
Toumbokro (2007)	Prégéijérène (x)	2,7	6,3	16,1	0,2
	Géijérène (y)	16,9		3,4	
Yamoussoukro (2008)	Prégéijérène (x)	2,0	9,7	13,7	0,6

	Géijérène (y)	19,3		7,6	
Tiebissou (2009)	Prégéijérène (x)	0,2	16	1,8	<0,2
	Géijérène (y)	3,2		< 0,3	

Tableau 4 : Etude comparative de la diminution du prégéijérène et de l'augmentation du géijérène pour les échantillons de validation

Echantillon	Diminution de prégéijérène	Augmentation de géijérène
Toumbokro (2007)	16,1-2,7 = 13,4	16,9-3,4 = 13,5
Yamoussoukro (2008)	13,7-2,0 = 11,7	19,3-7,6 = 11,7
Tiebissou (2009)	1,8-0,2 = 1,6	>3,2-0,3 = 2,9

3.2. Modélisation mathématique entre les teneurs du prégéijérène et du géijérène

Nous avons considéré l'ensemble des données à partir desquelles une corrélation entre le prégéijérène et le géijérène est de **0,581** (Cette valeur semble faible, mais elle est significative, selon le logiciel utilisé). Ces résultats sont motivants pour la détermination de la fonction *f(x)* par la recherche des lignes de tendance. L'ensemble des équations courbes tendance et leur coefficient de corrélation pour l'effet du lieu de récolte est résumé dans le **Tableau 5**. Les valeurs des pourcentages de présence des paires moléculaires dans l'huile essentielle des trois échantillons valident également le modèle mathématique qui montre un lien entre les pourcentages de prégéijérène et de géijérène. Le **tableau 6** présente les tests de validation du modèle en fonction des deux facteurs de variabilité que nous avons évoqués précédemment. Les valeurs calculées du pourcentage de géijérène sont du même ordre de grandeur que les pourcentages expérimentaux lorsque le modèle polynomial est de degré 6. Ces modèles sont validés : il existe bien une liaison polynomiale de degré 6 entre les pourcentages de prégéijérène et de géijérène.

Tableau 5 : Equations des modèles liant les proportions de prégéijérène et de géijérène

Facteur de variabilité chimique	Variables dépendantes	Equation du modèle	R^2
Effet de Site	Toumodi	$y = 10118x^6 - 108013x^5 + 477353x^4 - 10^6x^3 + 10^6x^2 - 10^6x + 291745$	0,9935
	Dougba	$y = 301,06x^6 – 2891,8x^5 + 11332x^4 - 23194x^3 + 26148x^2 - 15383x + 3695,1$	0,9968
	Yamoussoukro	$y = 36,113x^6 – 388,82x^5 + 1676,4x^4 – 3658,8x^3 + 4165,2x^2 – 2218,8x + 375,45$	0,9895
	Zambakro	$y = -220,69x^6 + 2375,4x^5 - 10433x^4 + 23840x^3 - 29716x^2 + 18991x – 4775,4$	0,9997
	Toumbokro	$y = -3,2201x^6 + 42,951x^5 – 217,58x^4 + 523,04x^3 – 605,67x^2 + 298,1x – 20,702$	0,6621
	Tiebissou	$y = -225,42x^5 + 1724,4x^4 – 4939,6x^3 + 6397,5x^2 - 3432x + 424,65$	1,0000
	Tié-N'Diékro	$y = 910,57x^6 – 4820,3x^5 + 9907,4x^4 - 10010x^3 + 5161,5x^2 – 1249,1x + 111,48$	0,9976
Effet de Période	2007	$y = 79,807x^6 – 839,05x^5 + 3583,3x^4 – 7944,9x^3 + 9623,5x^2 – 6009,5x + 1512,5$	0,8573
	2008	$y = -16,767x^6 + 157,03x^5 - 588x^4 + 1115,8x^3 – 1115,8x^2 + 553,58x – 95,977$	0,9746
	2009	$y = -25,51x^6 + 153,29x^5 – 350,56x^4 + 379,95x^3 – 197,48x^2 + 52,704x – 1,5694$	0,9829
Effet d'organe	Feuille	$y = -7.10^8x^6 + 9.10^8x^5 – 4.10^8x^4 + 1.10^8x^3 - 10^7x^2 + 604570x + 6,7037$	0,9939

x : teneur en prégéijérène dans l'huile essentielle (%) ; y : teneur en géijérène dans l'huile essentielle (%)

Tableau 6 : Résultats de la validation des modèles polynomiaux

Facteur de variabilité	Echantillons	Composants	Valeur réelle de x et y (%)	Équation du modèle	Valeur calculée de y (%)	Précision (%)
Effet de la période	2007	Prégéijérène	2,7	$y = 79,807x^6 – 839,05x^5 + 3583,3x^4 – 7944,9x^3 + 9623,5x^2 – 6009,5x + 1512,5$	18,31	8
		Géijérène	16,9			
	2008	Prégéijérène	2,0	$y = -16,767x^6 + 157,03x^5 - 588x^4 + 1115,8x^3 – 1115,8x^2 + 553,58x – 95,977$	18,3	5
		Géijérène	19,3			
	2009	Prégéijérène	0,2	$y = -25,51x^6 + 153,29x^5 – 350,56x^4 + 379,95x^3 – 197,48x^2 + 52,704x – 1,5694$	3,6	12,5
		Géijérène	3,2			

x : teneur en prégéijérène dans l'huile essentielle (%) ; y : teneur en géijérène dans l'huile essentielle (%)

3.3. Détermination du taux de conversion du prégéijérène en géijérène

Le tableau 6 présente la proportion de la conversion thermique du prégéijérène en géijérène afin de valider le sens de la transformation chimique observée lors de l'analyse GC. Il montre également le taux de conversion du prégéijérène établi clairement lors de l'analyse GC. On observe qu'au moins 83% et au plus 89% du prégéijérène se sont transformés en géijérène au cours de l'analyse chromatographique. Ces résultats permettent de modéliser, quantifier et valider la conversion thermique, en partie, du prégéijérène en géijérène lors de l'analyse chromatographique.

Globalement, la fonction de tendance est un polynôme de degré 6 pour tous les sites de récolte, à l'exception de Tiebissou. En considérant les coefficients de corrélation, nous constatons que prégéijérène et géijérène sont fortement liés quel que soit le lieu de récolte. Cependant, la période de récolte nous a permis de faire notre étude comparative avec une sélection aléatoire de trois échantillons de validation (Tableau 3).

La conversion thermique du prégéijérène a été clairement établie. Les structures du prégéijérène et du géijérène sont connues comme le mécanisme de réaction de transformation du prégéijérène en géijérène. Cependant, ce qui est moins connu, c'est l'étape où la réaction chimique a lieu et encore moins le taux de conversion du prégéijérène en géijérène. En raison de la valeur élevée de la température à laquelle se fait la conversion (120-170°C), il est peu probable que ce soit au cours de la distillation à la vapeur (qui se fait à une température inférieure à 100°C) comme l'ont allégué Bissangou et Ouamba [5].

Tableau 6 : Taux de conversion du prégéijérène en géijérène pendant la CPG

	Toumbokro	**Yamoussoukro**	**Tiebissou**
Taux de conversion α (%)	83,2	85,4	88,9
Taux de conversion moyen α_{moy}(%)	85,8		

4. Conclusion

Nos résultats montrent que, pour l'huile essentielle de *Chromolaena odorata* de Côte d'Ivoire, lors de l'analyse chromatographique en phase gazeuse, 85,8 % du prégéjérène est thermiquement converti en géijérène. Ce taux traduit également la possibilité d'une réaction d'équilibre pendant la durée de l'élévation de la température au cours de la chromatographie. Cependant, l'analyse comparative des résultats par GC et 13C-NMR, renforce notre idée de la coexistence du prégéijérène et du géijérène dans *Chromolaena odorata*. Cet article a montré clairement, pour la première fois, que la présence ou une partie de l'amont du géijérène sur le profil chromatographique permis par l'analyse GC, doit être considérée comme un artefact.

Références

[1]. E. L. Wognin, A. F. Brou, T. A. Yapi, K. A. Touré, T. Félix and Z. F. Tonzibo, *Afr. J. Pure Appl. Chem*. **Vol. 9(2)**, (2015), pp. 18-26.
[2]. Z. F. Tonzibo, E. Wognin, J.C. Chalchat and Y. T. N'Guessan,.. *Jeobp*. **10(2)**, (2007), pp. 94-100.
[3]. F. Avlessi, G. A. Alitonou, T. S. Djenontin, F. Tchobo, Yèhouénou., C. Menut and D. Sohounhloué, *Journal of Biological Sciences*. **Vol. 1**, (2012), pp. 7-13.
[4]. M. S. Owolabi, O. Akintayo, O. Y. Kamil, L. Labunmi, E. V. Heather, A. T. Jessika and N. S. William , *Rec. Nat. Prod. s.l.*, **Vol. 4**, (2010), pp. 72-78.
[5]. R. K. Joshi, *Journal of Essential Oil Bearing Plants. s.l*. **Vol**, (2013), pp. 71 - 75.
[6]. P. J. Teisseire (1991). Chimie des substances odorantes. s.l. : Technique et documentation-Lavoisier
[7]. M. M. F. Bissangou and J. Ouamba. s.l., *Pharma. méd. Trad. Afr.* **Vol. 9**, (1997), pp. 70-84.
[8]. H. K. Kossi, D. Kokouvi, F. Bettini and J-C. Bayle. s.l. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*. **028**, (2009), pp. 11-16.
[9]. R. V. Sutherland and J. Jones.. s.l., *Aust. J. Chem*. **Vol. 21**, (1968), 2255-2264.
[10]. K. Kubeczka and I. Ullmann (1980). Occurrence of 1, 5-dimethylcyclodeca-1, 5, 7-triene (pregeijerene) in *Pimpinella* species and chemosystematic implications. *Biochem Syst Ecol* **8**: 39-41.
[11]. I. Kuzovkina and S. H. É. Szarka. (2009). *Russ J Plant Physl*. **56**, 846-851.
[12]. J. G. Ali, H. T. Alborn, R. Campos-Herrera, F. Kaplan and L. W. Duncan (2012). *PLoS ONE* **7(6)**: e38146.
[13]. G. A. Jared (2011). Subterranean chemical ecology of tritrophic interactions: citrus roots, roots weevils and entomopathogenic nematodes, a dissertation presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfilment, PhD, University of Florida.
[14]. A. M. Adio (2009).. *Tetrahedron,* **65**, 1533-1552.
[15]. P. Coggon, A. T. McPhail and G. A. Sim (1970), , *J. Chem. Soc.* **B**, 1024-1028.
[16]. E. E. Stashenko, R. Acosta and J.R. Martinez,. *J. Biochem. Biophys. Methods* **43**, (2000), 379-390.

Etude *in vivo* de l'effet de l'extrait éthanolique 70% *d'Annona senegalensis* sur l'activité hémorragique du venin de *Bitis rhinoceros* (viperidea)

Golly Koffi Julien[1, 3*], Yapo-Crezoit Chiayé[1], KOUASSI N'da Kouakou Auguste [1,4], Akaffou Marc H[2], Siaka Sorho[3], Soro Yaya [3], Djaman Allico Joseph[4], Mireille Dosso[1, 2]

[1]*Pôle de Biologie de l'Immunité, Institut Pasteur de Côte d'Ivoire, 01 BP 490 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*
[2]*Département environnement et santé, Institut Pasteur de Côte d'Ivoire, 01 BP 490 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*
[4]*Laboratoire de Biotechnologies/pharmacologies des substances naturelles, Université Felix HOUPHOUËT BOIGNY, 01 BP V 34 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*

Résumé : L'envenimation des Vipéridae, notamment *Bitis rhinoceros* sont les menaces les plus citées. Les morsures de *Bitis Rhinoceros* provoquent en général un syndrome hémorragique chez les victimes et entrainent des hémorragies internes et/ou externes suivie souvent de décès. L'immunothérapie antivenimeuse demeure efficace. *Anonna senegalensis* est utilisée en Côte d'Ivoire pour traiter des cas d'envenimations par les Viperidae. L'objectif de cette étude est de rechercher l'effet antihémorragique *in vivo* de l'extrait éthanolique des feuilles de *Annona senegalensis* en cas d'envenimation par *B. rhinocéros.* L'étude *in vivo* de la toxicité de l'extrait hydro-éthanolique d'*A. senegalensis* et du venin de *B. rhinoceros* sur des souris a été réalisée suivie de celle de l'évaluation de l'effet de cet extrait sur l'activité hémorragique du même venin. L'étude de la toxicité de l'extrait a montré qu'il est non toxique jusqu'à 5000 mg/Kg de P C par voie orale. Cependant, celle du venin s'est révélée toxique pour les souris avec une DL50 de 0,59 mg/Kg de PC par injection intra péritonéale. L'activité hémorragique et l'effet létal du venin sont inhibés par 1000 mg/Kg de PC de l'extrait. Les feuilles d'**A. senegalensis** ***contiennent des molécules qui pourraient neutraliser l'activité hémorragique du venin***. Leur ***caractérisation s'avère nécessaire.***
Mots clés : *Bitis Rhinoceros**,** Anonna senegalensis* ; Venin ; Antihémorragique.

In vivo study of the effect of the 70% ethanolic extract of *Annona senegalensis* on the hemorrhagic activity of the venom of *Bitis rhinoceros* (viperidea)

Abstract: Envenomation of Viperidae, especially *Bitis rhinoceros* are the most cited threats. Bites of *Bitis rhinoceros* usually cause a hemorrhagic syndrome in victims and result in internal and/or external bleeding often followed by death. Antivenom immunotherapy remains effective. *Anonna senegalensis* is used in Côte d'Ivoire to treat cases of envenomations by Viperidae. The objective of this study is to investigate the *in vivo* antihemorrhagic effect of the ethanolic extract of *Annona senegalensis* leaves in cases of envenomation by *B. rhinoceros*. *In vivo* study of the toxicity of the hydroethanolic extract of *A. senegalensis* and the venom of *Bitis rhinoceros* on mice was carried out followed by the evaluation of the effect of this extract on the hemorrhagic activity of the same venom. The study of the toxicity of the extract showed that it is non-toxic up to 5000 mg/Kg of P C by the oral route. On the other hand, that of the venom was found to be toxic to mice with an LD50 of 0.59mg/Kg of P C by intraperitoneal injection. The hemorrhagic activity and lethal effect of the venom were inhibited by 1000 mg/Kg of PC of the extract. The leaves of *A. senegalensis* contain molecules that could neutralize the hemorrhagic activity of the venom. Their characterization is necessary.
Keywords: *Bitis Rhinoceros**,** Anonna senegalensis*; Venom; Antihemorrhagic.

1-Introduction

Parmi les maladies tropicales, les morsures de serpent sont reconnues comme problème majeur social, économique et considérées comme l'une des maladies négligées par l'Organisation mondiale de la santé **(**[1] **;** [2]**).** Ces morsures représentent la cause la plus fréquente d'envenimation par les animaux dans le monde. Au plan mondial, plus de cinq millions de morsures de serpents occasionnent chaque année près de 150 000 décès ([3] ; [4] **;** [5]**)**. En Afrique plus d'un million de morsures de serpents suivies de 500 000 envenimations dont 20 à 30 % graves, avec près de 25 000 à 125 000 décès sont rapportés par [6]. Bien que ces chiffres sont sous-estimés, en Afrique Noire, seulement 15 % des victimes sont hospitalisées et au plus 10 % de celles qui le nécessitent bénéficient d'une immunothérapie antivenimeuse. En Côte d'Ivoire, l'incidence des morsures de serpents enregistrées en milieu rural est supérieure à 200 pour 100 000 habitants/an [7]. Les envenimations ophidiennes suite à des morsures sont un problème de santé publique dans les régions tropicales, tout particulièrement dans les pays en développement [8]. Les Elapidae et les Vipéridae sont les deux grandes familles responsables de ces envenimations graves chez l'homme**.** L'envenimation des Vipéridae, notamment les espèces *Bitis nasicornis, Bitis gabonica,* et *Bitis rhinoceros* sont les menaces les plus citées [7]. Celle de *Bitis*

rhinoceros en particulier, entraine des écoulements hors du système circulatoire. C'est-à-dire une hémorragie interne et/ou externe. Pourtant, la thérapeutique disponible pour lutter contre leur morsure et l'hémorragie associée est l'antisérum. Cette thérapie antivenimeuse, au-delà de son cout élevé, laisse quelques fois d'importantes séquelles sur les patients en entrainant des nécroses tissulaires induites par le traitement et conduit à une amputation des parties concernées [6]. Elle n'est pas toujours disponible pour la protection contre les venins qui provoque des hémorragies, des nécroses, des néphrotoxicités et produit souvent des réactions d'hypersensibilité **(**[10] **;** [11]**)**. Le mode d'administration n'est limité qu'à la voie parentérale. Ces inconvénients constituent un problème récurrent et critique dans la mesure où une partie de la population n'a pas accès à des soins [1].

De ce fait, la nécessité de trouver des solutions adéquates à la problématique des morsures de serpents a poussé les scientifiques à se pencher depuis quelques années sur l'utilisation des plantes médicinales. En effet, pour l'OMS, compte tenu des difficultés liées aux traitements des maladies dans les services médicaux modernes, 80 % de la population mondiale à recours aux plantes pour résoudre divers soucis de santé au quotidien [12]**.** A l'instar des traitements antipaludéens naturelles, un bon nombre de plantes ont signalées un bon potentiel dans le traitement des morsures de serpent**.** Au vu de tout ce qui précède, une attention sérieuse conduisant à une étude systématique des remèdes à base de plantes pour les morsures de serpent fait objet d'étude dans plusieurs pays.

La présente étude s'inscrit dans ce même objectif. Elle vise à apporter une contribution à la lutte contre ce problème de santé publique. Cependant, très peu d'études sur les plantes antivenimeuses ont été réalisées de façon scientifique en Côte d'Ivoire. C'est dans cette optique, que les feuilles de *A. Senegalensis* utilisées traditionnellement pour traiter les envenimations provoquées par les morsures de *Bitis rhinoceros* font l'objet de cette étude. L'objectif général du présent travail est de rechercher l'effet antihémorragique *in vivo* de l'extrait éthanolique de *Annona senegalensis* en cas d'envenimation par de *Bitis rhinocéros.*

Il s'agira spécifiquement de :

- Etudier la toxicité de l'extrait et du venin de *Bitis rhinoceros* sur des souris ;
- Evaluer l'effet de l'extrait hydro-éthanolique de *A. senegalensis* sur l'activité hémorragique du venin de *Bitis rhinoceros in vivo.*

2-Matériel et méthodes

2-1-Matériel

Le matériel utilisé dans cette étude est constitué:

- des feuilles d'*A. senegalensis,* qui ont été recoltées dans la région de Yamoussoukro, au centre de la Côte d'Ivoire. Ces feuilles ont été séchées à l'abri du soleil pendant deux semaines puis pulvérisées dans un broyeur électrique. Les poudres issues du tamisage à l'aide d'un tamis de 0,40 µm de diamètre sont conditionnées dans des sachets en polyéthylène puis conservées à 4°C jusqu'à leur utilisation ultérieure.
- de venin du serpent *B. arietans* (Viperidea) fourni par l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire ;
- de model animal constitué de souris Albinos de souche Swiss pesant entre 25 - 30 g des deux sexes ;
-d'un certain nombre de solvants : l'éthanol, le méthanol, l'acétate d'éthyle, l'hexane, le dichlorométhane.

2-2- METHODES

2-2-1-Préparation de l'extrait éthanolique 70%

L'extraction a été réalisée selon la méthode de macération. En effet, 100 grammes de poudre végétale ont été dissout dans un mélange de 1000 mL de solvant constitué de 700 mL d'éthanol 96º et 300 mL d'eau distillée, puis homogénéisés dans un Blender à la température ambiante (25-30ºC). L'homogénat obtenu a été d'abord essoré dans un carré de tissu blanc. Ensuite, doublement filtré sur du coton hydrophile et une fois sur du papier whatman 3 mm. Le filtrat obtenu a été évaporé à l'étuve à 50 °C pendant 48h. On obtient ainsi l'extrait brut hydro-éthanolique 70%. La masse d'extrait obtenu a été stockée dans des bouteilles stériles, propres, secs puis conservées à 4 ºC pour une utilisation ultérieure.

2-2-2-Etude de la toxicite aigüe de l'extrait hydro-ethanolique de A. Senegalensis *et du venin de* Bitis rhinoceros

La toxicité aiguë a été réalisée sur des souris (mâle et femelle) âgées de 55 à 65 jours, de poids compris entre 20 et 30 g. L'étude de la toxicité aiguë a été réalisée selon la ligne directrice modifiées de l'**OCDE 423** et la méthode de [13].

-Toxicité aiguë de l'extrait hydro-éthanolique par voie orale chez les souris

La toxicité aiguë par gavage a été réalisée en administrant par voie orale à l'aide d'une sonde intragastrique sur 15 souris des deux sexes réparties en trois lots de cinq animaux chacun des doses de 2000 et 5000 mg/kg de PC de l'extrait hydro-éthanolique de *Annona senegalensis*. [14].

-Toxicité du venin par injection intrapéritonéale chez les souris

La toxicité du venin a été réalisée par injection intrapéritonéale des doses variant de 50 à 0,05 mg/kg de PC de venin sur un nombre total de 25 souris (les deux sexes) selon la méthode utilisée par [14]. Une courbe a été réalisée par la suite pour la détermination de la DL_{50} selon la méthode de [15]**.**

2-2-3-Evaluation de l'activité anti hémorragique

Un total de 45 souris a été utilisé, soit neuf (9) lots de cinq (5) souris. Huit (8) lots de cinq souris ont reçu par injection intrapéritonéal (I.P), la DL_{50} de venin auparavant dissout dans un volume d'eau physiologique à 0,9% variable selon la masse de la souris.

Six (6) lots sur les huit ont été traités à des doses croissantes de l'extrait de *A. Senegalensis*. Trois lots pour chaque type de traitement (préventif ou curatif).

Les deux autres lots (un témoin curatif et un préventif) n'ont pas reçu l'extrait mais du venin. Cependant, le dernier lot (9) n'a reçu ni de l'extrait, ni du venin mais de l'eau physiologique.

2-2-4-Analyses statistiques

Les analyses statistiques des résultats expérimentaux ont été réalisées en utilisant le logiciel Graph Pad Prism 8.4.3 (Microsoft, USA). Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne ± erreur standard. Les données ont été évaluées par la méthode d'analyse d'ANOVA one-way suivie du test de comparaison multiple de Tukey au seuil de 5% pour apprécier la signification des différences observées. Si $P<0,05$ la différence entre les valeurs est considérée comme significative. En outre, les représentations graphiques ont été effectuées grâce au même logiciel.

3- RESULTATS

3-1-SEUIL DE TOXICITE AIGUË

-Toxicité de l'extrait hydro-éthanolique de *A. senegalensis*

L'administration orale de l'extrait de feuilles de *A. senegalensis,* aux doses de 2000 mg/Kg et 5000 mg/kg deP C. aux souris n'a eu aucun effet sur le comportement des animaux. La dose létale de l'extrait hydro-éthanolique est supérieure à 5000 mg/kg ($DL_{50} > 5\ 000$ mg/kg).

-Toxicité du venin de *Bitis rhinoceros*

Le test de toxicité du venin a permis d'obtenir les résultats qui révèlent que pour les doses de venins allant de 0 à 0,5 mg/kg de P C, aucune hémorragie n'a été observée pendant au moins 3h. Mais 30 min après l'injection péritonéale des doses de 5 à 50 mg/kg de P C, une hémorragie s'observe au niveau du péritoine. Par ailleurs ces résultats indiquent que la dose létale 50 (DL_{50}) du venin de *Bitis rhinoceros* par injection péritonéale est de 0,59 mg/kg de PC.

3-2-EFFETS DE L'EXTRAIT SUR L'ACTIVITE DU VENIN DE BITIS RHINOCEROS

L'action de l'extrait de *Annona senegalensis* a été présentée sous deux aspects de l'activité du venin de *Bitis rhinoceros,* à savoir l'effet hémorragique et l'effet létal.

Les résultats de cette étude révèlent qu'après 30 min d'injection du venin uniquement à la dose de 0,59 mg/kg de P C, une hémorragie interne et externe s'installe alors que chez les souris qui n'ont reçu que l'extrait, aucune hémorragie n'est observée.

Lorsque l'extrait est administré pour un traitement curatif à la dose de 1000 mg/kg de P C après injection du venin aucune hémorragie n'est observée.

Les souris qui reçoivent uniquement le venin meurent après 45 min d'injection du venin. Cependant un traitement avec 1000 mg/kg de P C, les souris survivent pendant deux jours.

Concernant le traitement préventif, à la dose de 1000 mg/kg de P C, aucune hémorragie n'est observée et le temps de létalité est modifié et prolongé de 4 jours.

4-Conclusion

Ce travail a eu pour objectif, de rechercher l'effet antihémorragique *in vivo* de l'extrait éthanolique de *Annona senegalensis* dans le cas des morsures de *Bitis rhinoceros*.

En vue d'une utilisation rationnelle de cette plante qui entre dans la composition de plusieurs recettes de la pharmacopée ivoirienne, il a été procédé à une étude de la toxicité de son extrait hydro-alcoolique et ses effets pharmacologiques dans le cas des morsures de *Bitis rhinoceros*, puis une étude de toxicité du venin de *Bitis rhinoceros*.

L'étude de la toxicité de cet extrait de *Annona senegalensis* a montré qu'il est non toxique jusqu'à 5000 mg/Kg de P C, par voie orale en dose unique. Par contre, celle du venin de *Bitis rhinoceros* s'est révélé toxique pour les souris avec une DL_{50} de 0,59mg/Kg de P C par injection intrapéritonéale.

L'étude de l'effet pharmacologique effectuée chez les souris a montré que l'extrait hydroéthanolique de *Annona senegalensis* permet la survie des souris pendant quatre jours et possède des propriétés antihémorragiques en cas d'envenimation entrainée par les morsures de *Bitis rhinoceros.* Ces effets antihémorragiques sont dose-dépendants.

Ce travail pourrait être poursuivi en procédant à une étude de la toxicité et de l'activité antihémorragique par voie veineuse et intra péritonéale de *Annona senegalensis.*

5-Références bibliographiques

[1] **Organisation Mondiale de la Santé, 2017**

[2] **Chippaux J.P., 2017 -** Snakebite envenomation turns again into a neglected tropical disease! Journal Venomous and toxins of Animals Tropical, **23**(38) : 1-2.

[3] **Larréché .S., Chani . M., Ramsang .S. & Mion .G. 2013** – Critères de gravité des morsures de serpents : implications thérapeutiques. Springer-Verlag Paris.

[4] **Gutiérrez J. M., Calvete J. J., Sanz L., Pla D.& Lomonte B. 2014 -**Omics Meets Biology: Application to the Design and Preclinical Assessment of Antivenoms.mdpi*Toxins, **6**(12), 3388-3405.

[5] **Chippaux J.P. 2002.** Epidemiology of snake bites in the republic of Ivory Coast. *BullSociety And Pathology Exotic*. **95**(3) :167-71.

[6] **Kasturiratne A.W., Gunawardena N.K., Pathmeswaran A. & Premaratna R., 2008.** The global burden of snakebite: a literature analysis and modelling based on regional estimates of envenoming and deaths. *PLoS Medecine*, **5**(11).

[7] *Kouamé K. E ., N'guessan L. M ., Pete Y. D. C ., Koffi .N. , Yapo Y.P , Irié-bi G.S , Degre J. C., Ogondo B .& Brouh Y. 2013 -Envenomation by snake bite in the region of Bouaké, Ivory Coast. Review Africaine de Anesth-Réanimation et Medecine Urgence, 1(18).*

[8] **Chippaux J. P., 2003 -**Venins de serpent et envenimation, IRD, Paris, 241p.

[9] **Chippaux J.P., 2005 -**Evaluation de la situation épidémiologique et des capacités de prise encharge des envenimations ophidiennes en Afrique subsaharienne francophone,*BullSociety of Pathology*,**94**(4) : 264-268.

[10] **Dramé B., 2002** - Les accidents d'envenimations aux services des Urgences chirurgicales de l'hôpital Gabriel Touré. *FMPOS*, **121**: 110p.

[11] **Stahel, E., Wellamer, R. and Freyvogel, T.A. 1985 -**Verzidtongen Durch Einheimische (*Viper aviperaberus* and *Viper aaspirise*): A Reterospective Studies on 133 Patients. *Schweizerische medizinische Wochenschrift*, **155** : 890-896.

[12] **Calixto J.B., 2005** - Twenty five years of research on medicinal plants in Latin America, *personal review, Journal of Ethnopharmacology,***100** :131-134.

[13] **Lorke .D. 1983 -** A new approach to practical acute toxicity testing. Arhive of Toxycologie **54**(4):275-287.

[14] **Akhila J. S., Shyamjith D.& Alwar M. C. 2007-**Acute toxicity studies and determination of median lethal dose **.** *Current Science Association*,**93**(7) : 917-920.

[15]**Miller Lioyd.C. & Tainter M. L. 1944**- Estimation of the ED_{50} and Its Error by Means of Logarithmic-Probit Graph Paper.

Screening phytochimique de 4 plantes utilisées dans le traitement conjoint du diabète et de l'hypertension artérielle au Mali

*Ousmane Kéita[1], Cheickna Daou[2], Julien Coulibaly[1], Demba Dembélé[3], Mohamed Lamine Diakité[4], Moriba Doumbia[1], Mamadou Wélé[1]

[1]*Laboratoire de Biochimie Alimentaire. Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB) – Mali, P B : 423 Bamako, Mali.*
[2]*Laboratoire de Technologie Alimentaire. Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB) – Mali, P B : 423 Bamako, Mali.*
[3]*Laboratoire de Microbiologie. Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB) – Mali, P B : 423 Bamako, Mali.*
[4]*Laboratoire de Chimie Analytique. Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB) – Mali, P B : 423 Bamako, Mali.*

Résumé

Le diabète et l'hypertension artérielle constituent un réel problème de santé publique dans les pays développés et en voie de développement. Le coût élevé de la prise en charge classique des malades oriente les populations à rechercher d'autres sources de médicaments plus accessibles et moins onéreuses à savoir les plantes médicinales. Le but de cette étude est de faire un screening phytochimique de *Leptadenia hastata, Oxytenanthera obyssinica, Tamarindus indica* et *Ximenia americana* utilisées dans le traitement conjoint du diabète et de l'hypertension artérielle.

Les plantes ont été choisies à la suite d'une enquête ethnobotanique. Les différents groupes chimiques recherchés ont été mis en évidence à partir des réactions de coloration ou de précipitation. La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour mettre en évidence ou non de certains composés phénoliques.

Les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins, les stérols et triterpènes seraient présents dans ces plantes. La CCM a mis en évidence l'acide gallique dans *Laptedenia hastata* et *Tamarindus indica*, la catéchine dans *Ximenia americana* et la rutine dans *Oxytenanthera obyssinica*.

Ces plantes contiendraient les composés phénoliques, flavonoïdes et les alcaloïdes, mais ces résultats nécessitent des analyses chimiques plus approfondies.

Mots clés : Phytochimie, diabète, hypertension artérielle

Abstract

Diabetes and hypertension constitute a real public health problem in developed and developing countries. The high cost of the traditional management of the patients directs the populations to seek other more accessible and less expensive sources of drugs, namely the medicinal plants.

The aim of this study is to make a phytochemical screening of *Leptadenia hastata, Oxytenanthera obyssinica, Tamarindus indica* and *Ximenia americana* used in the joint treatment of diabetes and hypertension.

The plants were selected following an ethnobotanical survey. The different chemical groups sought were identified by means of staining or precipitation reactions. Thin layer chromatography was used to highlight or not certain phenolic compounds.

Flavonoids, alkaloids, tannins, sterols and triterpenes would be present in these plants. The TLC revealed gallic acid in *Laptedenia hastata* and *Tamarindus indica*, catechin in *Ximenia americana* and rutin in *Oxytenanthera obyssinica*.

These plants would contain phenolic compounds, flavonoids and alkaloids, but these results require further chemical analysis.

Keywords : Phytochemistry, diabetes, hypertension

1. Introduction

Le monde en développement fait face actuellement à une nouvelle menace mortelle pour la santé humaine : les maladies chroniques telles que le cancer, le diabète et les maladies cardiovasculaires prennent aujourd'hui rapidement le pas sur les infections pour devenir les plus grands tueurs dans le tiers-monde. Et parmi ces maladies le diabète et l'hypertension artérielle constituent un réel problème de santé publique dans les pays développés et en voie de développement.

Le diabète et l'**hypertension** (HTA) demeurent un problème mondial de santé publique et surtout dans les pays en voie de développement. HTA serait actuellement responsable de 7,5 millions de décès par an et on estime que 1,28 milliard de personnes dans le monde âgées de 30 à 79 ans sont atteintes

d'hypertension, et que la plupart d'entre elles vivent dans des pays à revenu faible ou intermédiaire. [1], [2]
En 2019, 463 millions d'adultes sont diabétiques soit 9,3 % de la population mondiale dans cette tranche d'âge (20-79 ans), vivant majoritairement (79,4 %) dans des pays à faible ou moyen revenu. 1/3 ont plus de 65 ans. 50 % ne sont pas diagnostiqués.[3]
Les médicaments modernes utilises dans la prise en du diabète et de l'hypertension artérielle bien qu'ils soient efficaces présentent de nombreux effets secondaires et sont souvent à l'origine d'effets indésirables graves tels que l'acidocétose diabétique et la gangrène de Fournier (infection nécrosante du périnée). Une acidocétose se manifeste par des nausées et vomissements, des douleurs abdominales, des difficultés à respirer et de la somnolence.[4]
Le coût élevé de la prise en charge classique des malades oriente les populations à rechercher d'autres sources de médicaments plus accessibles et moins onéreuses à savoir les plantes médicinales.
Le but de cette étude est de faire un screening phytochimique de *Leptadenia hastata, Oxytenanthera obyssinica, Tamarindus indica* et *Ximenia americana* utilisées dans le traitement conjoint du diabète et de l'hypertension artérielle.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Ce matériel était composé des feuilles de *Leptadenia hastata, Oxytenanthera obyssinica, Tamarindus indica* et *Ximenia americana.* Les feuilles de ces plantes ont été séchées à l'abris de la lumière et pulvérisées.

2.2. Méthodes

2.2.1. Réactions de coloration ou de précipitation

Les techniques standards des réactions de coloration ou de précipitation ont été utilisées pour la mise en évidence des groupes chimiques.
Alcaloïdes : Dans un erlenmeyer de 250 mL, 10 g de poudre végétale a été dissout dans 50 mL d'acide sulfurique à 10 % puis a été macéré pendant 24 heures. Après filtration, le volume a été complété à 50 ml avec de l'eau distillée. 1 mL de filtrat a été introduit dans deux tubes à essai : dans le premier tube 5 gouttes de réactif de Mayer a été ajouté et 5 gouttes de réactif de Dragendorff dans le second. L'apparition de précipités bleu et jaune respectivement indique la présence d'alcaloïdes
Flavonoïdes : A 5 mL de l'infusé à 5%, a été ajouté 5 mL H_2SO_4 à 10% et 5 mL NH_4OH à 50%. La coloration bleue violacée indique la présence d'anthocyanes. Un virage en coloration bleu-violacée par acidification indique la présence d'anthocyane.
Tanins : Ajouter 1 mL de perchlorure ferrique ($FeCl_3$) à 1% à 5 mL du filtrat. En présence de tanins, il se développe une coloration verdâtre ou bleu noirâtre.
Stérols et triterpènes : A 1 g de poudre végétale mélangé avec 20 mL d'éther diéthylique à été macéré pendant 24 heures puis a été filtré et complété à 20 mL. 10 mL du filtrat a été évaporé à sec puis le résidu a été dissout dans 1 mL d'anhydride acétique plus 1 mL de chloroforme. La solution est repartie entre 2 tubes à essai après ajout de 1 mL de H_2SO_4 concentré au fond du tube sans agiter. La formation d'un anneau rouge-brunâtre à la zone de contact des deux liquides et une coloration violette du surnageant révèlent la présence de stérols et triterpènes.
Caroténoïdes : 1 g de poudre végétale a été dissout dans 20 mL d'éther diéthylique et a été macéré pendant 24 heures. Après filtration, le volume est complété à 20 mL. 5 mL du filtrat a été évaporé à sec puis après on a ajouté de 2 à 3 gouttes de solution saturée de $SbCl_3$ dans le chloroforme. L'apparition d'une coloration bleue devenant rouge par la suite indique la présence de caroténoïdes
Composés réducteurs : 5 mL du décocté aqueux à 10% dans une capsule a été évaporé à sec au bain marie puis a été ajouté au résidu 1 mL de réactif de Fehling. L'obtention d'un précipité rouge-brique indique la présence de composés réducteurs.
Anthocyanes : 2,5 mL du décocté aqueux sont ajoutés à 1 mL de HCl à 20%, une coloration rose- rouge s'accentue ; puis l'ajout de 5 mL de NH_4OH fait virer la solution au bleu violacé.
Leuco anthocyanes : 5 mL de décocté est mélangé à 4 mL d'alcool chlorhydrique (Éthanol/ HCl pur 3/1 v/v). Après chauffage au bain-marie à 50 °C pendant quelques minutes, l'apparition d'une couleur rouge cerise.

2.2.2. Préparation des extraits

La décoction à 10% a été réalisée avec les poudres des plantes sélectionnées. Après refroidissement, le mélange est filtré sur papiers Whathman n°1 et le filtrat est lyophilisé.

2.2.3. Analyse des extraits et standards par chromatographie sur couche mince

1µl de chaque standard de tanins et chaque extrait à analyser sont déposés à l'aide de la microséringue sur la ligne de base située à 2 cm au bord inférieur de la plaque de dimension 20 x 20 cm et placés dans une cuve chromatographique contenant l'éluant (méthanol-Eau :20 :80). Après migration, la plaque est retirée de la cuve ensuite séchée puis observée à 254 nm et à 366 nm.

3. Résultat et discussion

3.1. Résultats

3.1.1. Réactions de caractérisation

Les résultats des réactions de caractérisation ont été répertoriés dans le tableau I, II, III et IV.
Les résultats ont été interprétés selon la légende suivante :
+ + + : Très abondant ; + + : Abondant ; + : Traces ; - : Absent

Tableau I : Phytochimie qualitative des feuilles de *Leptadenia hastata*

Groupes chimiques	Résultats
Caroténoïdes	+
Flavonoïdes	+ + +
Alcaloïdes	+
Tanins	+ +
Composés réducteurs	-
Stérols et tri terpènes	+ +
Anthocyanes	-
Leuco anthocyanes	-

Nous constatons une forte présence de flavonoïdes de l'extrait aqueux de *L. hastata* et d'autres éléments phytochimique comme les tanins caroténoïdes, les alcaloïdes stérols et les triterpènes.

Tableau II : Phytochimie qualitative des feuilles de *Oxytenanthera obyssinica*

Groupes chimiques	Résultats
Caroténoïdes	-
Flavonoïdes	+ + +
Alcaloïdes	+
Tanins	+ + +
Composés réducteurs	+ +
Stérols et tri terpènes	+
Anthocyanes	-
Leuco anthocyanes	-

Le screening phytochimique révèle la présence de nombreux métabolites chez *O. obyssinica* entre autres les flavonoïdes et les tanins avec des fortes positivité.

Tableau III : Phytochimie qualitative des feuilles de *Tamarindus indica*

Groupes chimiques	Résultats
Caroténoïdes	+
Flavonoïdes	+ +
Alcaloïdes	+
Tanins	+ +
Composés réducteurs	-
Stérols et tri terpènes	+
Anthocyanes	+
Leuco anthocyanes	+

Le test phytochimique nous montre que *tamarindus indica* est riche en flavonoïdes et tanin plus d'autres éléments comme les caroténoïdes, les alcaloïdes, les stérols, tripterpènes, anthocyanes et leuco anthocyanes.

Tableau IV : Phytochimie qualitative des écorces de *Ximenia americana*

Groupes chimiques	**Résultats**
Caroténoides	+
Flavonoides	+ +
Alcaloides	+ +
Tanins	+ + +
Composés réducteurs	+
Stérols et triterpènes	+ + +
Anthocyanes	-
Leucoanthocyanes	-

Comme les précédente plantes *Ximenia americana* nous montre une forte positivité en flavonoïdes et tanin plus la présence d'autres métabolites secondaires.

3.1.2.CCM des extraits et des standards

Les résultats de la CCM sont reportés dans la figure 1.

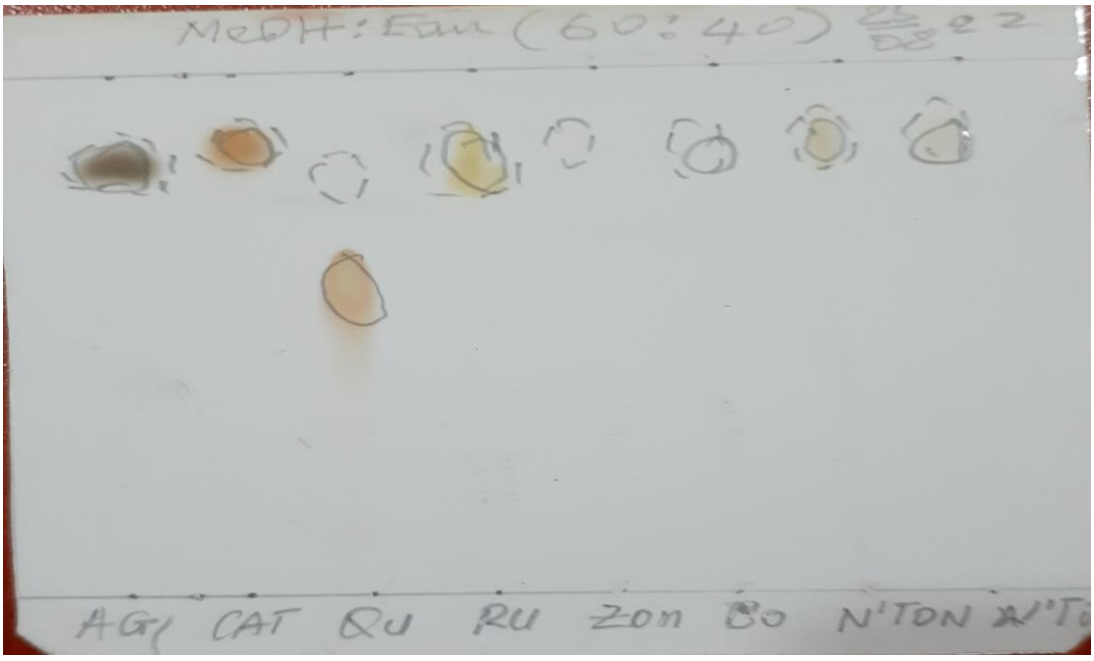


Figure 1: Plaque chromatographique des extraits et des standards après révélation

On constate que l'acide gallique se trouverait dans *Laptedenia hastata (ZON)* et *Tamarindus indica (N'TO),* la catéchine dans *Ximenia americana (N'TON)* et la rutine *Oxytenanthera obyssinica (BO).*

3.2. Discussion

A la suite des investigations phytochimiques au total huit (8) groupes chimiques ont été caractérisées dont les alcaloïdes, les anthocyanes, les caroténoïdes, les composes réducteurs, les flavonoïdes, les leucoanthocyanes, les tanins, les stérols et les triterpènes. Nous remarquons une grande richesse de plantes étudiées en métabolites secondaire soit au moins cinq groupes chimiques caractérisés sur huit dans chaque plante. Les extrait de *Tamarindus indica* et *Ximenia americana* en contiendraient les plus soit respectivement 7 et 6. Ces résultats sont différents des études menées par Togola et *al* en 2020,

ont mis en évidence la présence des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, les coumarines et les saponosides dans les racines de *Tamarindus indica* et de *Ximenia americana* [5]
Le criblage phytochimique de la feuille de *Leptadenia hastata* réalisé par Bello et *al* en 2011 a révélé la présence de glycosides phénoliques, de tanins, de flavonoïdes, de proanthocyanidines, d'alcaloïdes et de saponines [6]. Ce résultat diffère du notre de quelques groupes chimiques.
En outre de ces vertus médicinales *Oxytenanthera abyssinica* est beaucoup plus sollicite dans d'autres domaines comme nutritionnel et environnemental.[7]
L'analyse chromatographique sur couche mince des extraits a révélé la présence de certains tanins à savoir l'acide gallique dans *Laptedenia hastata* et *Tamarindus indica,* la catéchine dans *Ximenia americana*. Ce résultat a été confirmé par les réactions de caractérisation.

4. Conclusion

A la suite des investigations phytochimique, nombreux métabolites secondaires ont été mis en évidence dans ces plantes utilisées dans le traitement conjoint du diabète et de l'hypertension artérielle mais, ces résultats nécessitent des analyses chimiques plus approfondies.

5. Références bibliographiques

[1] "Hypertension." https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/hypertension (accessed Jul. 20, 2023).
[2] "Rapport annuel des Statistiques sanitaires mondiales." https://www.who.int/fr/data/gho/publications/world-health-statistics (accessed Jul. 20, 2023).
[3] C. Jaffiol, "Le diabète en 2021: progrès et paradoxes," *Bull. Acad. Sc. Lett. Montp,* p. vol 52, 1-14, 2021.
[4] A. Original, "Effets indesirables des antihypertenseurs : à propos de 38 cas side effects of antihypertensive drugs : about 38 cases INTRODUCTION," pp. 22–32, 2014.
[5] I. Togola, J. Dembélé, C. Daou, N. Diarra, M. A. Konaré, and R. Sanogo, "Evaluation of the Antioxidant Activity of Some Plants Used in the Management of Erectile Dysfunction by the BWA Community in Mali," *J. Drug Deliv. Ther.*, vol. 10, no. 6, pp. 57–61, Nov. 2020, doi: 10.22270/JDDT.V10I6.4559.
[6] A. Bello, a a Aliero, Y. Saidu, S. Muhammad, U. Musa, and P. M. B. Katsina, "Phytochemical Screening , Polyphenolic Content and Alpha-Glucosidase Inhibitory Potential of Leptadenia hastata (Pers .) Decne Bello et al . : Phytochemical Screening , Polyphenolic Content And Alpha-Glucosidase ……," *Natl. Acedmy Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 181–186, 2011.
[7] P. Sasu, V. Attoh-Kotoku, D. E. Akorli, B. Adjei-Mensah, R. A. Tankouano, and M. Kwaku, "Nutritional evaluation of the leaves of Oxytenanthera abyssinica, Bambusa balcooa, Moringa oleifera, Terminalia catappa, Blighia sapida, and Mangifera indica as non-conventional green roughages for ruminants," *J. Agric. Food Res.*, vol. 11, no. May 2022, p. 100466, 2023, doi: 10.1016/j.jafr.2022.100466.

Contribution au contrôle de qualité des sirops de prométhazine par méthodes analytiques.

KONE[1] Binéfou[1*], CISSE Mody[2,3], DEMBELE Ousmane[2,3],TRAORE Boubacar[1] SOUMARE Rokia [1] , COULIBALY Demba[4] , COULIBALY Bengaly[2], KOUAMRE Benoit Yanranga[1,3]

[1]*Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206*
[2]*Laboratoire National de la santé de Bamako*
[3]*Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.*
[4] *Faculté de Sciences et Techniques, de l'Université des Sciences, Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206*
*Courriel de l'auteur de correspondance : binefkone@gmail.com

Résumé :
La prométhazine est un antihistaminique de première génération utilisé pour gérer et traiter les affections allergiques, les nausées et les vomissements, le mal des transports et la sédation. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé en 2018 que 10% du marché mondial des médicaments est contrefait. L'objectif de l'étude était de déterminer la qualité physico-chimique des sirops de prométhazine prélevés à la pharmacie populaire du Mali. L'échantillonnage était constitué de 11 lots de flacons de prométhazines. Les paramètres physicochimiques ont été déterminés selon les méthodes décrites dans la pharmacopée américaine USP et la monographie Clarke's. La présence du principe actif dans les échantillons a été identifiée par CCM et par CLHP. Le temps de rétention en CLHP était compris entre 9,166 min et 9,468 min. En CCM, le pourcentage du Rapport frontal (Rf) compris entre 0 et 3,19 % des lots était compris dans l'intervalle édicté la pharmacopée (0 et 5 %). Le volume moyen varie de 100 mL à 100,2 mL. Les échantillons analysés étaient tous dans les normes selon la pharmacopé USP ou clark's utilisée. Cette étude doit s'entendre à l'intérieur du pays et d'autres analyses doivent être effectuées sur la prométhazine.
Mots Clés : Prométhazine, chromatographie, contrôle

Abstract :
The promethazine is a first generation antihistamine used to manage and treat and treat allergic conditions, nausea and vomiting, motion sickness and sedation and sedation. The World Health Organisation (WHO) estimated in 2018 that 10% of the global drug market is counterfeit. The objective of the study was to determine the physico-chemical quality of promethazine syrups collected from the
pharmacy in Mali. The sample consisted of 11 batches of promethazine vials. The physicochemical parameters parameters were determined according to the methods described in the US Pharmacopoeia USP and Clarke's monograph. The presence of the active ingredient in the samples was identified by TLC and HPLC. The retention time The retention time in HPLC was between 9.166 min and 9.468 min. In TLC, the the percentage of the Frontal Ratio (FR) between 0 and 3.19% of the batches was within the within the pharmacopoeial range (0 and 5%). The average volume ranged from 100 mL to 100.2 mL. The samples analysed were all within the standards according to the USP or Clark's pharmacopeia used. This study must be This study should be understood within the country and further analyses should be performed on promethazine.
Keywords: Promethazine, chromatography, control

INTRODUCTION :

La prométhazine est un antihistaminique de première génération utilisée pour gérer et traiter les affections allergiques, les nausées et les vomissements, le mal des transports et la sédation. C'est un dérivé de la phénothiazine au propriété antihistaminiques [19].

Ce médicament a été sujet de plusieurs études et analyses dans le monde en général et au Mali en particulier, afin de pouvoir identifier, comprendre et interpréter ses mécanismes d'actions. En 1985, l'Académie américaine de dentisterie pédiatrique a effectué une étude pour comparer l'efficacité de l'hydrate de chloral avec et sans prométhazine lorsque de jeunes enfants étaient sous sédation pour un traitement dentaire (2).

Et en 2015, une étude a été effectuée dans le registre des essais du groupe Cochrane sur la schizophrénie, pour examiner si l'halopéridol associé à la prométhazine est un traitement efficace de l'agressivité induite par la psychose (3).

Au Mali, plusieurs études ont été également effectuées sur la prométhazine et son utilisation dans la société, notamment :

- L'étude comparative de la production de l'Usine Malienne des Produits Pharmaceutiques (UMPP) avec les importations des médicaments génériques : aspirine et prométhazine (Abdoulaye Alou ONGOIBA) en 2014 (4).
- En 2020, une étude sur les médicaments détournés de leurs usages thérapeutiques dans le District de Bamako a été effectuée. Au cours de cette étude plusieurs aspects concernant le détournement des médicaments ont été ressortis, notamment ces informations :

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé en 2018 que 10% du marché mondial des médicaments sont contrefaits. Cette pratique volontaire est généralement faite dans un but de dopage ou récréatif, qui devient un fléau émergent dans tous les continents du monde.
En 2010, selon une étude comparative en France, 18% de la population française déclare avoir détourné au moins un médicament psychotrope pour d'autres fins et 41% de la population en 2011 (5).
À Bamako, 20% de la Prométhazine ont été détournés de son usage dans les officines selon les clients, 16% selon les médecins et les infirmiers, 13% selon les sages-femmes dans les cabinets pour sages-femmes et le détournement de son usage selon sa classe thérapeutique est de 24% (5).

- Selon un article publié en 2020, au moins 64% des Bamakois pratiquent l'automédication, un phénomène qui prend de l'ampleur au Mali et cela malgré les nombreuses campagnes de sensibilisation du ministère malien de la Santé et le combat sans relâche de l'Ordre des pharmaciens du Mali (6). Mais triste est de savoir que la jeunesse malienne achète sa drogue à la pharmacie (7).

Une pratique née aux Etats-Unis dans les années 90 et arrivée en France en 2013, le "purple drank" un cocktail loin d'être comme les autres. Il est obtenu en mélangeant le sirop antitussif et les médicaments contre les allergies, il rencontre un franc succès auprès des adolescents (8).
Au Mali, ce phénomène concerne d'autres médicaments comme Benzodiazépines, Trinitrine, Testostérone, Dapsone, Rétinol et pour plus de sensation, les jeunes l'associent avec d'autres médicaments comme la **Prométhazine sirop** plus Euphon, le Néocodion ou l'Efferalgan codéine (7).
C'est pour ces raisons que cette étude a été initiée pour contribuer à l'analyse physico-chimique de cette molécule (la prométhazine) par méthodes chromatographiques dont les objectifs ci-dessous sont consignés.

Méthodes d'analyses :

Identification organoleptique :

Nous avons recensé certaines informations qui doivent être mentionnées sur les flacons :

- ✓ Le dosage : 1mg/mL ;
- ✓ Les dates de péremption et de fabrication ;
- ✓ La couleur du Sirop ;
- ✓ Le nom du fabricant : kwality pharmaceuticals Ltd. (Nadkalan, MojithaRoad, Amritsar) ;
- ✓ Les numéros de lots.

Le volume moyen :

Dans une éprouvette graduée de 250 mL, renversé le contenu d'un flacon de prométhazine sirop 100 mL et mentionné le volume obtenu sur l'éprouvette en suite remié le sirop dans le flacon et procédé de la même manière pour chaque flacon.
Pour avoir le volume moyen (Vm), la somme des volumes des flacons du même lot a été faite et divisée par le nombre de flacon transvasé comme indique la formule ci-dessous.

$$Vm = \frac{la\ somme\ des\ volumes\ obtenus}{le\ nombre\ de\ flacons}$$

NB : à chaque flacon l'éprouvette est nettoyé et sécher dans l'étuve avant réutilisation.



Figure 1: Détermination du Vm

Chromatographie sur Couche Mince

L'analyse a été réalisée comme suit :

- **Préparation de la phase mobile** :

La phase mobile est : (25 mL de méthanol / 0,375 mL d'ammoniaque concentré 28-30%).

- **Préparation de l'échantillon** :

Dans une fiole de 10 mL, introduire 1 mL de l'échantillon de la prométhazine et compléter avec de l'éthanol 96% jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation du standard** :

10,001mg du standard ont été exactement pesés et introduits dans une fiole de 100 mL ensuite complété avec de l'éthanol 96% jusqu'au trait de jauge.

Tracer la plaque (voir figure 2), effectuer le spotage de l'échantillon et du standard de la prométhazine. Ensuite, la plaque est placée dans la cuve chromatographique contenant la phase mobile pour l'élution. La cuve contient un papier filtre (pour éviter l'effet de la lumière). L'image de la plaque chromatographique est représentée ci-dessous.

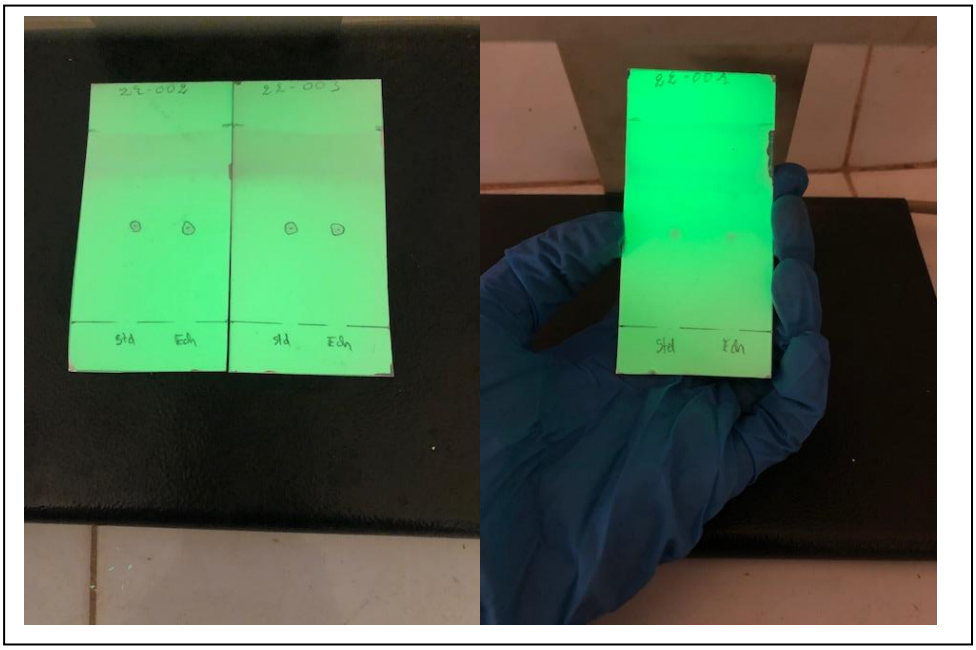


Figure 2: Quelques plaques chromatographiques

La chromatographie Liquide haute performance :

Les caractéristiques de notre analyse à la CLHP :

- ✓ Méthode utilisée : USP NF 2022
- ✓ Appareil utilisé : CLHP 1E-18-430
- ✓ Colonne : L1 ; 4,6mm × 15cm ; 5µm
- ✓ Température de la colonne : 30˚C
- ✓ Longueur d'onde ʎ = 254 nm
- ✓ Température du compartiment injecteur : 4˚C
- ✓ Débit : 1,4 ml/min
- ✓ Volume d'injection : 15µL

- **Les phases mobiles** :

Préparation de la solution tampon d'acétate d'ammonium : C'est une solution dont la composition est telle que son pH varie peu, soit par addition de petites quantités d'acide ou de base, soit par dilution.
On pèse exactement 5,5505g d'acétate d'ammonium et dilués dans 1500 mL d'eau ultra pur.

- ✓ Préparation de la solution A : Acétonitrile/ Tampon (450mL / 1050mL) ;
- ✓ Préparation de la solution B : Acétonitrile.

NB : La pompe était en mode gradient (la composition de la phase mobile change au cours de l'analyse comme indiqué dans le tableau I).

Tableau XXIX: Variation de gradient d'éluant de la phase mobile en fonction du temps

Time (min)	Solution A (%)	Solution B (%)
0	100	0
10	60	40
18	60	40
18.1	100	0
25	100	0

- **Préparation de diluant 0,1% de triéthylamine** :

Prélever 0,5 mL de triéthylamine, introduire dans une fiole de 500 mL et compléter avec de méthanol.

- **Préparation du standard** :

20,0052 mg de prométhazine standard RS ont été exactement pesés et introduits dans une fiole de 20 mL et complétés avec le diluant. Dans cette solution, 0,5 mL a été pipetté et introduit dans une fiole de 10 mL ensuite complété avec le diluant préalablement préparé pour avoir une concentration de 0,05 mg/mL.

- **Préparation de l'échantillon :**

0,5 mL de l'échantillon a été pipeté qui correspond à 0,5 mg de prométhazine, puis l'introduit dans une fiole de 10 mL et complété avec le diluant pour avoir une concentration de 0,05 mg/mL. Cette solution est filtrée à l'aide d'un filtre 0,45µm avant l'analyse.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

La méthodologie appliquée a permis d'aboutir à des résultats suivants :

Examen visuel :

Les résultats de l'examen visuel des emballages sont enregistrés dans le Tableau II

Tableau II: Résultats de l'examen visuel des échantillons.

Échantillon	Prométhazine Sirop
Couleur	**Tartrazine**
Goût	**Sucrée avec un arrière-goût amer**
Nom du fabriquant, le numéro de lot, la date de fabrication et d'expiration	**Oui**
Dosage du principe actif	**Oui**
Conditionnement primaire	**Oui**
Intégrité	**Conforme**

L'examen visuel n'a montré aucun cas de non-conformité, car toutes les informations sur les caractéristiques organoleptiques étaient mentionnées.

Le volume moyen :

Les résultats des volumes moyens sont consignés dans tableau III.

Tableau III: Répartition des lots de prométhazine selon leur Vm

N° de lot	Vm en mL
22-0075	100,2
22-0070	100,2
22-0073	100
22-0071	100
22-0079	100,1
22-0072	100,1
22-0074	100,1
22-0078	100
22-0080	100,2
22-0076	100
22-0077	100,1
Norme USP	**95 – 110% ou 95 – 110mL**

Selon le chapitre général USP NF 2022, l'intervalle de conformité du volume moyen est de 95% à 110%. A partir du calcul de la règle de trois ci-dessous, nous avons eu un intervalle de 95 mL à 110 mL, alors nous pouvons conclure que tous les lots étaient conformes.

Exemple : 100% ⟶ 100 mL

95% ⟶ X mL

$X_1 = \frac{95\% \times 100mL}{100\%} = 95\ mL$

X_1 : représente le volume minimal acceptable selon USP.

100% ⟶ 100 mL

110% ⟶ X mL

$X_2 = \frac{110\% \times 100mL}{100\%} = 110\ mL$

X_2 : représente le volume maximal d' acceptable selon USP.

Analyse chromatographique CCM

Les résultats des échantillons analysés par la CCM sont donnés dans le tableau IV.

Tableau IXXX: Répartition des lots de prométhazine selon leur Rf%

N° de lot	Distance du standard en cm	Distance de l'échantillon en cm	Distance parcourue par L'éluant (D) en cm	%Rf ≤ 5
22-0075	3	3	6,75	**0%**
22-0070	3,2	3,1	6,90	**3,19%**
22-0073	3,1	3,05	6,7	**1,51%**
22-0071	2,75	2,75	6,2	**0%**
22-0079	2,8	2,8	6	**0%**
22-0072	2,3	2,3	6,05	**0%**
22-0074	2,4	2,35	6,2	**2,06%**
22-0078	2,5	2,5	6	**0%**
22-0080	3,1	3,1	6,2	**0%**
22-0076	3,2	3,2	6,80	**0%**
22-0077	**2,2**	**2,2**	**6**	**0%**

Apres analyse, tous les résultats sont inférieurs à 5%, alors ces échantillons sont conformes selon USP. Ces résultats montrent que le Rf% minimal est 0% et le maximum est de 3,19%. Les échantillons répondent tous favorablement à la norme de conformité (Rf % ≤ 5%) de la pharmacopée américaine.

Chromatographie Liquide à haute Performance

Le tableau V illustre les résultats du test CLHP.

Tableau XXXI: Répartition des lots de prométhazine selon leur TR et Dosage

N° de lot	Concentration en mg/mL	Concentration en %	Temps de rétention TR (min)	
			TR du standard	**TR de l'échantillon**
22-0078	0,95794542	95,794542	9,080	9,415
22-0070	0,96752663	96,752663	9,080	9,439
22-0071	0,98656269	98,656269	9,080	9,445
22-0072	0,94834473	94,834473	9,080	9,468
22-0073	0,92732815	92,732815	9,080	9,461
22-0074	1,02577780	102,577780	9,080	9,166
22-0075	1,09782009	109,782009	9,080	9,458
22-0076	1,00034460	100,034460	9,080	9,456
22-0077	0,93266194	93,266194	9,080	9,459
22-0079	0,95051464	95,051464	9,080	9,458
22-0080	0,98364730	98,364730	9,080	9,428
Norme USP	**0,90 – 1,10mg/mL**	**90 – 110%**		

La pharmacopée américaine exige que la quantité du principe actif de la prométhazine soit dans l'intervalle de 90% à 110%.

Exemple : 100% ⟶ 1 mg / mL

90% ⟶ X mg / mL

$X_1 = \frac{90\% \times 1mg/mL}{100\%} = 0{,}90\ mg/mL$

X_1 : représente le dosage minimal acceptable selon USP.

100% ⟶ 1 mg / mL

110% ⟶ X mg / mL

$X_2 = \frac{110\% \times 1mg/mL}{100\%} = 1.10\ mg/mL$

X_2 : représente le dosage maximal acceptable selon USP.

A partir du calcul de la règle de trois ci-dessus, sa teneur en principe actif (en mg /mL) selon USP le dosage est comprise entre : [0,90 mg/mL ; 1,10 mg/mL].

Parmi les 11 lots analysés, aucun cas de surdose ni de sous-dose n'a été observé, alors tous les lots sont conformes à la norme USP.

Conclusion :

Au cours de cette étude, plusieurs aspects (positif et négatif) ont été ressorties sur les les échantillons de prométhazine tels que : son utilisation hors usages thérapeutiques, ses bienfaits et toxicité etc.

L'analyse physico-chimique de la molécule (prométhazine) effectuée a permis de : déterminer la teneur en PA par des méthodes chromatographiques, s'assurer de la conformité de l'intégrité des emballages par analyse organoleptique. Ces différentes analyses n'ont révélé aucun cas de non-conformité des échantillons selon la pharmacopée américaine.

Le contrôle de la molécule doit s'étendre dans toutes les localités du pays et des analyses plus poussées doivent être effectuée sur la prométhazine.

Références

1. National Library of Medecine. [En ligne] [Citation : 10 juillet 2022.]

2. *Comparison of chloral hydrate with and without promethazine in the sedation of young children.* s.l. : The American Academy ofPediatric Dentistry, 1985.

3. Cochrane Library. [En ligne] 25 Novembre 2016. [Citation : 13 Juin 2022.]

4. **ANGOIBA, Abdoulaye Alou.** *ETUDE COMPARATIVE DE LA PRODUCTION DE L'UMPP AVEC LES IMPORTATIONS DES MEDICAMENTS GENERIQUES.* 2014.

5. **KONATE, Youssouf.** *ETUDE DES MEDICAMENTS DETOURNES DE LEURS USAGES THERAPEUTIQUES DANS LE DISTRICT DE BAMAKO.* 2020.

6. *Mali : Consommation abusive de médicaments : L'automédication concerne au moins 64% des Bamakois.* **Fiable, maliactu.net 100%.** Bamako : s.n., 25 Avril 2020.

7. *Mali : Bien que traquée: La jeunesse malienne achète sa drogue à la pharmacie.* **Fiable, maliactu.net 100%.** Bamako : s.n., 05 juillet 2017.

Composition chimique et activité insecticide d'huile essentielle d'*Eucalyptus citriodora* Hook contre les moustiques adultes *Aedes aegypti,* vecteur de la dengue

Mouinatou Yeroukiriki[1*], Kafui Kpegba[1], Koffi M. Ahadji-Dabla[2], Catherine Malhiac[3], Ata Martin Lawson[3], Kodjo Selom Evenamede[1], Oudjaniyobi Simalou[1]

[1]Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles (Lab COSNat), Faculté des Sciences, Université de Lomé, 01 BP 1515 Lomé 01, Lomé, Togo.
[2]Laboratoire d'Ecologie et d'Ecotoxicologie (LaEE), Faculté des Sciences,Université de Lomé,01 BP 1515 Lomé 01, Lomé, Togo
[3]Université Le Havre Normandie, URCOM, EA 3221, FR CNRS 3038, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123, 76063 Le Havre cedex, France.

Résumé
Aedes aegypti est connu comme un vecteur d'arbovirus responsable de la dengue et de la fièvre jaune surtout en Amérique centrale, du sud-est et en Afrique de l'Ouest. Malheureusement, les pays dans lesquels sévissent *Aedes aegypti* sont de plus en plus confrontés aux problèmes de résistance lors des traitements des maladies associées à ce vecteur. Afin de palier à ce problème de santé publique, les feuilles *d'Eucalyptus citriodora* Hook ont été sélectionnées dans cette étude. Par la suite, la caractérisation chimique de l'huile essentielle (HE) obtenue par entrainement à la vapeur a été réalisée par GC/FID et GC/MS. Enfin, des tests biologiques ont été réalisés sur l'HE afin d'évaluer son effet insecticide potentiel. L'analyse chromatographique effectuée, a révélé 18 composés principaux dont les majoritaires sont le citronellal (63,3%) et le citronellol (24,4 %). L'HE testée a présenté un effet insecticide très encourageant. Ces résultats, obtenus pour la première fois au Togo, pourraient être une alternative potentielle pour la lutte antivectorielle.
Mots clés : Huile essentielle, *Eucalyptus citriodora*, composition chimique, activités insecticides

Chemical composition and insecticidal activity of *Eucalyptus citriodora* Hook essential oil against adult *Aedes aegypti* mosquitoes, vector of dengue

Abstract
Aedes aegypti is a known vector of arboviruses responsible for dengue and yellow fever, particularly in Central and South-East America and West Africa. Unfortunately, in countries where *Aedes aegypti* is one of the major issues for human health, problems of resistance to treatments are growing continuously. To remedy this situation, *Eucalyptus citriodora* Hook leaves were selected in this study for chemical characterization by GC/FID and GC/MS of the essential oil (EO) obtained by steam distillation. Subsequent evaluation of the insecticidal effect of *Eucalyptus citriodora* EO was also envisioned. Chromatographic analysis revealed 18 compounds, with the main ones being citronellal (63.3%) and citronellol (24.4%). The biological test of the EO has revealed an interesting insecticidal activity. These results, obtained for the first time in Togo, could be a potential alternative for vector control.
Keywords: Essential oil, *Eucalyptus citriodora*, chemical composition, insecticidal activities

1. Introduction

Les moustiques sont des agents vecteurs généralement responsables de la transmission de maladies graves en Afrique et essentiellement au Togo, comme le paludisme, la dengue, la fièvre jaune etc… Différents insecticides chimiques de synthèse sont utilisés pour lutter, et limiter les effets de la prolifération des moustiques sur la santé humaine. Cependant, l'usage continue et répétitif de ces insecticides de synthèse, entrainent, en plus de la résistance des moustiques vis-à-vis de ceux-ci, un effet négatif sur l'environnement voire vis-à-vis de la santé humaine avec des conséquences souvent dramatiques [1]. Dans ce contexte, il revêt d'une importance capitale de trouver une alternative pour lutter contre ces vecteurs tels que *Aedes aegypti* responsable de la transmission d'arboviroses. L'une des alternatives pourrait être l'utilisation des composés d'origine végétale biodégradables non nocifs, ni toxiques pour l'Homme.

Généralement, les plantes regorgent de diverses molécules chimiques naturelles, biodégradables dont certaines possèdent des propriétés médicinales et insecticides. Les huiles essentielles (HE) sont des composés volatils et complexes extraits le plus souvent de plantes aromatiques et qui peuvent être intéressantes d'un point vue médicinal.

Aedes aegypti est un moustique connu comme vecteur d'un arbovirus responsable de la dengue mais également vecteur de la fièvre jaune dans les zones tropicales comme en Amérique centrale et du sud et en Afrique de l'Ouest [2].

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude des HE de feuilles *d'Eucalyptus citriodora* Hook, nous nous sommes intéressés à l'étude de la composition chimique de l'HE *d'Eucalyptus citriodora* en vue de déterminer l'activité insecticide sur des moustiques femelles d'*Aedes aegypti* de la souche Bora Bora. La plante sélectionnée (*E. citriodora*) est originaire de l'Amérique du Sud, des régions tropicales et tempérées de l'est de l'Australie. C'est un grand arbre qui peut atteindre entre 20 et 50 mètres de hauteur. Ses feuilles sont légèrement plus larges que les feuilles d'*Eucalyptus globulus* et *E. radiata* qui sont deux espèces voisines. Une des caractéristiques odorantes de cette plante est la forte odeur citronnée libérée, lorsque les feuilles sont froissées.

2. Matériel et méthodes

2.1. Récolte de la plante et extraction des huiles essentielles

Les feuilles d*'E. citriodora* ont été récoltées très tôt le matin à 7 h et en période de pleine floraison. Le spécimen a été déposé après identification et authentification par l'herbier national de la Faculté Des Sciences de l'Université de Lomé sous le numéro N° TG 15901. Les feuilles ont été séchées pendant quatre jours à l'abri des rayons solaires.

L'extraction des HE a été réalisée par entrainement à la vapeur d'eau à l'aide d'un dispositif de type Clevenger [3]. Trois distillations ont été effectuées sur 200 g des feuilles sèches à chaque fois pendant une durée de 4 heures. Le rendement d'extraction a été calculé par rapport au poids sec du matériel végétal avant l'extraction.

2.2. Détermination des paramètre physico-chimiques

- **Caractéristique organoleptique**

L'huile essentielle a été soumis à deux experts du panel et les descriptions visuelles et olfactives ont été reportées.

- **Caractéristique physique**

L'HE a été caractérisée par ses propriétés physiques (densité, pouvoir rotatoire, indice de réfraction) suivant la norme AFNOR**.**

2.3. Analyse de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de Masse (GC/SM)

En ce qui concerne les conditions opératoires de la GC/MS, le couplage a été effectué sur un appareil Shimadzu QP2010 SE (France), équipé d'une colonne capillaire de type HP-5MS (30 m×0,25 mm). L'épaisseur du film est de 0,25 µm. La température de la colonne est programmée de 50 °C, maintenue pendant 5 min, à 275 °C à raison d'une progression de 3 °C/min. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit fixe et constant de 1 $mL.min^{-1}$. La température d'injection est réglée à 260 °C, un microlitre de chaque échantillon d'HE est automatiquement injecté en mode split (1/50). La spectrométrie de masse en mode d'ionisation électronique (EI) est réglée à 70 eV et la température de la source d'ions est de 200 °C. L'analyse chimique est enregistrée en utilisant un mode de balayage (35-350 uma).

L'HE diluée dans l'éthanol (0.5%) a été analysée en trois exemplaires et la moyenne déterminée. L'analyse chromatographique a duré 90 minutes et l'identification des composés a été réalisée en comparant leurs spectres de masse et leurs indices de rétention avec ceux des bases de données (NIST) ainsi que ceux de la littérature (Babushok et al., 2011) [4]. Les indices de rétention ont été déterminés à partir d'une série homologue de n-alcanes (C9-C24) dans les mêmes conditions opératoires.

2.4. Analyse de la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (GC/FID)

Les HE ont été diluées dans une solution éthanolique à 1% de dihydromyrcerol pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. L'analyse est effectuée sur un chromatogramme en phase gazeuse Agilent Modèle 8860 équipé d'une colonne de type HP-5MS (30 m×0,32 mm, épaisseur de film 0,25 µm). L'hydrogène est utilisé comme gaz vecteur (1,5 $mL.min^{-1}$ d'écoulement). La programmation de la température du four est de 50 °C (maintenus pendant 5 min) à 250 °C à raison de 5 °C/min. 1µl de chaque échantillon a été injecté en mode split (1/25), la température de l'injecteur est fixée à 250 °C.

La solution éthanolique du dihydromyrcerol joue le rôle de standard interne. Chaque échantillon est injecté trois fois et la moyenne des trois est déterminée. Le temps d'analyse est fixé à 90 min.

2.5. Effet insecticide des huiles essentielles

Elevage des moustiques

L'effet insecticide des huiles essentielles a été évaluer sur le moustique femelle *Aedes aegypti* de la souche Bora Bora.

L'élevage des moustiques a été effectué dans l'insectarium du laboratoire d'Ecologie et d'Ecotoxicologie (LaEE) de l'Université de Lomé. Une mise en eau des œufs d*'Aedes aegypti* de la souche Bora Bora a été effectuée et suivie jusqu'à l'éclosion des œufs dans des bacs d'élevage (30 ×15 ×10 cm). Les larves obtenues ont été nourries aux croquettes pour chat moulues. Les nymphes ont été régulièrement triées dans des gobelets jetables contenant de l'eau et déposés dans des cages d'élevage (30 ×30 × 30 cm). Les adultes émergents sont nourris avec une solution de glucose à 10%. L'élevage est fait dans des conditions contrôlées (température (T) = 25±2ºC, humidité relative (HR)75±2%) avec une photo-périodicité de 12 h de lumière et 12 h d'obscurité.

Bio-essais de l'effet insecticide des HE

Les essais biologiques avec les HE ont été réalisés dans des bouteilles Wheaton de 250 ml conformément au protocole d'essai biologique du CDC [5]. Un lot de 15 à 20 femelles d'*Aedes aegypti* souche Bora Bora âgées de 3 à 5 jours a été exposé à l'HE d'*E. citriodora* dans des bouteilles Wheaton de 250ml. Différentes concentrations (0,0025; 0,005; 0,006; 0,007; 0,01%) ont été utilisées pour imprégner les bouteilles .

Les dilutions ont été faites dans de l'acétone. Une autre bouteille imprégnée d'acétone uniquement a servi de témoin. Tous les tests biologiques ont été réalisés dans les conditions du laboratoire à (T=26±2°C et HR = 80±5%). Les moustiques ont été exposés pendant 1 h aux différentes doses, et la lecture de la mortalité a été faite à un intervalle de 2 minutes jusqu'à ce qu'on observe 100% de mortalité. Après 1 h d'exposition, les moustiques ont été transférés dans des gobelets recouverts d'un filet moustiquaire, nourris au glucose 10% et mise en observation pendant 24 h au bout desquelles la mortalité définitive a été lue. Trois répétitions ont été effectuées pour chaque dose. Les moustiques morts et vivants ont été conservés dans des tubes Eppendorf contenant du gel de silice, étiqueté et conservé à -20°C pour des analyses ultérieures.

La formule (1) nous a servi à calculer la mortalité des moustiques. Un ajustement des mortalités a été fait à l'aide de la formule d'Abbott si la mortalité dans les bouteilles témoins est comprise entre 5 et 20% [6] (2).

Les doses létales médianes (DL_{50} et DL_{95}) qui tuent respectivement 50 et 95% des moustiques exposés à l'HE ont été calculées.

$$Taux\ de\ Mortalité = \frac{Nombre\ de\ femelles\ mortes}{Nombre\ de\ femelles\ traitées} \text{ x } 100 \quad (1)$$

$$Mortalité\ corrigée = \frac{Mortalité\ test\ (\%)\ -\ Mortalité\ témoin\ (\%)}{(100\%) - Mortalité\ témoin\ (\%)} \text{ x } 100 \quad (2)$$

Analyse des données

Le logiciel SPSS nous a permis de déterminer les moyennes des mortalités et les valeurs de la DL_{50} et DL_{95}.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Rendement

Tableau 1 : Rendement d'extraction de l'huile essentielle d'*E. citriodora* des feuilles récoltées

Espèce végétale	Rendement (%)	
	7H	
Eucalyptus citriodora	3,53	Moy= 3,47±0,07
	3,46	
	3,42	

Le rendement moyen calculé à partir de 3 extractions par entrainement à la vapeur en huile essentielle est de 3,47 % (Tableau 1). Il faut noter que le rendement d'extraction varie souvent en fonction de plusieurs paramètres comme le temps, le lieu de récolte, la partie de la plante utilisée, les conditions microclimatique et édaphiques de chaque région et la méthode d'extraction [7]. Les travaux de Singh *et*

al., (2012) et de Tolba *et al*., (2015) sur *E. citriodora* Hook, ont montré que le rendement d'extraction variait entre 2,26% et 1,2%; ce qui est inférieur au rendement moyen de 3,47% obtenue [8,9].

3.2. Caractéristiques physico-chimiques

L'analyse sensorielle a permis de décrire l'huile par sa couleur, son aspect et son odeur, afin de pouvoir l'identifier parmi de nombreuses autres huiles puis les caractéristiques physiques déterminés [10] (Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle d'*E. citriodora*

Plante	Couleur	Aspect (Liquide)	Odeur	d_{20}^{20}	α_D^{20}	n_D^{20}
E. citriodora	Transparent	Transparent	Terpénique, odeur de citron	0.87± 0.013	+1.01°± 0.00	1.45± 0.011

3.2. Variation de la composition chimique de l'huile essentielle *d'Eucalyptus citriodora*

L'analyse par chromatographique de l'HE extraite des feuilles d'*E. citriodora* récoltées à 7 h, a montré qu'elle renferme 18 constituants dont 13 composés ont été identifiés (Tableau 3). Il faut signaler que pour l'identification des composés chimiques, l'étude s'est limitée aux composés dont la teneur≥1%.

Tableau 3 : Composition chimique de l'HE d'*E. citriodora*

Composés (%)	Indice de retention (DB5)	***HE de E. citriodora***
Sabinène	973	-
β-pinene	976	0.5
β-myrcène	990	0.4
Eucalyptol	1033	0.6
Bergamal	1055	-
Linalool	1101	0,3
dl-Isopulegol	1149	4
Citronellal	**1156**	**63.3**
Citronellol	**1231**	**24.5**
Citronellic acid	1313	0.6
Neoisopulegol hydrate	1340	0.6
Citronellol acetate	1350	3.5
β- Caryophyllène	1419	1.7
Total		100

Les HE des feuilles récoltées sont constitués principalement de monoterpènes oxygénés à 97,4%, suivis des sesquiterpènes hydrocarbonés de pourcentages faibles (Figure 1). Les composés dont les pourcentages sont négligeables sont les monoterpènes hydrocarbonés et les non-terpéniques oxygénés. Dans cette huile, on note l'absence des sesquiterpènes oxygénés. Le citronellal et le citronellol ont été identifiés comme constituants majoritaires dans l'HE des feuilles d'*E. citriodora* respectivement à une proportion de 63,3 % et 24,5 % (Tableau 3). Ces deux composés à eux seuls représentent 87,8 % de l'HE de *E. citriodora* poussant les chercheurs à classer cette plante dans la catégorie appartenant au chémotype Citronellol/Citronellal. Ces résultats corroborent ceux des travaux de Bossou *et al*., (2015) et Hadjer *et al*., (2017) [11,12]. Cependant, les travaux de de Araújo-Filho, *et al.*, (2019) [13] ont montré que seul le citronellal était le composé prédominant dans l'HE d'*E. citriodora*. Les légères différences qualitatives et quantitatives peuvent s'expliquer par les facteurs comme : le temps de récolte, d'extraction et l'âge végétatif qui peuvent influencer la composition chimique de l'HE d'une plante [14]**.** L'évolution des groupes chimiques (Figure 1a) et la variation des composés majoritaires (Figure 1b) sont représentées ci-dessus.

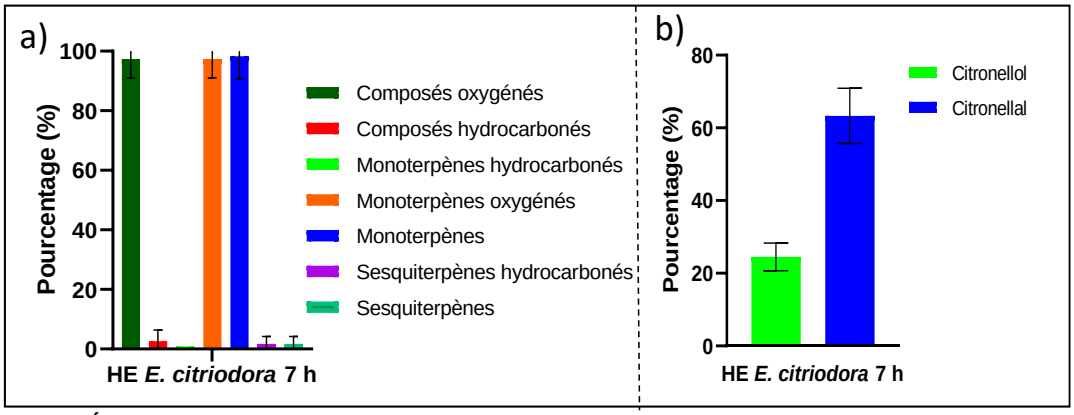


Figure 1 : Évolution des groupes chimiques (a) et variation des composés majoritaires (b) de l'HE *d'Eucalyptus citriodora* Hook.

3.3. Activité insecticide des huiles essentielles sur *Aedes aegypti*

Une mortalité totale (100%) des adultes a été observée après seulement 10 min d'exposition pour la plus faible concentration (0,0025%) de HE des feuilles récoltées. Le taux de mortalité varie de 22 à 100% pour des expositions allant de 1 à 10 min.

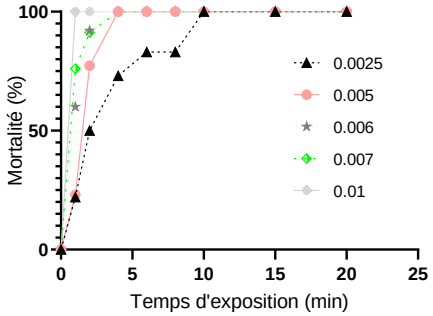


Figure 2 : Taux de mortalité d'HE *E. citriodora* extraites des feuilles collectées à 7 h sur *Aedes aegypti*

Tableau 4 : Détermination des valeurs de DL_{50} et DL_{95} (%) d'huile essentielle des feuilles d'*Eucalyptus citriodora* sur *Aedes aegypti* après 8 minutes d'exposition

Huile essentielle	**DL_{50} (95% IC)[a]**	**DL_{95} (95% IC)[a]**	**Chi^2 ($\chi 2$)**	**Ddl**
E. citriodora	0,001 (0-0,002)	0,004 (0,002-0,012)	0,46	3

DL_{50}= la dose létale qui tue 50% de la population des moustiques exposés à l'HE
DL_{95}= la dose létale qui tue 95% de la population des moustiques exposés à l'HE
(95% IC)[a] = Intervalle de confiance

Les résultats des tests insecticides réalisés sur l'HE indiquent une relation directe des pourcentages de mortalité avec la concentration en huiles essentielles (Figure 2).
L'huile essentielle d'*E. citriodora* a montré une toxicité importante vis-à-vis des moustiques adultes du genre *Aedes aegypti* (Tableau 4).
L'activité insecticide d'une huile essentielle étant liée à sa composition chimique, l'efficacité de l'HE d'*E. citriodora*, pourrait être due au taux élevé (87,8 %) du couple de composés majoritaires citronellal/citronellol présent dans celle-ci. Toutefois, l'HE étant constituée d'un mélange complexe de composés bioactifs, ceux présents en grandes proportions ne sont pas nécessairement responsables de l'activité insecticide totale. Cette dernière peut être dûe à l'effet d'un ou de plusieurs composés minoritaires ou l'effet de la synergie des molécules totales présente dans l'HE [15], [16].
Il faut enfin signaler que plus les valeurs de la dose létale (DL_{50} et DL_{95}) et le temps d'exposition sont faibles, plus l'efficacité insecticide de l'huile est importante.

Conclusion

La présente étude nous a permis de caractériser les huiles essentielles d'*E. citriodora*. Dans cette étude, il est important de noter le bon rendement d'extraction obtenu et la composition chimique variée dans

laquelle, le couple de composés majoritaires citronellal/citronellol représente 88%. Les échantillons d'HE testées à de différentes concentrations ont présenté une toxicité importante vis-à-vis des moustiques adultes *Aedes aegypti*. Le taux de mortalité varie de 22 % (1 min) à 100 % en seulement 10 min pour la plus faible concentration, la DL_{50} après 8 min d'exposition des moustiques à l'huile est de 0,001%. L'efficacité de l'activité insecticide de l'HE d'*Eucalyptus citriodora* pourrait être due à la grande proportion du couple citronellal/citronellol dans l'huile. Au vu de ces résultats prometteurs, l'HE de *E. citriodora* pourrait être une alternative potentielle efficace et biodégradable pour la lutte antivectorielle des moustiques *Aedes aegypti***.** Des études complémentaires par les tests des composés majoritaires purs en vue de déterminer les composés responsables de cette activité sont en cours actuellement**.**

Remerciements
Tous nos remerciements à remercier Mr Yawo G. Apetogbo, Yovo Kondo et Edoh Koffi pour leur soutien technique. Nous remercions également le laboratoire URCOM

4. Références

[1] N. Ales et D. C. Chougourou, « Tests d'efficacité du baume d'*Anarcadium occidentale* L. sur les larves d'*Anopheles gambiae* Giles (1902) au laboratoire. », EPAC/UAC, 2016.
[2] M. Govindarajan et R. Sivakumar, « Ovicidal, larvicidal and adulticidal properties of *Asparagus racemosus* (Willd.) (Family: Asparagaceae) root extracts against filariasis (Culex quinquefasciatus), dengue (*Aedes aegypti*) and malaria (*Anopheles stephensi*) vector mosquitoes (Diptera: Culicidae) », *Parasitol. Res.*, vol. 113, nº 4, p. 1435-1449, avr. 2014, doi: 10.1007/s00436-014-3784-1.
[3] J. F. Clevenger, « Apparatus for the determination of volatile oil », *J. Am. Pharm. Assoc. 1912*, vol. 17, nº 4, p. 345-349, 1928.
[4] V. I. Babushok, P. J. Linstrom, et I. G. Zenkevich, « Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 40, nº 4, p. 043101, déc. 2011, doi: 10.1063/1.3653552.
[5] W. Brogdon et A. Chan, « Guideline for evaluating insecticide resistance in vectors using the CDC bottle bioassay », *USA CDC Atlanta*, 2010.
[6] W. S. Abbott, « A method of computing the effectiveness of an insecticide », *J Econ Entomol*, vol. 18, nº 2, p. 265-267, 1925.
[7] A. Akrout, H. El Jani, S. Amouri, et M. Neffati, « Screening of antiradical and antibacterial activities of essential oils of *Artemisia campestris* L., *Artemisia herba* alba Asso, & *Thymus capitatus* Hoff. et Link. growing wild in the Southern of Tunisia », *Recent Res. Sci. Technol.*, vol. 2, nº 1, 2009.
[8] H. P. Singh *et al.*, « Assessment of in vitro antioxidant activity of essential oil of *Eucalyptus citriodora* (lemon-scented Eucalypt; Myrtaceae) and its major constituents », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 48, nº 2, p. 237-241, oct. 2012, doi: 10.1016/j.lwt.2012.03.019.
[9] H. Tolba, H. Moghrani, A. Benelmouffok, D. Kellou, et R. Maachi, « Essential oil of Algerian *Eucalyptus citriodora* : Chemical composition, antifungal activity », *J. Mycol. Medical*, vol. 25, nº 4, p. e128-e133, déc. 2015, doi: 10.1016/j.mycmed.2015.10.009.
[10] AFNOR, « Normes des références pour les rapports scientifiques et le site WEB du Centre PsyCLE », *Psychol. Fr.*, vol. 45, nº 3, p. 279-284, 2000.
[11] A. D. Bossou *et al.*, « Characterization of volatile compounds from three *Cymbopogon* species and *Eucalyptus citriodora* from Benin and their insecticidal activities against *Tribolium castaneum* », *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, p. 306-317, déc. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.06.031.
[12] T. Hadjer, M. Houria, A. Assia, et M. Rachida, « Essential oil of Algerian *Eucalyptus citriodora*: Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities », *Nat. Technol.*, p. 19-27, 2017.
[13] J. V. de Araújo-Filho *et al.*, « Anthelmintic activity of *Eucalyptus citriodora* essential oil and its major component, citronellal, on sheep gastrointestinal nematodes », *Rev. Bras. Parasitol. Veterinária*, vol. 28, nº 4, p. 644-651, déc. 2019, doi: 10.1590/s1984-29612019090.
[14] B. G. H. Kpadonou Kpoviessi *et al.*, « Chemical Variation of Essential Oil Constituents of *Ocimum gratissimum* L. from Benin, and Impact on Antimicrobial Properties and Toxicity against *Artemia salina*Leach », *Chem. Biodivers.*, vol. 9, nº 1, p. 139-150, janv. 2012, doi: 10.1002/cbdv.201100194.
[15] S. Kordali, A. Cakir, H. Ozer, R. Cakmakci, M. Kesdek, et E. Mete, « Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutiden*s and its three components, carvacrol, thymol and p-cymene », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, nº 18, p. 8788-8795, 2008.
[16] B. I. Muuray, J. W. Andrew, et M. P. Claus, « Insecticidal activity of essential oils to the tobacco cutworm, *Spodoptera litura* », *fitoterapia,* 2001.

Analyse des composés phénoliques des extraits de feuilles de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf : optimisation, identification et stabilité

Bassalia Ouattara[a,b,] Irène Semay[b], Jean Claude W. Ouédraogo[c], Pascal Gerbaux[b] and Igor W. K. Ouédraogo[a]

[a]*Laboratoire Energies Renouvelables et Efficacité Energétique (LabEREE), Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), 01 BP 594, Ouagadougou 01, Burkina Faso.*
[b]*Organic Synthesis and Mass Spectrometry Lab, Biosciences Research Institute University of MONS – UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.*
[c]*Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale et Bio-Organique (LCAEBiO), Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*
e-mail : bassalia.ouattara70@gmail.com

Résumé :
Cette étude a porté sur l'identification des composés phénoliques des extraits de feuilles de *Cymbopogon citratus*, une plante pesticide utilisée dans la lutte contre les ravageurs des cultures au Burkina Faso. L'objectif principal était d'obtenir des extraits riches en ces composés pour la formulation d'un biopesticide, alternative à l'utilisation des pesticides conventionnels dans la production maraîchère. Ainsi, une méthodologie de surface de réponse (RSM) a été appliquée sur la base d'un plan composite centré pour optimiser l'extraction solide/liquide des composés bioactifs. Les influences conjointes de trois paramètres, à savoir le rapport liquide/solide, la température et la durée, ont été évaluées sur les teneurs en phénoliques totaux (TPC), les teneurs en flavonoïdes totaux (TFC) et l'activité de piégeage des radicaux libres (DPPH). Des flavonoïdes ont été identifiés par spectrométrie de masse en tandem. Les conditions optimales d'extraction étaient 11,7 mL/g, 35,4°C et 80 min respectivement pour le rapport liquide/solide, la température et le temps. Neuf flavonoïdes majeurs ont été identifiés, dont 6 dérivés de lutéoline et 1 dérivé de l'apigénine. Ces résultats confirment que *C. citratus* pourrait être un excellent candidat pour la formulation d'un pesticide à partir d'une source naturelle.
Mots clés : Pesticides conventionnels ; Maraîchage ; RSM ; *C. citratus*.

Analysis of phenolic compounds from *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf leaf extracts: optimization, identification and stability.

Abstract:
This study focused on the identification of phenolic compounds from *Cymbopogon citratus* leaf extracts, a pesticidal plant used in the control of crop pests in Burkina Faso. The main objective was to obtain extracts rich in these compounds for a biopesticide formulation, an alternative to the use of conventional pesticides in vegetable production. Thus, a response surface methodology (RSM) approach has been applied based on a centered composite design to optimize the solid/liquid extraction of bioactive compounds. The joint influences of three parameters i.e. liquid/solid ratio, temperature and time have been evaluated on total phenolic content (TPC), total flavonoid (TFC) and free radical scavenging activity (DPPH). The major flavonoid compounds have been identified by tandem mass spectrometry analysis. The optimal extraction conditions were 11.7 mL/g, 35.4°C and 80 min for liquid/solid ratio, temperature and time, respectively. Nine major flavonoids have been identified including 6 luteolin derivatives and 1 apigenin derivative. These results support that *C. citratus* could be an excellent candidate for a possible pesticide formulation from a natural source.
Key words: Conventional pesticides, Market gardening, RSM; *C. citratus*.

1. Introduction

Au Burkina Faso, la pratique de la maraîchère culture en plein essor fait partie des secteurs clés du développement économique et social de nos jours. Elle constitue une véritable source de revenue substantielle pour certains ménages, diminue le taux du chômage saisonnier surtout en période de la saison sèche et enfin constitue une véritable alternative dans la lutte contre l'insécurité alimentaire dans le pays [4]. Plusieurs spéculations y sont produites à savoir la tomate, l'ognon, le gombo, le choux, la pomme de terre, le poivron, etc. sur une superficie d'environ 55 000 ha.

Cependant, la production fait face à de nombreuses difficultés parmi lesquelles les attaques des insectes ravageurs et des microorganismes ont été identifiées comme menace majeure pouvant compromettre très sérieusement la production. En effet, l'action de ces bioagresseurs pèsent sur les rendements de production entrainant des pertes considérables chez les producteurs [5], [6]

Cette situation a entraîné comme conséquence majeure, l'application intensive et le plus souvent anarchique des pesticides chimiques de synthèse. Manifestement, fort est de constater que la plupart des produits phytosanitaires utilisés ne sont pas homologués, ou soit sont destinés uniquement à la protection du cotonnier et non des cultures maraîchères, ou même encore les doses et les fréquences de traitement ne sont pas maîtrisées. Cette pratique n'est pas sans conséquence néfastes sur l'environnement, les organismes non cibles et la santé humaine [7].

Par ailleurs, à côté de cette utilisation intensive des pesticides chimiques, il existe certains producteurs qui utilisent de façon empirique leurs propres formulations à base d'extraits de plantes locales destinées à lutter contre les ravageurs [1]–[3]. En effet, les extraits de plantes renferment de nombreuses molécules appelées métabolites secondaires qui entrent dans les mécanismes de défenses naturelles des plantes. Parmi les plantes locales les plus utilisées figurent *Cymbopogon citratus*, *Azadirachta indica*, *Cassia nigricans*, *Cleome gynandra*, *Alium cepa*, etc. Une diversité de composés phytochimiques ont fait l'objet d'identification dans différents extraits des plantes parmi lesquelles les acides phénols, les tanins les coumarines, les dérivés terpéniques, et les flavonoïdes, etc. La présence de ces molécules dans les extraits, est associées à des propriétés fongicides, bactéricides, larvicides, nématicides, antivirales, et insecticides, etc. Plusieurs travaux récents ont montré que des extraits riches en polyphénols et flavonoïdes présentent des potentialités intéressantes pour d'éventuelle formulation de pesticides naturels pour un développement agricole durable.

La présente étude s'inscrit dans une démarche de développement d'une formulation d'un pesticide naturel à base des extraits des feuilles de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf riches en composés phénoliques. Pour ce faire, il va falloir d'abord maîtriser le processus d'extraction en développant un plan d'optimisation de leur extraction, ensuite connaître l'identité des composés majoritaires et enfin étudier la stabilité des extraits au cours du temps et dans différents conditions de stockages.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

Les feuilles de *C. citratus* ont été collectées en novembre 2020 dans une plantation à périphérie de Ouagadougou et identifiées au sein de Laboratoire de Biologie et Ecologie Végétale de l'Université Joseph KI-ZERBO de Ouagadougou. Elles ont ensuite été séchées dans les conditions de laboratoire à l'abri du soleil durant 15 jours puis rendues en poudre (granulométrie 0,8 mm).

Des réactifs tels que Folin-Ciocalteu, carbonate de sodium, trichlorure d'aluminium, ont été utilisés pour la quantification des composés bioactifs (TPC & TFC). Le réactif DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*) a été utilisé pour évaluer le pouvoir antiradicalaire des extraits.

2.2. Méthodes

2.2.1. Méthodologie d'extraction

L'extraction des composés bioactifs a été effectuée en appliquant une méthodologie de surface de réponse (MSR). Le type de plan composite centré comportant 20 essais au total a été appliqué. L'influence des facteurs tels que le ratio liquide-solide (A ; 7,5-15 mL/g), la température (B ; 30-60°C) et le temps (C ; 80-240 min) a été étudiée sur les teneurs en polyphénols totaux (TPC), en flavonoïdes totaux (TFC) et l'activité antiradicalaire DPPH. Des modèles mathématiques du second ont été proposées pour chacune des réponses.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{J=i+1}^{3} \beta_{ij} X_i X_j \qquad \text{Eq. (1)}$$

2.2.2. Quantification des composés bioactifs

Les TPC ont été déterminées par la méthode colorimétrique en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu (FCR) et la courbe standard de l'acide gallique, en suivant la méthodologie décrite par Gulcin, (2020) [8]. Les teneurs totales en flavonoïdes (TFC) ont été évaluées par colorimétrie en utilisant le réactif de trichlorure d'aluminium à 2% (w/v) avec une courbe d'étalonnage de la quercétine, en appliquant la méthodologie proposée par Woisky et Salatino, (1998) [9].

2.2.3. Activité antiradicalaire DPPH

Le pouvoir antiradicalaire des extraits a été déterminé contre le radical DPPH (*2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl*) en utilisant la méthode ajustée en microplaque décrite par Cheng et al. (2006) [10]. Le pourcentage d'inhibition a été calculé à l'aide de l'équation (2) et la valeur IC50 (µg/mL) a été déterminée par régression linéaire [11].

$$Inhibition\ (\%) = \frac{(A_{contrôle} - A_{extrait})}{A_{contrôle}} \times 100 \qquad \text{Eq. (2)}$$

2.2.4. Analyse LC-MS

Les composés flavonoïdes majoritaires continus dans les extraits ont été identifiés à l'aide de la Spectrométrie de Masse couplée à la Chromatographie Liquide Haute Performance (LC-MS) en utilisant une source électrospray en mode d'ionisation négative (ESI-).

3. Résultats et discussion

3.1. Optimisation de l'extraction

Au total 20 échantillons d'extraits ont été préparés et pour chacun des essais les réponses TPC, TFC et DPPH ont été déterminées. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Variables indépendantes/Variables dépendantes

	Variables indépendantes			Variables réponses		
Run	Ratio liquid-solide (mL/g)	Température (°C)	Temps (min)	TPC (mg EAG/g)	TFC (mg EQ/g)	DPPH (µg/mL)
1	11,25	47,5	160	227,7	224,8	95,2
2	7,5	60	80	165,6	185,8	114,5
3	11,25	68,52	160	189,7	170,9	102,1
4	7,5	60	240	163,6	126,5	126,1
5	15	60	80	171,3	195,3	105,4
6	11,25	47,5	160	255,7	207,5	99,1
7	15	35	80	162,9	160,7	101,5
8	11,25	47,5	25,45	165,2	200,6	108,6
9	11,25	47,5	160	195,9	247,6	102,9
10	11,25	26,47	160	149,9	206,2	114,5
11	7,5	35	80	158,3	200,8	123,9
12	11,25	47,5	160	215,1	227,9	99,1
13	17,55	47,5	160	186,7	194,0	90,0
14	15	60	240	214,8	164,9	92,5
15	11,25	47,5	160	239,3	230,0	96,1
16	7,5	35	240	122,1	185,2	142,7
17	11,25	47,5	294,54	176,8	180,0	120,1
18	11,25	47,5	160	245,9	239,1	104,0
19	15	35	240	165,8	202,9	109,0
20	4,94	47,5	160	126,9	169,8	135,7

Tableau 2 : Coefficients et significativités des paramètres

Réponse / Termes	TPC (mg EAG/g)		TFC (mg EQ/g)		DPPH (µg/mL)	
	Coefficients	p-value	Coefficients	p-value	Coefficients	p-value
Constant	229,8	0,0005*	229,70	0,0002*	99,34	0,0001*
Linéaires						
A, ratio liquide-solide	15,0	0,0058*	4,85	0,1383	-12,86	0,0001*
B, Température	12,7	0,0147*	-9,99	0,0077*	-4,35	0,0006*
C, Temps	2,0	0,6479	-7,16	0,0387*	3,24	0,0041*
Quadratiques						
A^2	-25,1	0,0001*	-18,21	0,0001*	5,15	0,0001*
B^2	-20,5	0,0006*	-15,86	0,0003*	3,55	0,0013*
C^2	-20,1	0,0007*	-15,24	0,0004*	3,68	0,0001*
Interactions						
AB	1,1	0,8528	8,79	0,0494*	1,68	0,1728
AC	10,6	0,0890	10,84	0,0203*	-4,48	0,0029*
BC	9,3	0,1275	-14,54	0,0041*	-3,45	0,0129*

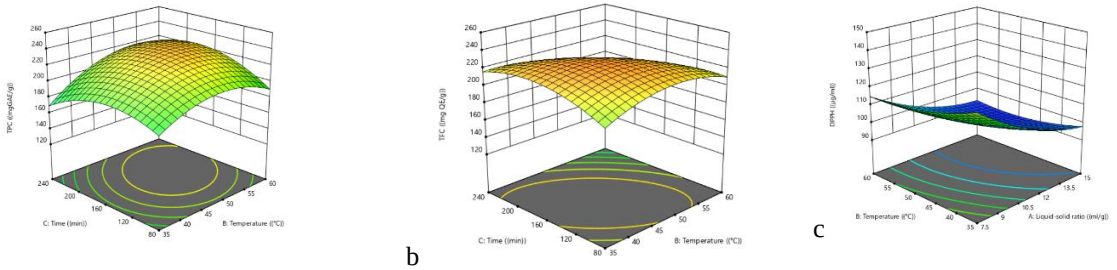
(*) p<0,05 : significatif

L'analyse des données du tableau 2 indique que le facteurs A et le facteur B ont entrainé l'augmentation significative (p<0,05) de l'extraction des TPC. Par contre le facteur C ainsi que les interactions entre les différents paramètres n'ont pas eu d'effet significatif sur la récupération des TPC. Tous les termes quadratiques ont provoqués des dégradations importantes des TPC.

En ce qui concerne les TFC, les résultats du tableau 2 indiquent que seul le facteur A, et les interactions entre A et B et les interactions entre A et C ont eu des effets positifs de façon significative sur l'extraction des TFC. Tous les autres paramètres ont présenté des effets négatifs importants sur les TFC impliquant une certaine sensibilité de ces derniers aux valeurs élevées des facteurs.

Pour le pouvoir antiradicalaire des extraits, il a été constaté que seul le facteur C a eu un effet linéaire significatif sur l'amélioration de l'activité. Tous les termes quadratiques ont également amélioré l'activité antiradicalaire de façon signification (p<0,05).

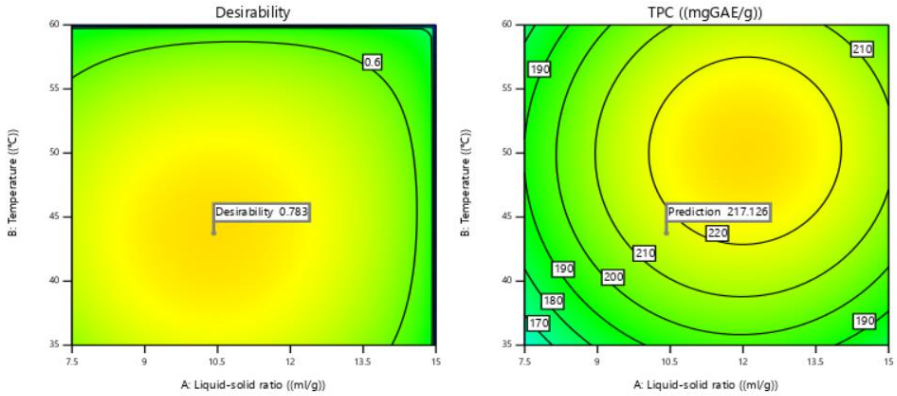
La figure 1 présente quelques diagrammes de surface 3-D.



a b c

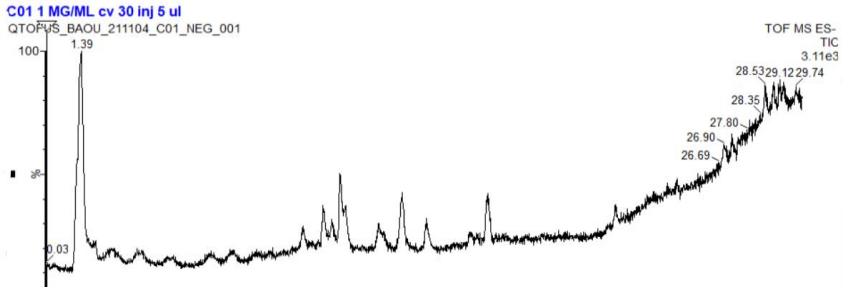
Figure 1 : Diagramme de surfacce (a-TPC ; b-TFC ; c-DPPH)

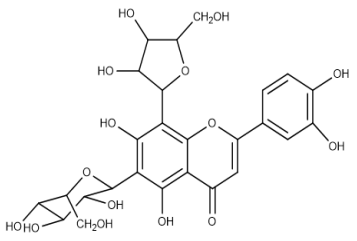
Les conditions optimales d'extraction des composés bioactifs obtenues étaient de 10,4 mL/g, 43,7°C et 124,6 min, respectivement pour le ratio liquide-solide, la température et le temps d'extraction.



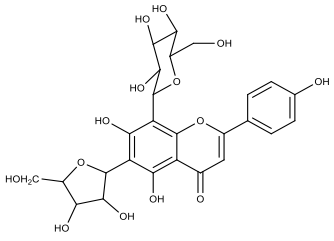
3.2. I

Plusieurs ement des dérivés gl





Lutéoline 6-C-hexosyl-8-C-pentoside ~9,9%



Apigénine 6-C-pentosyl-8-C-hexoside ~14,9%

Figure 4 : Structure de quelques flavonoïdes identifiés.

4. Conclusion

Cette étude s'est focus sur l'optimisation de l'extraction des composés phénoliques des feuilles de Cymbopogon citratus, une espèce de plante à propriétés pesticides utilisés par certains producteurs maraîchers pour lutter contre les bioagresseurs des cultures. Les conditions favorisant une extraction maximale de ces molécules ont pu être définies et des les composés les plus abondants ont été identifiés et quantifiés.
En perspective, nous envisageons poursuivre avec cette étude en évaluant l'activité biologique des extraits totaux optimisés sur des souches fongiques et bactériennes.

Reference:

[1] M. Kumar, S. V P, and P. V, "Assessment of larvicidal properties of bio-pesticide (Cymbopogon citratus) plant extracts against culex mosquitoes larva," vol. 6, pp. 197–201, Jan. 2021.
[2] A. Sankara, J. C. W. Ouédraogo, L. Pignolet, M.-F. Thévenon, and Y. L. Bonzi-Coulibaly, "Chemical Profiles and Anti-termite Activity of Hydrodistillation Residues From Three Aromatic Plants Acclimated in Burkina Faso," *JAS*, vol. 12, no. 8, p. 245, Jul. 2020, doi: 10.5539/jas.v12n8p245.
[3] B. B. Yarou *et al.*, "Plantes pesticides et protection des cultures maraichères en Afrique de l'Ouest (synthèse bibliographique)," *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, p. 17, 2017.
[4] D. Son, I. Somda, A. Legreve, and B. Schiffers, "Pratiques phytosanitaires des producteurs de tomates du Burkina Faso et risques pour la santé et l'environnement," *Cah. Agric.*, vol. 26, no. 2, Art. no. 2, Mar. 2017, doi: 10.1051/cagri/2017010.
[5] B. Tarnagda *et al.*, "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*, vol. 117, pp. 11658–11668, 2017, doi: 10.4314/jab.v117i1.3.
[6] D. Son *et al.*, "Assessment of Tomato (Solanum lycopersicum L.) Producers' Exposure Level to Pesticides, in Kouka and Toussiana (Burkina Faso)," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 15, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2018, doi: 10.3390/ijerph15020204.
[7] T. Bakary *et al.*, "Evaluation of heavy metals and pesticides contents in market-gardening products sold in some principal markets of Ouagadougou (Burkina Faso)," *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, vol. 2021, pp. 1026–1034, 2021.
[8] İ. Gulcin, "Antioxidants and antioxidant methods: an updated overview," *Arch Toxicol*, vol. 94, no. 3, pp. 651–715, Mar. 2020, doi: 10.1007/s00204-020-02689-3.
[9] R. G. Woisky and A. Salatino, "Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control," *Journal of Apicultural Research*, vol. 37, no. 2, pp. 99–105, Jan. 1998, doi: 10.1080/00218839.1998.11100961.
[10] Z. Cheng, J. Moore, and L. (Lucy) Yu, "High-Throughput Relative DPPH Radical Scavenging Capacity Assay," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 7429–7436, Oct. 2006, doi: 10.1021/jf0611668.
[11] I. Parejo *et al.*, "Investigation of Bolivian plant extracts for their radical scavenging activity and antioxidant activity," *Life Sciences*, vol. 73, no. 13, pp. 1667–1681, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0024-3205(03)00488-0.

Caractérisation phytochimique et évaluation des activités antioxydante et anti-inflammatoire de l'extrait hydroéthanolique des feuilles de *Blighia sapida* K.D. Koenig

A. DERMANE[1], W. TAYAMA[2], P. KOLA[2], K. METOWOGO[2], K. EKLU-GADEGBEKU[2]

[1]Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de la Santé
[2]Unité de recherche Physiopathologie Substances Bioactives et Innocuités, Faculté des Sciences

Introduction

Les plantes sont des sources potentielles de métabolites secondaires qui agissent comme agents défensifs et qui peuvent aider l'homme à lutter contre plusieurs maladies (Asha et *al*., 2017). *Blighia sapida K.D. Koenig*, appelé communément au Togo atchanti en ewe et kpesso en kabyè, est une plante médicinale appartenant à la famille des Sapindaceae et largement employée en médecine traditionnelle dans le traitement de plusieurs maladies (Nabede et *al.,* 2022). Plusieurs études effectuées sur différentes parties de la plante ont montré son important potentiel thérapeutique contre plusieurs pathologies (Sonibare et *al*., 2011 ; Adekola et *al*., 2022 ; Olayinka et al., 2021). Bien que largement exploré, aucune étude à notre connaissance n'a porté sur l'activité anti-inflammatoire et antioxydante des feuilles de la plante. L'inflammation et le stress oxydant étant deux processus liés fortement impliqués dans de nombreuses maladies, l'objectif de la présente étude est d'évaluer l'activité antioxydante et anti-inflammatoire de l'extrait hydroéthanolique des feuilles de *Blighia sapida*.

1. Matériels et Méthodes

1.1. Matériel végétal et préparation de l'extrait

Les feuilles de *Blighia sapida* ont été récoltées en juin 2022 à Lomé dans la région maritime au Togo. Le matériel végétal a été identifié et authentifié à l'herbier du département de botanique de la Faculté Des Sciences de l'Université de Lomé au Togo. Les feuilles ont été ensuite séchées, finement broyées et conservées à l'abri de la lumière et de l'humidité pour des analyses ultérieures. Une prise de 800 g de poudre des feuilles a été mise en macération dans 8 L de mélange eau – éthanol 50 : 50 sous agitation pendant 72 heures. Après filtration du mélange obtenu, le solvant est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif (Buchi R100) à 45°C. L'extrait a été récupéré à sec et conservé à 4°C pour des analyses ultérieures.

1.2. Caractérisation phytochimique

1.2.1. Screening phytochimique

Les grands groupes chimiques tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les tanins, les saponosides, les composés phénoliques et les composés réducteurs ont été recherchés dans l'extrait par des tests de coloration décrits par Karumi *et al.* (2004) et Edeoga *et al*. (2005).

1.2.2. Dosage des phénols totaux, tanins et flavonoides totaux

- **Phénols totaux et tanins**

Les teneurs en phénols et tanins totaux des extraits ont été déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu et celle de fixation des tanins (Motto et *al.*, 2021). 200 µl du réactif de Folin-Ciocalteu (10%) sont ajoutés soit à 200 µl de la solution d'acide gallique (25-100 µg/ml), soit à l'extrait (1mg/ml). Après 30 min d'incubation à température ambiante, 800µl d'une solution de carbonate de sodium (700 mM) sont ajoutés. L'absorbance de chaque échantillon est lue à 735 nm après 2 h d'incubation. Pour le dosage des tanins, le même test a été repris avec l'extrait traité au préalable par du PVPP. 500 µl d'extrait sont d'abord ajoutés à 10 mg de PVPP et le mélange incubé sur glace pendant 30 minutes. Le surnageant obtenu est traité de la même manière. Après centrifugation, le dosage du phénol est effectué sur le dernier surnageant. la différence entre l'absorbance obtenue lors de la détermination du phénol total et cette seconde détermination a été calibrée avec la courbe de l'acide gallique pour exprimer la teneur en tanins.

- **Dosage des flavonoïdes totaux**

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits a été déterminée en utilisant la méthode colorimétrique au trichlorure d'aluminium. A 2 ml d'extrait (1 mg/ml) ou de rutine préparée à 0, 5, 25, 50, 100, 200 µg/ml, sont ajoutés : 2 ml de chlorure d'aluminium (20 mg/ml) et 6 ml d'acétate de sodium (50 mg/ml). Le

blanc est préparé avec 2 ml d'éthanol à la place de l'échantillon. La densité optique est lue à 440 nm après 150 minutes d'incubation (Motto et *al*., 2021).

1.3. Evaluation de l'activité antioxydante de l'extrait

1.3.1- Test au DPPH

La capacité de l'extrait à piéger le radical DPPH a été évaluée en mettant 1,5 ml de la solution méthanolique de DPPH (100 µmol/l) en contact avec 0,25 ml de solution méthanolique d'extrait (62,5 - 500 µg/ml) ou d'acide ascorbique utilisé comme standard. après 10 min d'incubation, la densité optique a été mesuré à 517 nm. L'effet l'extrait et du standard est exprimé en pourcentage d'inhibition (PI) déterminé à l'aide de formule $\mathbf{PI = (A_0 - A_1) / A_0}$; A_0 : absorbance controle, A_1 : absorbance de chaque échantillon d'extrait ou d'acide ascorbique (Kpoyizoun et *al*., 2019).

1.4.2. Capacité antioxydante totale

A 3 ml du réactif préparé (acide sulfurique 0,6 M ; phosphate de sodium 28 mM et molybdate d'ammonium 4mM), sont ajouté 0,3 ml de solution méthanolique d'extrait (1 mg/ml) ou d'acide ascorbique à différentes concentrations (0 - 250 µg/ml). Le tout a été incubé à 95°C pendant 90 min. L'absorbance du milieu réactionnel a été mésurée à 695 nm contre un blanc (méthanol). L'activité antioxydante de l'extrait a été exprimée en mg équivalent d'acide ascorbique/g d'extrait (Prieto et *al*.,1999).

1.4.3. Evaluation de l'activité antioxydante *ex-vivo* sur les tissus de foie et de rein

L'effet inhibiteur de la peroxydation lipidique induite par le mélange $FeCl_2$ -Acide ascorbique dans le foie et les reins a été évalué. Des tissus de foie et de rein de rats *Wistar* ont été prélevés et broyés avec du tampon Tris-HCl 150 mM (pH 7,4). Le mélange réactionnel est composé de 500 µl d'homogénat de chaque organe, 200 µl de tampon Tris-HCl (pH 7.4), 100 µl d'acide ascorbique (0,1 mM), 100 µl de $FeCl_2$ (4 mM) et 100 µl de diverses concentrations d'extrait ou de rutine. Ce mélange est incubé respectivement à 37°C puis à 45°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été centrifugés à et l'absorbance a été mesurée par spectrophométrie à 586 nm. Une courbe standard de MDA a également été réalisée pour la quantification de la MDA (Kpemissi et *al*., 2019).

1.5. Inhibition de la dénaturation de l'albumine

La capacité de l'extrait de *Blighia sapida* à inhiber la dénaturation de l'albumine a été évaluée selon la méthode décrite par Saleem et *al*., 2020. Le mélange réactionnel est composé de 0.2 ml d'albumine d'œuf de poule frais, 2.8 ml de PBS (pH 6.4 ml) et 2 ml d'extrait de plante ou de diclofénac sodium à différentes concentrations (1000 - 0 µg/mL). Les échantillons ont été incubés à 37°C pendant 25 min puis à 70°C pendant 5 min. Après refroidissement, l'absorbance de chaque échantillon a été mesurée à 660 nm. Le pourcentage d'inhibition de la dénaturation des protéines a été déterminé à l'aide de la formule $\mathbf{[(A_0 - A_1) / A_0] \times 100}$; A_0 est l'absorbance du controle (sans extrait) et A_1 l'absorbance en présence de l'extrait ou de la référence.

2. Analyses statistiques

L'analyse statistique a été réalisée avec le logiciel GraphPad Prism 6.02. Ces résultats ont été exprimés sous la forme Moyenne ± erreur standard sur la moyenne. Le dosage du MDA a été analysé par ANOVA one-way suivi de comparaisons multiples de Tukey. Le seuil de significativité a été fixé à $\alpha = 0,05$.

3. Résultats

3.1. Composés phytochimiques retrouvés dans l'extrait des feuilles de *Blighia sapida*

3.1.1. Screening phytochimique

Le grands groupes phytochimiques retrouvés dans l'extrait des feuilles de *B. sapida* sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Groupes phytochimiques présents de l'extrait hydroéthanolique de *B. sapida*

Groupes phytochimiques	Résultats
Alcaloïdes	+
Tanins	+
Flavonoïdes	+
Saponosides	+
Composés phénoliques	+
Glucides	+

3.1.2. Dosage des phénols, tanins et flavonoïdes totaux

Les teneurs en phénols, tanins et flavonoïdes totaux de l'extrait sont rapportés dans tableau 2.

Tableau 2 : Teneurs en phénols totaux, tanins des flavonoïdes dans l'extrait de *B. sapida*

Phénols totaux (mg Eq AG/g)	Tanins (mg Eq AG/g)	Flavonoïdes (mg Eq R/g)
37.726 ± 0.550	32.368 ± 0.489	148.427 ± 4.295

3.2. Effet antioxydant de l'extrait des feuilles de *Blighia sapida*

3.2.1. Test de réduction du radical DPPH

Les IC_{50} obtenues montrent une activité de piégeage des radicaux DPPH (Tableau 3).

Tableau 3 : CI_{50} de l'acide ascorbique et de l'extrait

	Acide ascorbique	*Blighia sapida*
CI_{50} (µg/ml)	27 ± 0.115	172 ± 0.577

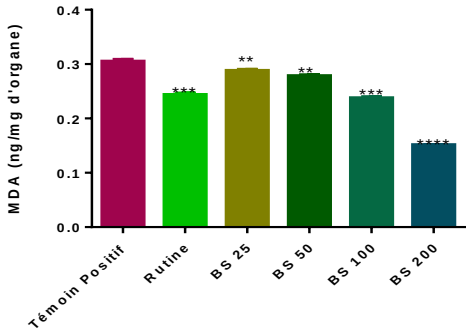
3.2.2. Capacité antioxydante totale

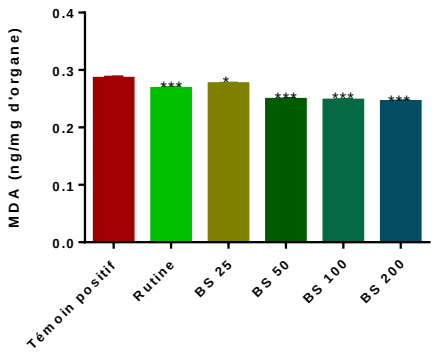
La capacité antioxydante totale de l'extrait est de **40.174 ± 0.638** mg Equivalent d'acide ascorbique /g d'extrait.

3.2.3. Inhibition de la peroxydation induite par $FeCl_2$-acide ascorbique sur les organes

la lipoperoxydation induite par le $FeCl_2$-AA traduit par le taux de MDA est significativement inhibé par l'extrait et la rutine ($P < 0.001$).

Figure 31: Effet de l'extrait de *Blighia sapida* sur la lipoperoxydation induite par le $FeCl_2$-AA dans le foie et les reins. Les résultats sont exprimés sous la forme moyenne ± ESM. $^{***}p < 0.001$; $^{**}p < 0.01$





et $^{*}p < 0.05$ (comparé au Témoin positif).

3.3. Activité anti-inflammatoire *in vitro* de l'extrait des feuilles de *Blighia sapida*

La capacité de l'extrait à inhiber la dénaturation de l'albumine a été recherchée. Le tableau ci-dessous montrent la CI_{50} de l'extrait comparé au diclofénac utilisé comme référence.

Tableau 4 : CI_{50} montrant l'effet anti-inflammatoire de l'extrait de *B. sapida*

	Extrait de BS	Diclofénac
CI_{50}(µg/ml)	225.5 ± 0.50	66.5 ± 0.289

4. Discussion

Le stress oxydatif et l'inflammation sont à l'origine de plusieurs maladies (Wu et *al*., 2020) et donc l'identification des molécules ayant des propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires dans la recherche des médicaments devient une nécessité. Dans la présente étude, les propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Blighia sapida* ont été évaluées *in vitro* et *ex vivo* par les tests de DPPH, CAT, le dosage de MDA et le test de la dénaturation de l'albumine de l'œuf de poule.

Les résultats antioxydants montrent que l'extrait a piégé le DPPH de manière dose-dépendante. En présence d'agents réducteurs ou antioxydants le radical DPPH est réduit, ce qui entraine une décoloration de la solution (Kpemissi et *al.,* 2019). Ceci suggère que l'extrait possède un potentiel antioxydant. Les résultats du test de la capacité antioxydante totale basés sur la réduction du molybdène (VI) en molybdène (V) en présence d'un donneur d'électron (Chohra et *al*., 2020) confirment l'effet antioxydant de l'extrait avec une capacité de 40.174 ± 0.638 mg Equivalent d'acide ascorbique /g d'extrait. Ceci est davantage corroboré par son action inhibiteur de la peroxydation lipidique induite par $FeCl_2$-AA sur les homogénats de foie et de rein en générant des radicaux hydroxyles (Kpemissi et *al*., 2016).

L'inflammation implique la dénaturation des protéines lors des agressions de l'organisme par les agents variés (Yang et *al*., 2020). Il s'agit d'un processus au cours duquel les protéines perdent leur structure tertiaire et secondaire dû à un stress, un composé externe ou la chaleur (Kola et *al*., 2022; Saleem et *al*., 2020). Ceci entraine la production d'auto-antigènes, exacerbant ainsi la réponse inflammatoire (Chandra et *al*., 2012). Ainsi, tout constituant de plante pouvant inhiber la dénaturation des protéines pourrait contribuer significativement à contrer l'inflammation (Dadoriya et *al*., 2020). Dans la présente étude, l'extrait a empêché la dénaturation des protéines induite par la chaleur et serait donc un potentiel anti-inflammatoire.

Des études ont montré que les polyphénols principalement les tanins et les flavonoïdes sont potentiellement de puissants antioxydants et anti-inflammatoires (Hagerman *et al.,* 1998 ; Kim *et al.,* 2004). Les tests phytochimiques effectués ont révélé la présence de ces composés et bien d'autres qui auraient contribué aux effets antioxydant et antiinflammatoire observés. Ces résultats suscitent une investigation profonde en vue d'élucider les composés chimiques aux capacités anti-oxydante et anti-inflammatoire.

Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'extrait hydro-éthanolique des feuilles de *Blighia sapida* possèdent un effet antiradicalaire, une capacité antioxydante et une activité inhibitrice de la dénaturation des protéines. Ces effets pourraient être attribués aux composés phénoliques retrouvés dans l'extrait. Cette étude préliminaire justifie l'utilisation de la plante en médecine traditionnelle et fait des feuilles de *B. sapida* un potentiel candidat anti-inflammatoire pouvant contribuer au traitement de plusieurs pathologies.

Références

Adekola, M. B., Areola, J. O., Fagbohun, O. F., Asaolu, F. T., Ogundepo, G. E., Fajobi, A. O., & Babalola, O. O. (2022). In-vitro antioxidant and anti-inflammatory activities of ethanol stem-bark extract of *Blighia sapida K.D. Koenig*. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, *12*(2), 350-354. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2021.04.002

Asha, K. R., Priyanga, S., Hemmalakshmi, S., & Devaki, K. (2017). GC-MS Analysis of the Ethanolic Extract of the whole Plant Drosera indica L. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, *9*(5). https://doi.org/10.25258/phyto.v9i5.8149

Chandra, S., Chatterjee, P., Dey, P., & Bhattacharya, S. (2012). Evaluation of in vitro anti-inflammatory activity of coffee against the denaturation of protein. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, *2*(1), S178-S180.

Chohra, D., Ferchichi, L., Cakmak, Y. S., Zengin, G., & Alsheikh, S. M. (2020). Phenolic profiles, antioxidant activities and enzyme inhibitory effects of an Algerian medicinal plant (*Clematis cirrhosa L.*). *South African Journal of Botany*, *132*, 164-170. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.04.026

Dadoriya, P., Dey, Y. N., Sharma, D., Yadav, M., Wanjari, M. M., Gaidhani, S. N., & Subhose, V. (2020). In-vitro anti-inflammatory and antioxidant activities of an Ayurvedic formulation –Trayodashang guggulu. *Journal of Herbal Medicine*, *23*, 100366. https://doi.org/10.1016/j.hermed.2020.100366

Ekué, M. R., Sinsin, B., Eyog-Matig, O., & Finkeldey, R. (2010). Uses, traditional management, perception of variation and preferences in ackee (*Blighia sapida K.D. Koenig*) fruit traits in Benin : Implications for

domestication and conservation. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, *6*(1), 12. https://doi.org/10.1186/1746-4269-6-12

Heim, K. E., Tagliaferro, A. R., & Bobilya, D. J. (2002). Flavonoid antioxidants : Chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, *13*(10), 572-584. https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5

Hennebelle, T., Sahpaz, S., & Bailleul, F. (2004). Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie*, *2*, 3-6.

Kola, P., Metowogo, K., Manjula, S. N., Katawa, G., Elkhenany, H., Mruthunjaya, K. M., Eklu-Gadegbeku, K., & Aklikokou, K. A. (2022). Ethnopharmacological evaluation of antioxidant, anti-angiogenic, and anti-inflammatory activity of some traditional medicinal plants used for treatment of cancer in Togo/Africa. *Journal of Ethnopharmacology*, *283*, 114673. https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114673

Kpemissi, M., Eklu-Gadegbeku, K., Veerapur, V. P., Potârniche, A.-V., Adi, K., Vijayakumar, S., Banakar, S. M., Thimmaiah, N. V., Metowogo, K., & Aklikokou, K. (2019). Antioxidant and nephroprotection activities of *Combretum micranthum* : A phytochemical, in-vitro and ex-vivo studies. *Heliyon*, *5*(3), e01365.

Kpemissi, M., Kantati, Y. T., Veerapur, V. P., Eklu-Gadegbeku, K., & Hassan, Z. (2023). Anti-cholinesterase, anti-inflammatory and antioxidant properties of *Combretum micranthum* G. Don : Potential implications in neurodegenerative disease. *IBRO Neuroscience Reports*, *14*, 21-27. https://doi.org/10.1016/j.ibneur.2022.12.001

Kpemissi, M., Metowogo, K., Lawson-Evi, P., Eklu-Kadégbékou, K., Aklikokou, A. K., & Gbéassor, M. (2016). Hepatoprotective and antioxidant effects of *Acanthospermum hispidum* (DC) leaves on carbon tetrachloride-induced acute liver damage in rat. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *9*(5), 2263.

Motto, A. E., Lawson-Evi, P., Bakoma, B., Eklu-Gadegbeku, K., & Aklikokou, K. (2021). Antihyperlipidemic and antioxidant properties of hydro-alcoholic extracts from *Anogeissus leiocarpus* (Combretaceae). *Heliyon*, *7*(4), e06648.

Nabede, A., Sina, H., Souho, T., Mamatchi, M., Bade, F. T., Baba-Moussa, L., & Amouzou, K. (2022). Ethnobotanical and Socio-economic Value of *Blighia sapida* (*K.D. Koenig*) in Togo. *Asian Plant Research Journal*, 32-39.

Olayinka, J. N., Ozolua, R. I., & Akhigbemen, A. M. (2021). Phytochemical screening of aqueous leaf extract of *Blighia sapida K.D. Koenig* (Sapindaceae) and its analgesic property in mice. *Journal of Ethnopharmacology*, *273*, 113977.

Pascaline, K. K., Kossi, M., Afiwa, M., Kwashie, E.-G., Kodjo, A. A., & Messanvi, G. (2019). Effect of Maytenus senegalensis roots on OVA-induced airway inflammation in a mouse asthma model. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *13*(5), 49-56. https://doi.org/10.5897/AJPP2019.4999

Prieto, P., Pineda, M., & Aguilar, M. (1999). Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex : Specific Application to the Determination of Vitamin E. *Analytical Biochemistry*, *269*(2), 337-341. https://doi.org/10.1006/abio.1999.4019

Saleem, A., Saleem, M., & Akhtar, M. F. (2020). Antioxidant, anti-inflammatory and antiarthritic potential of Moringa oleifera Lam : An ethnomedicinal plant of Moringaceae family. *South African Journal of Botany*, *128*, 246-256.

Singh, R., Singh, U., Bachheti, R. K., & Saini, C. K. (2016). In-vitro antioxydant activity of Canna indica extracts using different solvent system. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, *9*(6), 53. https://doi.org/10.22159/ajpcr.2016.v9i6.10583

Sonibare, M. A. (2011). Antioxidant and cytotoxicity evaluations of two species of Blighia providing clues to species diversity. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry (EJEAFChe)*, *10*(10), 2960-2971.

Wu, C.-N., Sun, L.-C., Chu, Y.-L., Yu, R.-C., Hsieh, C.-W., Hsu, H.-Y., Hsu, F.-C., & Cheng, K.-C. (2020). Bioactive compounds with anti-oxidative and anti-inflammatory activities of hop extracts. *Food Chemistry*, *330*, 127244.

Effets des stations d'appâts sucrés toxiques attractifs (ATSB) sur le comportement alimentaire de Anopheles gambiae s.l.

Rabiatou A. Diarra[1]*, Mohamed M. Traoré[2], Amy Junnila[2], Sékou F. Traoré[2], Gunter C. Müller[2]

[1]*Faculté des Sciences et Techniques (FST) ; BPE 3206 ; - Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB, Mali)*
[2] *Centre de Recherche et de Formation sur le paludisme, Faculté de Médecine de Pharmacie et d'Odonto Stomatologie, BP 1805 Bamako, Mali*

Résumé
Les stations d'appâts sucrés toxiques attractifs (ATSB) constituent une méthode de lutte antivectorielle qui exploite le comportement alimentaire en sucre des moustiques. L'objectif de cette étude est d'évaluer le taux de prise de sucre d'*Anopheles gambiae* s.l. sur les stations d'appât à sucre attractif (ASB) en vue de tester un nouvel outil de lutte antivectorielle. Les moustiques ont été collectés par CDC UV dans huit colorants villages du cercle de Kangaba avant et après le déploiement des stations d'appâts. Un colorant a été ajouté aux stations ASB pour marquer les moustiques se nourrissant d'elles. La présence de sucre naturelle a été déterminée par le test anthrone. Les résultats montrent que 33,04 % de femelles et 27,73 % des mâles se sont nourris sur les stations ATSB contre respectivement 50,44 % et 53,06 % en milieu naturel. Malgré l'abondance des sources naturelles de sucre, la population vectrice a préféré se nourrir des stations d'ASB. Les stations pourraient donc être utilise pour le contrôle des vecteurs du paludisme.
Mots clefs: *Anopheles gambiae*, ATSB, ASB, anthrone.

Effects of Attractive Toxic Sugar Bait Stations (ATSB) on the feeding behavior of *Anopheles gambiae s.l.*

Abstract
Attractive Toxic Sugar Bait stations (ATSB) are a vector control method that exploits the sugar feeding behavior of mosquitoes.The objective of this study is to evaluate the sugar uptake rate of *Anopheles gambiae* s.l. on attractive sugar bait stations (ASB) to test a new vector control tool. Mosquitoes were collected by CDC UV in eight village dyes in the Kangaba cercle before and after deployment of the bait stations. A dye was added to the ASB stations to mark mosquitoes feeding on them. The presence of natural sugar was determined by the anthrone test. Results showed that 33.04% of females and 27.73% of males fed at the ASB stations compared to 50.44% and 53.06% respectively in the natural environment.
Despite the abundance of natural sources of sugar, the vector population preferred to feed on the ASB stations. The stations could therefore be used for malaria vector control.
Key words: *Anopheles gambiae*, ATSB, ASB, anthrone

1. Introduction

Malgré les progrès importants réalisés dans le monde, grâce à l'utilisation des moustiquaires imprégnées d'insecticides à longue durée d'action (MILDA) et de la pulvérisation intra domiciliaire d'insecticide (PID) à effet rémanent [1]. Le paludisme demeure l'un des problèmes majeurs de sante publique en Afrique subsaharienne où surviennent 94% des cas de décès [2].

Cette problématique réside en partie dans la résistance des vecteurs aux insecticides ; et la difficulté à développer de nouveaux moyens de lutte antivectorielle [3–6]. En outre les vecteurs du paludisme piquent et se reposent de plus en plus à l'extérieur des habitations humaines, ce qui les permet d'éviter tout contact avec les insecticides utilisés principalement à l'intérieur des habitations humaines [7–10]. Il est nécessaire de développer d'autres méthodes de luttes qui cible les populations des moustiques aussi bien à l'extérieur des habitations, qu'au cours de leur cycle de vie ainsi que les populations résistantes aux insecticides de contact couramment utilisés.

Les appâts sucrés attractifs toxiques (ATSB : Attractive toxic sugar bait) ont donc été développés basés sur le principe d'attirer et de tuer les moustiques. Ils utilisent le comportement de prise de repas de sucre des moustiques pour les attirer et les tuer une fois ce repas ingéré. En effet, la prise de repas sucré naturel ou artificiel est vitale, et constitue une source d'énergie pour les moustiques mâle et femelle [11]. Les moustiques mâles et femelles se nourrissent en général du sucre provenant du nectar floral, extra floral, du miellat et des tissus végétaux [12]. Les ATSBs ont été développés et testés en Israël en pulvérisation

sur les végétations autour des gites larvaires, et ont démontrés leur efficacité dans la réduction des populations vectrices [13].
Au Mali les premiers essais, ont montré que les ATSBs préparés localement, pulvérisés sur les plantes ont permis de réduire de 90% les populations femelles et mâles du vecteur majeur du paludisme *Anopheles (An.) gambiae s.l.* ainsi que la longévité des femelles [13,14]. Les ATSBs ont été par la suite incorporé dans des stations portables et testés, les résultats ont montré également une réduction de la population vectrice [15].
Pour une utilisation efficiente dans la lutte anti-vectorielle un nouveau prototype commercial a été développé et doit être testé. C'est dans ce contexte que cette étude a été mené dans 7 villages du sud-est du Mali., elle avait pour objectif d'évaluer le comportement de prise de sucre de *Anopheles gambiae* s.l. sur ces stations d'appâts qui seraient en concurrence avec les sources de sucre naturel.

2. Materiel et méthodes

2.1. Sites d'étude

L'étude a été menée dans huit (8) villages du cercle de Kangaba région de Koulikoro au sud-est du Mali. Les villages de l'étude sont : Trekrou, Sambadani, Ticko, Krékrélo, Niaganabougou, Cissebougou, Balala, Koréa (**Figure 1**). Les villages étaient accessibles en toute saison et situées à moins de 10 km du fleuve Niger et la présence d'une forte densité de *An.gambiae s.l.*
Le climat est de type sud soudanien avec une saison des pluies qui dure de juin à octobre et une saison sèche comprenant une saison sèche fraiche (novembre à février) et une saison sèche chaude (mars à mai). Les températures sont très variables tout au long de l'année (16,2 ºC et 40, 5ºC). La moyenne des précipitations annuelle
était de 1039,2 mm. Le pic de la saison des pluies se situe entre août et septembre. Le relief est marqué par la présence d'une vaste plaine rizicole de plus de 900 hectares qui s'étale entre les villages et le fleuve Niger. La végétation est du type de savane herbeuse avec quelques galeries forestières le long du fleuve Niger. Les grands arbres comme le karité (*Vitellaria paradoxa*) le Néré (*Parkia biglobosa*), le manguier (*Mangifera indica*) l'oranger (*Citrus sinensis*) sont rencontrés, ainsi que des arbustes recouvrant une strate herbacée.

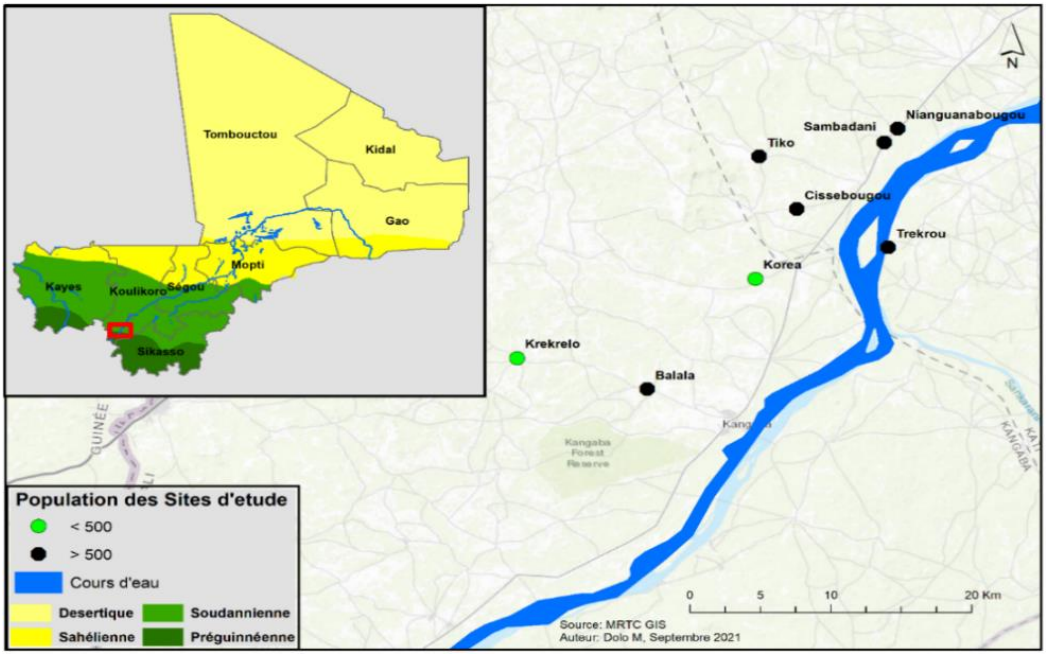


Figure 1 : Localisation géographique des villages d'étude

2.2. Composition et confection Stations d'appâts sucrés attractifs « ASB »

Les stations d'appâts attractifs sucrés ASB étaient composes par un stimulant alimentaire (sucre alimentaire) dosé à une concentration de 77% (Louis Dreyfus, Israël) ; un attractif (sirop de datte) dosé à une concentration de 22 % (BaitStabP^{TM}P) et une substance à libération lente à 10 % de concentration. Elles contenaient également un produit conservateur antifongique et anti-bactériologique dosé à 1 %

(BaitStabTM). Toutes les stations étaient marquées par un colorant orange dosé à 0,5 % de carmoisine E122, (Stern, Natanya, Israël).
Les appâts sont placés dans un cadre rectangulaire en plastique blanc. La face interne des stations était faite d'une membrane en plastique noir de type SEBS (Styrene Ethylene Butylene Styrene), perméable aux émanations. La membrane diffuse des émanations attirant les moustiques, et est pénétrable par le proboscis du moustique qui se nourri à travers elle. Le plastique noir était divisé en 16 cellules contenant 100 g de produit avec ou sans toxine (**Figure 2**). Les stations ont toutes été conçues et fournies par Westham Innovations LTD (Tel Aviv, Israël).



A- Composantes d'une Station ASB **B-** Station ASB fixée sur le mur extérieur d'une habitation

Figure 2 : Photos de Station ASB

2.3. Disponibilité des sources naturelles de sucre

La disponibilité des sources de sucre a été déterminée en collectant les moustiques à l'aide de dix pièges à lumière ultraviolette (UV) de type CDC (CDC (modèle 512 de la société John W. Hock, Gainesville, Floride, États-Unis) une fois par mois d'avril 2016 à février 2017 pendant la saison sèche et pluvieuse.

2.4. Compétitivité des moustiques se nourrissant de sources naturelles de sucre et ceux des stations d'appâts sucrés attractifs

Les tests d'évaluation sur l'alimentation des moustiques (*An. gambiae s.l.)* sur les sources naturelles de sucre par rapport à celle des stations d'appâts ont été menés en août et septembre 2016. Avant la mise en place des stations d'appâts des collectes de moustiques ont été effectuées avec 10 pièges CDC à UV par nuit. Les moustiques qui s'étaient engorgés sur les sources naturelles de sucre ont été vérifiés par le test à l'Anthrone Froid.
Les jours suivants, 5636 stations, à raison deux stations d'appâts (2) par maison suspendues à 1,8 m au-dessus du sol, ont été déployées dans les mêmes villages comme alternative aux sources naturelles de sucre.

2.5. Identification et conservation des moustiques

Après chaque capture, les échantillons de moustiques collectés ont été placés dans des boîtes de Pétri bien étiquetées. Les espèces d'*An. gambiae* s.l. ont été triées à l'aide de pinces et identifiées selon les clés de détermination morphologique de Gillies et de Coetzee [16]. Les moustiques, ont été conservés au frais dans des glacières contenant de la glace, puis transportés au laboratoire de terrain pour être identifiés puis analysés. Les moustiques mâles et femelles contenant un colorant alimentaire ont d'abord été identifiés visuellement à l'aide d'une loupe binoculaire**.**

2.6. Traitement des moustiques pour la recherche de sucre naturel par le test à l'Anthrone Froid chez le moustique

La teneur en sucre dans l'intestin des moustiques a été déterminée par un test modifié à l'Anthrone Froid pour le fructose [18,19]. Ce test permet ainsi de mettre en évidence la présence du sucre végétal (fructose) chez les moustiques La procédure consiste en la préparation du réactif et au dosage du fructose. Le Réactif du test à l'Anthrone est préparé avec 0,15% d'Anthrone (Sigma, St Louis MO, USA) dans de l'acide sulfurique à 72 %. Chaque moustique a été placé dans un des puits d'une plaque de micro-titration à fond plat et humidifié avec 20 µl d'éthanol à 100%. Une aliquote de 200 µl de réactif a été ajoutée dans chaque puits. Les échantillons ont été écrasés avec une tige de verre lavée à plusieurs reprises avec de l'eau et essuyée. Les moustiques ont été examinés après incubations pendant 60 min à

25°C et les dépôts de sucre ont été identifiés par une coloration bleu /vert. Le test a été considéré comme positif lorsque la couleur du réactif d'Anthrone change du jaune citron au vert clair, bleu ou au vert foncé et les moustiques correspondants sont dits « positifs » témoignant qu'ils ont pris un récent repas de sucre végétal [19].

2.7. Considérations éthiques

Le protocole de l'étude a été approuvé par le comité d'éthique de la FMOS sous le NP^0 P2015/107/CE/FMPOS. Le consentement des populations de la zone d'étude a été obtenu.

2.8. Analyse des données

Le paramètre évalué était le taux de prise de sucre sur les sources naturelles et les stations d'appâts attractifs sucrés. Les données ont été analysées par le logiciel PrismGraphPad (version 7) sur windows. Le test statistique de Chi² de Fisher a été utilisé pour la comparaison des proportions avec un intervalle de confiance à 95 %.

3. Résultats et discussion

Cette étude nous a permis de d'évaluer le comportement de prise de sucre des *An. gambiae* s.l. sur les sources végétales en concurrence avec les stations d'appâts dans les huit villages suivant les saisons

3.1. Alimentation saisonnière sur les sources naturelles de sucre

Un total de 2800 femelles d'An. gambiae s.l. ont été capturées pendant les saisons sèche et pluvieuse au cours d'une nuit de collecte effectuée dans 8 villages. Le résultat du test à l'Anthrone a révélé que 47,17 % (1321/2800) des moustiques collectés avaient pris un jus sucré d'origine végétale. Les moustiques positifs au test à l'Anthrone étaient colorés en vert ou bleu foncé.



Figure 3 : Photographie de plaques montrant la coloration bleu/vert de repas sucré naturel dans l'intestin des moustiques après le test à l'Anthrone

Tableau 32 : Variation saisonnière du taux de repas sucré d'origine végétale chez An. gambia s.l. déterminée par le test à l'Anthrone d'avril 2016 à février 2017

Période 2016/2017	**Saison Sèche chaude**		**Saison des pluies**					**Saison sèche fraiche**			
Mois	**avril**	**mai**	**juin**	**juil**	**août**	**sept**	**oct**	**nov**	**dec**	**janv**	**fev**
N testés	50	50	100	400	400	400	400	400	200	200	200
Femelles + sucre	14	16	55	193	238	175	198	198	105	78	51
% femelles + sucre	28,00	32	55	48,25	59,25	46,00	43,75	49,50	52,50	39,00	25,50

N : nombre de moustiques ; **% :** pourcentage ; **+ :** positif

Le **Tableau 1** ci-dessus montre la proportion de moustiques positifs au test à l'Anthrone.
Pendant la saison des pluies et au début de la saison sèche (de juin à décembre 2016), les sources de sucre étant abondantes. Durant cette période, 43,75 à 59,25 % des femelles d'*An. gambiae* s.l. étaient alimentées au sucre. Au milieu et à la fin de la saison sèche, les sources de sucre se sont raréfiées (de janvier à mai) et moins de moustiques se sont révélés positifs au sucre (25,5 à 39 %).
Tout au long de l'année, les moustiques mâles et femelles avaient accès au sucre végétal (sécrétions de plantes, fruits et miellats).
Ces résultats confirment que les moustiques ont accès aux sources de sucre dans leurs habitats et ce quelle que soit la saison avec une différence significative entre le taux de prise de sucre entre la saison pluvieuse et la saison sèche (p = 0,0002 IC à 95 % : 4,0719-12,9280). Ces résultats rejoignent ceux de Ouedrago, 2008 qui lors d'une étude a démontré que les anophèles avaient accès au sucre végétale toute l'année dans 2 localités de l'ouest du Burkina Faso [21].
Par ailleurs pendant la saison sèche, la majeure partie de la population d'anophèles s'est détournée vers l'alimentation des tissus végétaux, et du miellat ce qui a souvent donné lieu à de très petits repas de sucre. Ce comportement trophique du moustique est particulièrement fréquent pendant la saison sèche et dans les localités ou les sources de sucre se font rares ou les plantes sont soumises à la chaleur et au stress hydrique [12,22]**.** Ce sucre provenant des tissus végétaux peuvent aussi servir d'apport de nutriment à l'anophèle femelle pour survivre assez longtemps et accomplir au moins un cycle gonotrophique [23]. Ce qui pourrait favoriser le maintien de la population vectrice en saison sèche. En somme cette expérience montre que les moustiques ont accès au sucre dans la nature en toute saison. Une méthode de lutte antivectorielle utilisant ce comportement serait efficace et pourrait aboutir au développement d'une méthode de contrôle ciblé et innovante.

3.2. Alimentation quotidienne des moustiques à l'aide des stations d'appâts par rapport aux sources de sucre naturelles

Tableau 2 : Proportion d'An. gambiae s.l. se nourrissant de sources naturelles de sucre dans 8 villages de la zone d'étude en août et septembre 2016

Moustiques	Absence stations d'appâts attractifs sucrés marqués			
	Nombre total de moustiques capturés	Nombre de moustiques testés à l'Anthrone	Nombre de moustiques positifs au test Anthrone	Pourcentage %
Femelle	1256	690	348	50,44
Mâle	462	360	191	53,06

Les expériences d'évaluation de prise de repas par *An. gambiae* s.l. sur les sources naturelles de sucre et les stations d'appâts attractifs sucrés ont été menées au mois d'août et septembre au moment où les sources de sucre naturelles étaient abondantes.
Avant la mise en place des stations d'appâts, 1256 femelles et 462 mâles d'*An. gambiae* s.l. collecte, 50, 44 % de femelles et 53,06 % de mâles étaient positifs au repas de sucre naturel **(Tableau 2).** Il n'existait pas une différence statistiquement significative entre les femelles et les mâles nourris au sucre naturel (p= 0,063).

Tableau 3 : Proportion d'An. gambiae s.l. se nourrissant de sources naturelles par rapport aux stations d'appâts attractifs sucrés dans 8 villages de la zone d'étude en août-septembre 2016

Moustiques	N	n testé Anthrone	Présence des stations d'appâts attractifs sucrés marqués			
			n positif Anthrone		n marqué par les stations	
			Effectif	%	Effectif	%
Femelle	1265	365	96	26,30	418	33,03
Mâle	357	268	85	31,72	99	27,73

N : nombre de moustiques capturés ; **n** : nombre de moustiques

Après le déploiement des stations d'appâts, 1256 femelles et 357 anophèles mâles ont été collectés dont 33,04 % (418/1256) de femelles et 27,73 % (99/357) des mâles qui se sont nourris sur ces stations. Cependant 26,30 % (96/365) de femelles et 31,72 % de mâles (85/268) s'étaient nourris sur des sources naturelles de sucre (**Tableau 3**). Il n'y avait pas de différence statistiquement significative entre les taux d'engorgement sur station d'appâts comparé à ceux sur les sources naturelles de sucre (p = 0,4231).
La présence des stations ASB a attiré efficacement les anophèles mâles et femelles malgré la disponibilité maximale de ces sucres pendant la saison des pluies. Le nombre d'anophèles se nourrissant du sucre des stations ASB, était élevé et répondait au seuil requis d'engorgement quotidien des appâts du quart de la population soit 33,04 % de femelles et 27,73 % des mâles. Cela rejoint d'autres études qui ont obtenu des résultats semblables en procédant par pulvérisation foliaire dans la région de Mopti avec *An. gambiae* s.l., à Bamako avec *Ae. aegypti* et en Israël chez *An. Sergentii* [13,24,25].
La présence des stations ASB a induit un changement de comportement des moustiques qui ont trouvé les appâts plus attrayants que les sources de sucre naturelle [26]. Les stations ASB peuvent donc compétir avec les sources naturelles de sucre dans la zone d'étude. Elles pourraient contribuer à renforcer les outils de lutte contre les vecteurs à l'extérieur et compléter les autres outils de lutte à l'intérieur notamment les MILDAs et la PID à effet rémanent.

4. Conclusion :

Cette étude révèle que la population d'*An. gambiae* s.l. mâles et femelles peuvent se nourrir des sucres végétales en toute saison. Elle préfère prendre leur repas de sucre sur les stations d'appâts en saison pluvieuse bien que les sources de sucre végétales soient abondantes.
Les travaux futurs devraient étudier l'efficacité des stations ATSB contenant la toxine sur la réduction de la population vectrice associé à l'utilisation des MILDA et/ou de la PID.

7. Références

1. Bhatt S, Weiss DJ, Cameron E, Bisanzio D, Mappin B, Dalrymple U, et al. The effect of malaria control on Plasmodium falciparum in Africa between 2000 and 2015. Nature. 8 oct 2015 ;526:207-11.
2. OMS. (2020). Rapport 2020 sur le paludisme dans le monde : Messages généraux.
3. Antonio-Nkondjio C, Sonhafouo-Chiana N, Ngadjeu CS, Doumbe-Belisse P, Talipouo A, Djamouko-Djonkam L, et al. Review of the evolution of insecticide resistance in main malaria vectors in Cameroon from 1990 to 2017. Parasit Vectors. 10 oct 2017;10(1):472.
4. Cisse MBM, Keita C, Dicko A, Dengela D, Coleman J, Lucas B, et al. Characterizing the insecticide resistance of Anopheles gambiae in Mali. Malar J. 22 août 2015;14(1):327.
5. Keïta M, Kané F, Thiero O, Traoré B, Zeukeng F, Sodio AB, et al. Acetylcholinesterase (ace-1R) target site mutation G119S and resistance to carbamates in Anopheles gambiae (sensu lato) populations from Mali. Parasit Vectors. 5 juin 2020;13(1):283.
6. Keita M, Sogoba N, al. Multiple Resistance Mechanisms to Pyrethroids Insecticides in Anopheles gambiae sensu lato Population From Mali, West Africa | The Journal of Infectious Diseases | Oxford Academic [Internet]. [cité 18 juill 2023]. Disponible sur: https://academic.oup.com/jid/article/223/Supplement_2/S81/6255910
7. Indoor and outdoor malaria vector surveillance in western Kenya: implications for better understanding of residual transmission | SpringerLink [Internet]. [cité 18 juill 2023]. Disponible sur: https://link.springer.com/article/10.1186/s12936-017-2098-z
8. Doumbe-Belisse P, Ngadjeu CS, Sonhafouo-Chiana N, Talipouo A, Djamouko-Djonkam L, Kopya E, et al. High malaria transmission sustained by Anopheles gambiae s.l. occurring both indoors and outdoors in the city of Yaoundé, Cameroon. Wellcome Open Res. 23 déc 2018; 3:164.
9. Govella NJ, Chaki PP, Killeen GF. Entomological surveillance of behavioural resilience and resistance in residual malaria vector populations. Malar J. 11 avr 2013;12(1):124.
10. Musiime AK, Smith DL, Kilama M, Rek J, Arinaitwe E, Nankabirwa JI, et al. Impact of vector control interventions on malaria transmission intensity, outdoor vector biting rates and Anopheles mosquito species composition in Tororo, Uganda. Malar J. 27 déc 2019;18(1):445.
11. Foster WA. Mosquito Sugar Feeding and Reproductive Energetics. Annu Rev Entomol. 1995;40(1):443-74.
12. Plant tissues: the frugal diet of mosquitoes in adverse conditions - Müller - 2005 - Medical and Veterinary Entomology - Wiley Online Library [Internet]. [cité 18 juill 2023]. Disponible sur: https://resjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2915.2005.00590.x

13. Müller GC, Beier JC, Traore SF, Toure MB, Traore MM, Bah S, et al. Successful field trial of attractive toxic sugar bait (ATSB) plant-spraying methods against malaria vectors in the Anopheles gambiae complex in Mali, West Africa. Malar J. 21 juill 2010;9(1):210.
14. Qualls WA, Müller GC, Traore SF, Traore MM, Arheart KL, Doumbia S, et al. Indoor use of attractive toxic sugar bait (ATSB) to effectively control malaria vectors in Mali, West Africa. Malar J. 5 août 2015;14(1):301.
15. Zhu L, Müller GC, Marshall JM, Arheart KL, Qualls WA, Hlaing WM, et al. Is outdoor vector control needed for malaria elimination? An individual-based modelling study. Malar J. 3 juill 2017;16(1):266.
16. Gillies MT, De Meillon B. The Anophelinae of Africa south of the Sahara (Ethiopian Zoogeographical Region). Anophelinae Afr South Sahara Ethiop Zoogeographical Reg [Internet]. 1968 [cité 18 juill 2023]; Disponible sur: https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19692900946
17. ~~Gillies MT. A Supplement to the Anophelinae of Africa South of the Sahara.~~
18. Schlein Y, Jacobson RL. Mortality of Leishmania major in Phlebotomus papatasi Caused by Plant Feeding of the Sand Flies. Am J Trop Med Hyg. 1 janv 1994;50(1):20-7.
19. Schlein Y, Jacobson RL. Sugar meals and longevity of the sandfly Phlebotomus papatasi in an arid focus of Leishmania major in the Jordan Valley. Med Vet Entomol. 1999;13(1):65-71.
20. Gary Jr RE, Foster WA. Anopheles gambiae feeding and survival on honeydew and extra-floral nectar of peridomestic plants. Med Vet Entomol. 2004;18(2):102-7.
21. Ouédraogo KR. Mise en évidence de l'alimentation sucrée chez les vecteurs du paludisme dans deux localités de l'ouest du Burkina Faso. 2008;
22. Stone CM, Foster WA. Plant-sugar feeding and vectorial capacity. In: Takken W, Koenraadt CJM, éditeurs. Ecology of parasite-vector interactions [Internet]. Wageningen: Academic Publishers; 2013 [cité 18 juill 2023]. p. 35-79. (Ecology and control of vector-borne diseases). Disponible sur: https://doi.org/10.3920/978-90-8686-744-8_3
23. Qualls WA, Xue RD, Beier JC, Müller GC. Survivorship of adult Aedes albopictus (Diptera: Culicidae) feeding on indoor ornamental plants with no inflorescence. Parasitol Res. 1 juin 2013;112(6):2313-8.
24. Sissoko F, Junnila A, Traore MM, Traore SF, Doumbia S, Dembele SM, et al. Frequent sugar feeding behavior by Aedes aegypti in Bamako, Mali makes them ideal candidates for control with attractive toxic sugar baits (ATSB). PLOS ONE. 17 juin 2019;14(6):e0214170.
25. Revay EE, Schlein Y, Tsabari O, Kravchenko V, Qualls W, De-Xue R, et al. Formulation of attractive toxic sugar bait (ATSB) with safe EPA-exempt substance significantly diminishes the Anopheles sergentii population in a desert oasis. Acta Trop. 1 oct 2015; 150:29-34.
26. Beier JC, Müller GC, Gu W, Arheart KL, Schlein Y. Attractive toxic sugar bait (ATSB) methods decimate populations of Anopheles malaria vectors in arid environments regardless of the local availability of favoured sugar-source blossoms. Malar J. 1 févr 2012;11(1):31.

Caractérisation pharmacotechnique de pectines obtenues avec différentes variétés de mangue de Côte d'Ivoire pour une application pharmaceutique

Awa Nakognon TUO-KOUASSI[1], Désirée Mariette YÉHÉ[2], Clémence Kakwokpo N'GUESSAN-GNAMAN[1], Rosine Désirée N'KUITCHOU-CHOUGUO[1], Alain N'GUESSAN[1], Gnahoré José Arthur LIA[1], Sandrine Armelle AKA-ANY-GRAH[1], Ismael DALLY[1], Armand Angely KOFFI[1]

[1]*Université Félix Houphouët-Boigny, UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Laboratoire de Pharmacie galénique, Biopharmacie, Cosmétologie, Management et Législation pharmaceutique, BPV 34 Abidjan 01, Abidjan-Côte d'Ivoire*

[2]*Université Félix Houphouët-Boigny, UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Laboratoire de Sciences analytiques et de Santé publique, BPV 34 Abidjan 01, Abidjan-Côte d'Ivoire*

Auteur correspondant : awa.tuo@gmail.com

Résumé

Contexte : La mangue est l'un des fruits tropicaux les plus répandus dans le monde. Sa pelure contient de la pectine, possédant des propriétés antioxydantes et gélifiantes . L'objectif de ce travail était de mettre en évidence l'intérêt d'utilisation de la pectine de mangue dans la mise au point de formes pharmaceutiques. **Méthodologie** : Différentes varietés de mangues, disponibles en Côte d'Ivoire, ont fait l'objet de cette étude. L'extraction de la pectine à partir de la poudre de leur pelure séchée et broyée, a été effectuée en milieu acide par la technique aux micro-ondes. Les degrés d'estérification (DE) des pectines ont été déterminés après dosage titrimétrique. Le pH et les propriétés d'écoulement des gels obtenus à partir de ces pectines ont été évalués respectivement à partir d'un pHmètre et du rhéomètre rotatif de Malvern. **Résultats** : Les pectines obtenues avaient une couleur brune, une odeur aromatique et un aspect cristallin. Elles avaient des DE variables et étaient faiblement méthylés. Les gels obtenus avaient des pH et des viscosités variables selon la variété de mangue, avec un caractère rhéofluidifiant. **Conclusion et perspectives** : Les variétés de mangues avaient des caractéristiques similaires mais des propriétés rhéologiques différentes. Des études texturales et de stabilité devront être réalisées.

Mots clés : Mangifera indica; LMP pectine; gels; propriétés d'écoulement

Pharmacotechnical characterization of pectins obtained from different varieties of mango from Côte d'Ivoire for pharmaceutical application

Abstract

Context : Mango is one of the most common tropical fruits in the world. Its peel contains pectin, which has antioxidant and gelling properties. The objective of this work was to highlight the interest of using mango pectin in the development of pharmaceutical forms. **Methodology** : Different varieties of mangoes, available in Côte d'Ivoire, were used in this study. The extraction of the pectin from their dried and ground peel powder was carried out in an acid medium by the microwave technique. The degrees of esterification of the pectins were determined after titrimetric determination. The pH and the flow properties of the gels obtained from these pectins were evaluated respectively using a pH meter and the Malvern rotational rheometer. **Results** : The pectins obtained had a brown color, an aromatic odor and a crystalline appearance. They had variable DEs and were weakly methylated. The gels obtained had variable pH and viscosities depending on the variety of mango, with a shear-thinning character. **Conclusion and prospect** : Mango varieties had similar characteristics but different rheological properties. Textural and stability studies will have to be carried out.

Keywords : Mangifera indica; LMP pectin; gels; flow properties

1. Introduction

La pectine constitue environ 30% des parois cellulaires primaires des plantes [1]. Cependant, seules quelques plantes sont traitées comme sources de pectines commerciales, en fonction du rendement, du temps et du coût des procédures d'extraction, des propriétés souhaitées des pectines extraites et de la disponibilité des matières premières [2]. Les substances pectiques extraites des tissus frais ou de la matière sèche des fruits et légumes varient de 0,1% à 30%, selon la source et les méthodes d'extraction. Différents degrés d'estérification des pectines peuvent être obtenus. Les principales sources sont : les agrumes (6-26%), la coque de soja (18-

28%), la mangue (9-29%) et le raisin (13-32%) [3]. Jusqu'à présent, la pectine est principalement produite à partir de déchets de fruits et légumes [3,4].
Différentes procédures d'extraction sont décrites, avec un accent particulier sur les conditions qui les rendent plus ou moins appropriées à l'extraction de pectines pour des applications biomédicales. La gélification en boîte à œufs permet à la pectine de former un hydrogel solide dans une solution aqueuse. Plusieurs formulations de pectine (hydrogels, films, micro et nanoparticules) ont été utilisées jusqu'à présent pour diverses protéines et substances actives en faisant varier le type et les concentrations du polymère. Quelques travaux ont déjà été publiés sur la pectine et ses applications dans la libération contrôlée [5–12].
La pectine de mangue a été choisie non seulement dans un processus de valorisation des déchets de peaux de mangues car la mangue représente la troisième production fruitière de la Côte d'Ivoire [13], mais aussi pour diminuer les effets néfastes de ces déchets sur l'environnement et la santé. Aussi, la peau de mangue représente une excellente source de pectine avec des pectines hautement et faiblement méthylées [14]. Quatre cultivars de mangue de la Côte d'Ivoire (variétés Amélie, Kent, Mangot Noukourouni et Zill) ont été sélectionnés en fonction de leur caractère fibreux et de leur disponibilité sur toute. Différentes pectines ont été obtenues de ces quatre variétés de mangue puis caractérisées dans le but de formuler des gels de pectines de mangue car du type de pectine dépend la structure du gel. Des hydrogels de ces pectines ont été préparés et caractérisés. Le pH et les propriétés rhéologiques ont été déterminées.

2. Matériel et méthodes

Les mangues des variétés :Amélie, Kent, Mangot Noukourouni, Zill provenaient du nord de la Côte d'Ivoire. L'acide citrique, le citrate de sodium dihydraté, le NaOH, l'éthanol absolu et l'HCl, tous de grade analytique, ont été obtenus chez Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). L'eau distillée a été atilisée tout au long de cette étude.

2.1. Récolte des mangues et identification des variétés

Les mangues ont été obtenues chez des producteurs exportateurs de mangues en Mai 2021 à Korhogo (Nord de la Côte d'Ivoire) et identifiées par un botaniste. Leur identification a été effectuée au Centre National de Floristique (CNF) à Abidjan (Côte d'Ivoire), conformément herbiers Nº UCJ000983-UCJ000986.

2.2. Traitement des mangues

Les mangues ont été lavées à l'eau savonneuse et débarrassées de la peau. Les peaux de mangues ont été nettoyées et ensuite séchées à l'étuve à 40°C pendant 48 heures. Les peaux de mangues séchées ont été finement broyées à l'aide d'un broyeur-mixeur à couteaux Grindomix GM 300 (Retsch®) et tamisées à l'aide d'un tamis de mailles 50 µm. La poudre de peaux de mangues obtenue a été conservée dans des pots au réfrigérateur avant les extractions.

2.3. Extraction de la pectine de mangue (PM)

Vingt grammes de poudre de mangues séchées ont été mélangés à 600 ml de solution HCl 1N diluée à pH 1,5. Le mélange a été passé aux micro-ondes à une fréquence de 500W pendant 20 min. Les filtrats ont été centrifugés à 4800 rpm pendant 20 min pour éliminer les particules grossières restantes. La pectine extraite est alors précipitée par de l'éthanol à 95% puis séchées pendant 48h à l'étuve à 40 ± 1°C, avec une humidité de 35 ± 2% [15]. La poudre est enfin broyée, tamisée à l'aide d'un tamis de mailles 50 µm. La poudre est conditionnée dans des tubes en plastique puis stockée au réfrigérateur à 4 ± 2°C avant d'être caractérisée. Le rendement (%) de l'extraction a été calculé à partir de l'équation suivante : Rendement d'extraction (%) = (Mo/M) x 100, Mo est la masse de la pectine séchée obtenue et M est la masse de la poudre de peaux de mangue séchées.

2.4. Détermination du degré d'estérification (DE) des pectines de mangue

50 mg de pectine de mangue ont été dissous dans de l'eau distillée (100 mL). Après avoir ajouté cinq gouttes de phénolphtaléine, la solution a été titrée avec du NaOH 0,05 M jusqu'à ce qu'elle

devienne rose pâle ; le volume de NaOH 0,05 M obtenu est considéré comme le volume initial (V1). 10 ml de NaOH 0,5 M sont rajoutés et le mélange est agité et laissé au repos pendant 15 minutes à 30°C. Le mélange est ensuite complété avec 10 ml de HCl 0,5 M et la solution est agitée jusqu'à ce qu'elle devienne incolore. Cinq autres gouttes de phénolphtaléine ont été additionnées, et l'échantillon a été titré avec du NaOH 0,5 M jusqu'à ce qu'il présente un rose pâle persistant [16]. Ce point final de titration a été enregistré comme le volume final (V2). DE (%) = (Volume final V2/ (Volume initial V1 + Volume final V2) x 100.

2.5. Préparation des gels de pectine de mangue

La préparation des gels de pectine de mangue a été réalisée selon la méthode modifiée de Vithanage et *al.,* [17]. 2% de pectines LMP ont été dissous dans du tampon citrate (sodium citrate dihydraté + acide citrique) et chauffés à 65°C, sous agitation constante à 800 rpm pendant 10 min. Une solution de CaCl2 (0,2% m/m) a ensuite été ajoutée et vigoureusement agitée dans la solution. Les gels obtenus ont été conservés au réfrigérateur à 4 ± 2°C pendant 24h, avant d'être analysés.

2.6. Mesure du pH des gels de pectine de mangue

Le pH des gels de pectine de mangue provenant des quatre variétés a été mesuré avec un pH-mètre pH HI 2211 (Hanna Instruments, Neo-Tech SA). Les mesures de pH ont été effectuées sur les gels de pectine de mangue, 1 heure après refroidissement et disparition des bulles d'air à 20°C avant d'être conservés au réfrigérateur.

2.7. Caractérisation rhéologique des gels

La détermination des propriétés rhéologiques a été réalisée avec le rhéomètre rotatif Kinesus (Malvern Instruments, Massy, France), en utilisant une géométrie plan-plan, avec un gap de 1 mm. L'appareil est équipé d'un couvercle pour couvrir la surface exposée des échantillons afin d'éviter le séchage. La géométrie plan-plan et le choix d'un entrefer adéquat de 1 mm permet d'éviter la fracturation possible du gel autour de la troncature. Les propriétés rhéologiques des gels ont été déterminées en utilisant l'analyse des plus petites déformations des propriétés viscoélastiques dans la région viscoélastique linéaire (LVR) [18]. Pour déterminer les paramètres corrects, la LVR a été obtenue en utilisant un balayage de déformation par oscillation à une fréquence de 1 Hz sous une plage de contrainte allant de 0,01 à 10 Pa. Les tests ont été répétés trois fois en utilisant environ 10 grammes de gel à chaque fois et la valeur moyenne des répétitions a été utilisée pour calculer les paramètres rhéologiques. Les valeurs obtenues ont été analysées par le logiciel de traitement des données rSpace (Malvern Instruments, Massy, France).

2.7.1. Détermination des propriétés d'écoulement et de thixotropie en fonction du cisaillement

L'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement qui a varié de 0,01 à 50 s^{-1} a permis de déterminer le rhéogramme ou la courbe d'écoulement. La viscosité dynamique de cisaillement des gels a été évaluée en fonction du taux de cisaillement qui a été augmenté de 0,01 à 50 s^{-1} en 30 s. Ensuite, le taux de cisaillement stable de 50 s^{-1} a été maintenu pendant 30 s, suivi d'une rampe vers le bas pour revenir à 0 s^{-1} en 30 s. La détermination des propriétés d'écoulement a été réalisée à 25 ± 1°C pour les quatre gels tout en utilisant le modèle d'Herschel-Bulkley pour les fluides rhéofluidifiants possédant une contrainte critique [19] : $\tau = K\,\gamma^n + \tau_0$, τ = contrainte de cisaillement (Pa) ; γ = vitesse de cisaillement (s^{-1}) ; n = indice d'écoulement ; K = indice de consistance ($Pa.s^n$), τ_0 = contrainte critique (Pa).

2.7.2. Mesure de la viscoélasticité des gels et test oscillatoire

Des balayages en fréquence ont été effectués entre 0,01 et 100 Hz à faible déformation (1%) et réalisés à 25 ± 1°C. Le profil de balayage de fréquence des gels a été obtenu en mesurant G' et G″. Le module élastique (G') est une mesure de l'énergie stockée et récupérée par cycle de déformation sinusoïdale. Il s'agit d'une mesure de la nature élastique des échantillons. Le module visqueux (G″) est une mesure de l'énergie perdue par cycle de déformation sinusoïdale. Il s'agit d'une indication de la nature visqueuse des échantillons. Le module élastique G' en

fonction de la fréquence peut fournir des informations sur les caractéristiques du gel [18]. La dépendance du module élastique G' avec la fréquence a été ajustée à l'aide de l'équation [20] : $G' = K(\omega)^n$.

2.7.3. Mesure de l'influence de la température sur la viscoélasticité des gels

Les modules G et G″ ont été enregistrés en fonction de la température en utilisant une fréquence de 1 Hz et une déformation de 1 % pour être dans la région viscoélastique linéaire. Les expériences ont été effectuées en chauffant les échantillons de 5 à 90 °C avec un retour de température finale à 25 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

3. Analyse statistique

Chaque expérience a été effectuée en triple et les résultats ont été présentés sous la forme de moyenne ± écart-type.

4. Résultats et discussion

4.1. Caractérisation pharmacotechnique des pectines de mangue (PM)

Les rendements d'extraction (RE) et degrés d'estérification (DE) des pectines de mangue (PM) sont répertoriés dans le tableau 1. Les RE et les DE ont varié respectivement entre 12-24 % et 20-31 % confirmant que les pectines obtenues étaient faiblement méthylées (LMP). Les teneurs en eau des pectine étaient faibles autour de 7 %.

Tableau 1 : Caractérisation pharmacotechnique des pectines de mangue (PM)

Variétés de mangues	Rendement d'extraction (%)	Degré d'estérification (%)	Teneurs en eau (%)
Amélie	24 ± 0,9	27 ± 0,4	7,1 ± 0,2
Kent	17 ± 0,7	20 ± 0,3	7,4 ± 0,6
Mangot noukourouni	22 ± 0,7	31 ± 0,4	7,3 ± 0,4
Zill	19 ± 1,1	31 ± 0,3	7,4 ± 0,3

Les valeurs sont exprimées sous forme de moyenne ± écart type, n = 3

Le rendement et le type de pectine de mangue dépendent du cultivar et des conditions d'extraction. La pectine obtenue était faiblement méthylée et peut former des gels en présence de cations divalents, ce qui en fait un support idéal pour l'administration d'agents bioactifs [21,22].

4.2. Préparation des gels de pectine de mangue

Des gels ont été obtenus à partir des solutions de pectine LMP en ajoutant une solution de chlorure de calcium car les chaînes de polyuronate des LMP pouvaient être liées par le calcium pour produire des agrégats par la structure dite " boîte à œufs ", même si le mécanisme diffère légèrement du modèle " boîte à œufs " décrit pour les alginates [23]. Ces agrégats sont les précurseurs de la formation de gel réduisant la solubilité de la pectine. La gélification se produit via la création de zones de jonction par les groupes galacturonates de la pectine avec des séquences spécifiques de monomères d'acide galacturonique disposés en parallèle. L'interaction entre les cations divalents et les groupes carboxylates dans les LMP implique une liaison intermoléculaire par chélation des cations, ce qui conduit à la formation d'agrégats macromoléculaires. De plus, les propriétés des gels obtenus par l'interaction entre la pectine et le calcium sont également influencées par le DE. Lorsque le DE diminue, une augmentation de la viscosité et de la fermeté du gel est constatée en présence d'ions calcium [24]. Les pH de ces gels figurent au tableau 2.

Tableau 2 : pH des gels de pectines de mangue (PM)

Type de gels par variétés de mangue	Amélie	Kent	Mangot noukourouni	Zill
pH	4,67 ± 0,37	4,65 ± 0,05	4,56 ± 0,04	4,78 ± 0,43

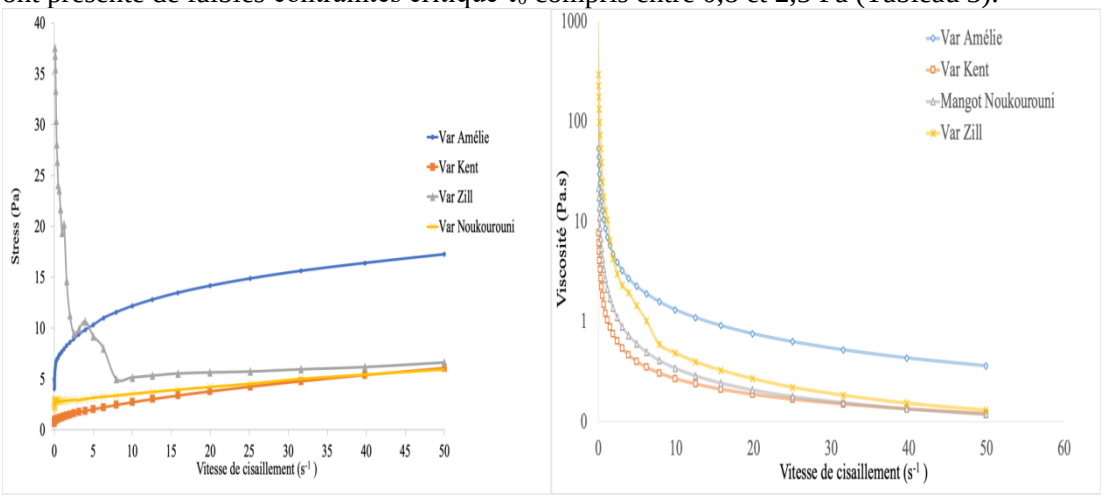
Les valeurs sont exprimées sous forme de moyenne ± écart type, n = 3

Ces pH ont varié de 4,56 à 4,78 (Tableau 2). Des auteurs ont trouvé des pH similaires pour des hydrogels de pectine LMP [25]. Ces pH étaient proches du pH du cuir chevelu (5,5) car un pH alcalin peut augmenter la charge électrique négative de la surface des fibres capillaires et, par conséquent, augmenter la friction entre les fibres [26].

4.3. Caractérisation rhéologique des gels

4.3.1. Détermination des propriétés d'écoulement des quatre gels de pectine de mangue à 25 ± 1◦C

Les propriétés d'écoulement ont été déterminées à 25 ± 1°C en vue de choisir un gel dans lequel sera incorporées les microparticules pour la suite des travaux. Les gels de pectine de mangue ont présenté de faibles contraintes critique τ_0 compris entre 0,8 et 2,5 Pa (Tableau 3).



(a) **(b)**

Figure 1 : Évolution de la contrainte de cisaillement (a) et de la viscosité (b) des gels de pectine de mangue en fonction de la vitesse de cisaillement à 25 ± 1◦C

Le gel de Zill semble présenter la viscosité la plus élevée à des vitesses de cisaillement faibles (Figure 1). Les viscosités dynamiques ont diminué en fonction de la vitesse de cisaillement (0,01-50 s^{-1}) montrant leur comportement rhéofluidifiant (Figure 1). Ce caractère rhéofluidifiant a également été mis en évidence par les valeurs de l'indice d'écoulement (n) qui étaient compris entre de 0,0 et 0,8 ; inférieurs à 1 (Tableau 3). Cette diminution de la viscosité peut s'interpréter par la séparation puis l'alignement progressif de macromolécules enchevêtrées pendant l'écoulement.

Tableau 3 : Paramètres rhéologiques des gels de pectine de mangue, données expérimentales à partir du modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley à 25 ± 1 °C

Type de gels par variétés de mangue	K (Indice de consistance en Pa.s)	n (Indice d'écoulement)	τ_0 (Contrainte critique en Pa)
Amélie	**6,5 ± 2,6**	**0,2 ± 0,0**	**2,2 ± 1,4**
Kent	0,5 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,8 ± 0,0
Mangot noukourouni	0,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	2,5 ± 0,1
Zill	20,1 ± 8,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

Les valeurs sont exprimées sous forme de moyenne ± écart type, n = 3

Ce comportement rhéofluidifiant a été observé dans des études sur des analyses rhéologiques de gels obtenus à partir de huit cultivars de mangues de différentes régions [27], il était aussi similaire à celui des gels sur des pectines de marc de pomme [28], de pulpe de betterave à sucre [29] et de peau de pamplemousse [30]. Le gel de pectine de mangue variété Amélie (GA) a été retenu pour la suite des travaux car il a présenté une consistante de 6,5 Pa.s (gel ni mou et ni dur) qui permettait d'inclure les microparticules et un caractère rhéofluidifiant prononcé

(n = 0,2) (Tableau 3). L'influence de la température sur la viscosité du gel de pectine de mangue variété Amélie (GA) a été mise en évidence à la température de 37 ± 1 °C.
L'influence de la température et la fréquence sur la viscoélasticité du gel (GA) a été déterminée. L'échantillon a été équilibré aux différentes températures avant que les mesures ne soient relevées.

4.3.2. Détermination de l'influence de la température sur la viscosité du gel de pectine de mangue variété Amélie

Le gel de pectine de mangue variété Amélie (GA) à la température de 37 °C a un indice de consistance de 0,4 Pa.s (Figure 2) moindre que celui du gel à la température de 25 °C (6,5 Pa.s) (Tableau 3). Ce résultat traduit une thermo fluidification du gel due à un désenchevêtrement des macromolécules sous l'influence de l'augmentation de la température

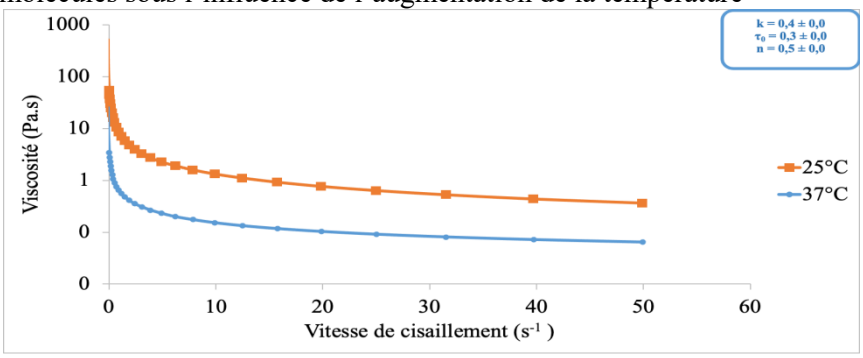


Figure 2 : Viscosités du gel de pectine de mangue variété Amélie en fonction de la vitesse de cisaillement à 25 ± 1 °C et à 37 ± 1 °C

4.3.3. Détermination des propriétés viscoélastiques du gel de pectine de mangue variété Amélie et test oscillatoire

Les modules élastiques G' et visqueux G'' ont été déterminés en faisant varier la fréquence entre 0,01 et 100 Hz à 25 ± 1 °C (Figure 3).

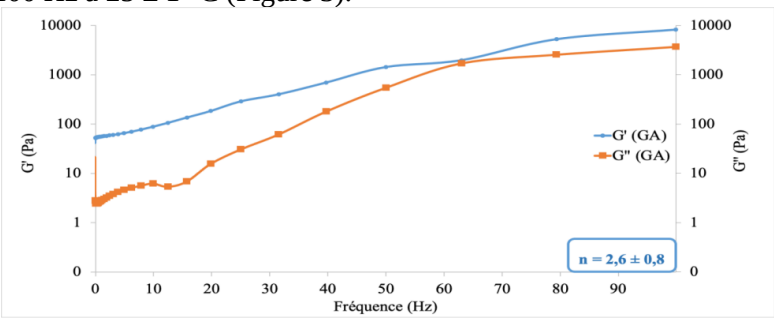


Figure 3 : Variation en fréquence des modules élastique (G') et visqueux (G'') du gel de pectine de mangue variété Amélie à 25 ± 1 °C

Quel que soit les fréquences, le module élastique est supérieur au module visqueux (Figure 3). Le gel se comportait essentiellement comme un fluide élastique confirmant la fermeté du gel de pectine de mangue variété Amélie |31], due à des enchevêtrements inter chaînes de la pectine moléculaire [32]. Ce résultat est similaire aux résultats obtenus sur les gels d'agarose en tant que gels de polysaccharides forts, en raison du module élastique dans ces polysaccharides plus grand que le module visqueux à toutes les fréquences [33]. Cependant à la fréquence de 63 Hz, les modules élastique et visqueux sont égaux (Figure 3). Le gel de pectine n'est donc pas viscoélastique. Lorsque G′ est tracé en fonction de ω (fréquence angulaire), le degré de dépendance de G′ peut être déterminé par les paramètres de la loi de puissance donnée par la relation $G' = K(\omega)^n$. D'après cette équation, K est une constante et n est la pente dans un tracé log-log de G′ en fonction de ω. Le paramètre n peut fournir des informations sur la structure du gel. Dans les gels covalents, n = 0, alors que dans les gels

physiques n > 0. Ainsi, (n) est lié à la force et à la nature du gel [22]. Une telle analyse permet d'identifier les matériaux réticulés de manière covalente et les gels physiques. Par conséquent, n peut être utilisé comme une mesure des caractéristiques du gel physique par rapport au gel réticulé de manière covalente [34,35]. En général, les gels alimentaires présentent un comportement légèrement dépendant de la fréquence, ce qui implique qu'ils sont de nature physique [36]. Le gel GA obtenu était de nature physique (car n = 2,6) avec des liaisons ioniques entre les unités galacturoniques de la pectine et le calcium (Figure 3).

4.3.4. Détermination de l'influence de la température sur la viscoélasticité du gel de pectine de mangue variété Amélie

La figure 4 montre le comportement du gel de pectine de mangue variété Amélie (GA) soumis à une plage de chauffage (5-90 °C). Sur toute la plage de températures, le gel GA a montré une grande stabilité thermique car le module élastique était supérieur au module visqueux (Figure 4). Ce résultat vient confirmer le caractère élastique dominant du gel GA observé précédemment. Aucun point de transition gel-sol n'a été observé. Cependant, une diminution des valeurs des modules élastique et visqueux lors du chauffage du gel GA a été observée de 5 à 65°C. Au-delà de 65°C, l'effet contraire a été noté.

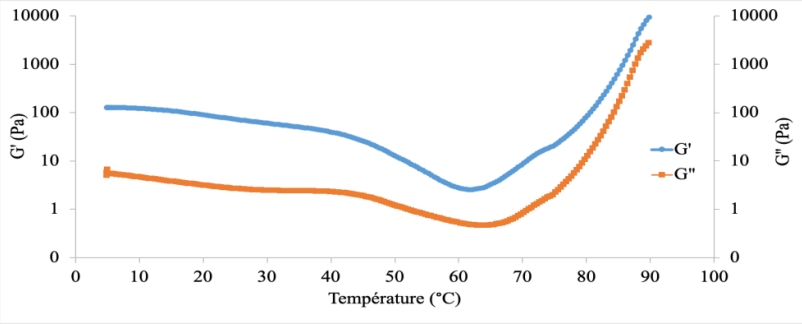


Figure 4 : Évolution des modules élastique (G') et visqueux (G'') du gel de pectine de mangue variété Amélie en fonction de la température

5. Conclusion

Les gels ont été préparés à partir de la pectine de mangue obtenue par une extraction à l'aide de micro-ondes à partir de peaux de mangues séchées de quatre cultivars de la Côte d'Ivoire afin de choisir la pectine qui serait adéquate pour la suite des travaux. Les rendements d'extraction des pectines de mangue étaient compris entre 12 à 24% et leurs teneurs en eau étaient faibles (7%). Les degrés d'estérification des pectines de mangue obtenus par titrimétrie variaient entre 20 et 31% confirmant leur caractère faiblement méthylé (LMP) car les degrés d'estérification étaient inférieurs à 50%. La préparation des gels à partir de chacune des différentes pectines de mangue faiblement méthylées (LMP) a été réalisée en présence de Ca^{2+} car les chaînes polyuronate des pectines faiblement méthylées (LMP) conduisent avec les cations divalents à une gélification en boîte à œufs et donnent des gels plus résistants. Les gels obtenus ont fait l'objet de diverses caractérisations qui ont permis de sélectionner le gel de pectine de mangue variété Amélie (GA). Le pH du gel GA était de 4,67 ; proche de celui du cuir chevelu (5,5); favorable à une tolérance cutanée. La caractérisation rhéologique du gel GA a été réalisée à 25°C (température ambiante) et 37°C (température corporelle). À 25°C, le gel a présenté une consistante de 6,5 Pa.s, un caractère rhéofluidifiant (n = 0,2) qui va faciliter l'étalement du gel sur les cheveux et une faible contrainte τ_0 qui permettra au gel de s'écouler facilement. À 37°C, l'influence de la température était notable avec une consistante de 0,4 Pa.s qui traduit une thermo fluidification du gel sous l'effet de l'augmentation de la température avec une contrainte τ_0 plus faible. L'augmentation de la température n'a pas modifié le caractère rhéofluidifiant du gel. Quel que soit les fréquences et les températures appliquées, le gel GA a montré un comportement élastique dominant témoignant de sa fermeté. Aussi, il se présentait comme un gel de nature physique avec des liaisons ioniques (car n > 1) selon les fréquences.

6. Bibliographie

[1]. Scheller, H. V.; Jensen, J. K.; Sørensen, S. O.; Harholt, J.; Geshi, N. Biosynthesis of Pectin. *Physiologia Plantarum* **2007**, *129* (2), 283–295.

[2]. Hui, Y. H.; Sherkat, F. *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set*; CRC Press: Boca Raton, 2006.

[3]. Munarin, F.; Tanzi, M. C.; Petrini, P. Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels. *Int J Biol Macromol* **2012**, *51* (4), 681–689.

[4]. Jayani, R. S.; Saxena, S.; Gupta, R. Microbial Pectinolytic Enzymes: A Review. *Process Biochemistry* **2005**, *40* (9), 2931–2944.

[5]. Nguyen, A. T.-B.; Winckler, P.; Loison, P.; Wache, Y.; Chambin, O. Physico-Chemical State Influences in Vitro Release Profile of Curcumin from Pectin Beads. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2014**, *121*, 290–298.

[6]. Munarin, F.; Guerreiro, S. G.; Grellier, M. A.; Tanzi, M. C.; Barbosa, M. A.; Petrini, P.; Granja, P. L. Pectin-Based Injectable Biomaterials for Bone Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (3), 568–577.

[7]. Munarin, F.; Petrini, P.; Farè, S.; Tanzi, M. C. Structural Properties of Polysaccharide-Based Microcapsules for Soft Tissue Regeneration. *J Mater Sci Mater Med* **2010**, *21* (1), 365–375.

[8]. Munarin, F.; Giuliano, L.; Bozzini, S.; Tanzi, M. C.; Petrini, P. Mineral Phase Deposition on Pectin Microspheres. *Materials Science and Engineering: C* **2010**, *30* (3), 491–496.

[9]. Assifaoui, A.; Chambin, O.; Cayot, P. Drug Release from Calcium and Zinc Pectinate Beads: Impact of Dissolution Medium Composition. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *85* (2), 388–393.

[10]. Munarin, F.; Petrini, P.; Tanzi, M. C.; Barbosa, M. A.; Granja, P. L. Biofunctional Chemically Modified Pectin for Cell Delivery. *Soft Matter* **2012**, *8* (17), 4731–4739. https://doi.org/10.1039/C2SM07260B.

[11]. Coimbra, P.; Ferreira, P.; de Sousa, H. C.; Batista, P.; Rodrigues, M. A.; Correia, I. J.; Gil, M. H. Preparation and Chemical and Biological Characterization of a Pectin/Chitosan Polyelectrolyte Complex Scaffold for Possible Bone Tissue Engineering Applications. *Int J Biol Macromol* **2011**, *48* (1), 112–118.

[12]. Jantrawut, P.; Assifaoui, A.; Chambin, O. Influence of Low Methoxyl Pectin Gel Textures and in Vitro Release of Rutin from Calcium Pectinate Beads. *Carbohydr Polym* **2013**, *97* (2), 335–342.

[13]. *Agro Foresterie – un réseau d'échange et de partage de connaissances et d'experiences autour de l'agroforesterie*. Accessed 2023-07-20.

[14]. Ajila, C. M.; Aalami, M.; Leelavathi, K.; Rao, U. J. S. P. Mango Peel Powder: A Potential Source of Antioxidant and Dietary Fiber in Macaroni Preparations. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2010**, *11* (1), 219–224.

[15]. Chaiwarit, T.; Masavang, S.; Mahe, J.; Sommano, S.; Ruksiriwanich, W.; Brachais, C.-H.; Chambin, O.; Jantrawut, P. Mango (Cv. Nam Dokmai) Peel as a Source of Pectin and Its Potential Use as a Film-Forming Polymer. *Food Hydrocolloids* **2020**, *102*, 105611.

[16]. Freitas de Oliveira, C.; Giordani, D.; Lutckemier, R.; Gurak, P. D.; Cladera-Olivera, F.; Ferreira Marczak, L. D. Extraction of Pectin from Passion Fruit Peel Assisted by Ultrasound. *LWT - Food Science and Technology* **2016**, *71*, 110–115.

[17]. Vithanage, C. R.; Grimson, M. J.; Wills, P. R.; Harrison, P.; Smith, B. G. Rheological and Structural Properties of High-Methoxyl Esterified, Low-Methoxyl Esterified and Low-Methoxyl Amidated Pectin Gels. *Journal of Texture Studies* **2010**, *41* (6), 899–927.

[18]. Doucet, D.; Gauthier, S. f.; Foegeding, E. a. Rheological Characterization of a Gel Formed During Extensive Enzymatic Hydrolysis. *Journal of Food Science* **2001**, *66* (5), 711–715.

[19]. Gilbert, L. Caractérisation Physico-Chimique et Sensorielle d'ingrédients Cosmétiques : Une Approche Méthodologique. These de doctorat, Le Havre, 2012.

[20]. Arogundade, L. A.; Mu, T.-H.; Añón, M. C. Heat-Induced Gelation Properties of Isoelectric and Ultrafiltered Sweet Potato Protein Isolate and Their Gel Microstructure. *Food Research International* **2012**, *49* (1), 216–225.

[21]. Huynh, T. D. U. Structuration de Matrices à Base de Pectine : Formulation, Caractérisation, Fonctionnalités et Libération Contrôlée Lors de l'encapsulati, Bourgogne Franche-comté, 2017.

[22]. Colodel, C.; Vriesmann, L. C.; Lucia de Oliveira Petkowicz, C. Rheological Characterization of a Pectin Extracted from Ponkan (Citrus Reticulata Blanco Cv. Ponkan) Peel. *Food Hydrocolloids* **2019**, *94*, 326–332.

[23]. Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D. Biological Interactions between Polysaccharides and Divalent Cations: The Egg-Box Model. *FEBS Letters* **1973**, *32* (1), 195–198.

[24]. Lootens, D.; Capel, F.; Durand, D.; Nicolai, T.; Boulenguer, P.; Langendorff, V. Influence of PH, Ca Concentration, Temperature and Amidation on the Gelation of Low Methoxyl Pectin. *Food Hydrocolloids* **2003**, *3* (17), 237–244.

[25]. Moreira, H. R.; Munarin, F.; Gentilini, R.; Visai, L.; Granja, P. L.; Tanzi, M. C.; Petrini, P. Injectable Pectin Hydrogels Produced by Internal Gelation: PH Dependence of Gelling and Rheological Properties. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *103*, 339–347.

[26]. Gavazzoni Dias, M. F. R.; de Almeida, A. M.; Cecato, P. M. R.; Adriano, A. R.; Pichler, J. The Shampoo PH Can Affect the Hair: Myth or Reality? *Int J Trichology* **2014**, *6* (3), 95–99.

[27]. Deng, Z.; Pan, Y.; Chen, W.; Chen, W.; Yun, Y.; Zhong, Q.; Zhang, W.; Chen, H. Effects of Cultivar and Growth Region on the Structural, Emulsifying and Rheological Characteristic of Mango Peel Pectin. *Food Hydrocolloids* **2020**, *103*, 105707.

[28]. Zhang, L.; Ye, X.; Ding, T.; Sun, X.; Xu, Y.; Liu, D. Ultrasound Effects on the Degradation Kinetics, Structure and Rheological Properties of Apple Pectin. *Ultrasonics Sonochemistry* **2013**, *20* (1), 222–231.

[29]. Chen, H.; Fu, X.; Luo, Z. Properties and Extraction of Pectin-Enriched Materials from Sugar Beet Pulp by Ultrasonic-Assisted Treatment Combined with Subcritical Water. *Food Chem* **2015**, *168*, 302–310.

[30]. Wang, W.; Ma, X.; Jiang, P.; Hu, L.; Zhi, Z.; Chen, J.; Ding, T.; Ye, X.; Liu, D. Characterization of Pectin from Grapefruit Peel: A Comparison of Ultrasound-Assisted and Conventional Heating Extractions. *Food Hydrocolloids* **2016**, *61*, 730–739.

[31]. Han, W.; Meng, Y.; Hu, C.; Dong, G.; Qu, Y.; Deng, H.; Guo, Y. Mathematical Model of Ca2+ Concentration, PH, Pectin Concentration and Soluble Solids (Sucrose) on the Gelation of Low Methoxyl Pectin. *Food Hydrocolloids* **2017**, *66*, 37–48.

[32]. Piermaria, J. A.; de la Canal, M. L.; Abraham, A. G. Gelling Properties of Kefiran, a Food-Grade Polysaccharide Obtained from Kefir Grain. *Food Hydrocolloids* **2008**, *22* (8), 1520–1527.

[33]. Ross-Murphy, S. B. Structure–Property Relationships in Food Biopolymer Gels and Solutions. *Journal of Rheology* **1995**, *39* (6), 1451–1463.

[34]. Gunasekaran, S.; Ak, M. M. Gunasekaran, S., & Ak, M. M. (2000). Dynamic Oscillatory Shear Testing of Foods—Selected Applications. *Trends in Food Science & Technology* **2000**, *11* (3), 115–127.

[35]. Zhang, D.; Mu, T.; Sun, H. Calorimetric, Rheological, and Structural Properties of Potato Protein and Potato Starch Composites and Gels. *Starch - Stärke* **2017**, *69* (7–8), 1600329.

[36]. Renard, D.; van de Velde, F.; Visschers, R. W. The Gap between Food Gel Structure, Texture and Perception. *Food Hydrocolloids* **2006**, *20* (4), 423–431.

Identification par CLHP-SM de caroténoïdes, apocaroténoïdes et curcumoïdes du colorant textile issu des graines de *B. Orellana*, Pratique tinctoriale

Benjamin Bazie*[1], Mahamadi OUEDRAOGO[1], Dominique Saga KABORE[1], Bazoin Sylvain Raoul Bazié[2], Elie Kabré[2], Eloi Palé[1], Pierre Duez[3], Mouhoussine Nacro[1]

[1] *Laboratoire de Chimie Organique et Physique Appliquées, Département de Chimie, UFR-SEA, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*
[2] *Laboratoire national de santé publique (LNSP), 09 BP 24, Ouagadougou 09, Burkina Faso*
[3] *Service de Chimie Thérapeutique et de Pharmacognosie, Université de Mons, 25 Chemin du Champ de Mars, 7000 Mons, Belgique*
(*): Auteur correspondant ; email: ***bazie.benjamin@yahoo.fr***

Résumé
La disponibilité des informations scientifiques utiles à l'orientation des pratiques tinctoriales artisanales et industrielles afin d'assurer la protection de l'environnement et la santé des artisans et des consommateurs reste une préoccupation majeure pour un grand nombre d'acteurs. Des travaux d'analyses qualitatives et d'identifications structurelles utilisant des méthodes chromatographiques et spectrales sont réalisées sur l'extrait aqueux total de graines de *B. orellana*. Cet extrait est utilisé pour teindre des écheveaux de fibres de coton. Les vibrations d'élongation ν_{O-H} et ν_{C-O} respectivement des alcools et des éthers oxydes dans l'infra-Rouge témoignent de la présence de molécules organiques tinctoriales qui justifient les nuances finales en pratique tinctoriale. La chromatographie liquide haute performance couplée à la spectroscopie de masse a révélé la présence de principales molécules apocaroténoïdes, caroténoïdes et curcumoïde telles que la bixine, la norbixine, le lycopène, le bêta carotène et la curcumine. Les techniques de pratique tinctoriale appliquées aux écheveaux de fibres de coton ont abouti à des nuances de couleurs allant de gomme-gutte à l'orangé. Le colorant acide naturel issu des graines de *B. orellana* peut être aussi classé dans le groupe des colorants métalliques avec l'utilisation de mordants tels que l'alun, les sulfates de fer et de cuivre.

***Mots clés** : Bixa orellana, Infra-rouge, CLHP-MS/MS, Teinture*

Identification by HPLC-MS of carotenoids, apocarotenoids and curcumoids of textile dye from *B. orellana* seeds, Dyeing practice

Abstract
The availability of scientific information useful for the orientation of artisanal and industrial dyeing practices in order to ensure the protection of the environment and the health of artisans and consumers remains a major concern for a large number of actors. Qualitative analyzes and structural identifications using chromatographic and spectral methods are carried out on the total aqueous extract of *B. orellana* seeds. This extract is used to dye skeins of cotton fibers. The elongation vibrations νO-H and νC-O respectively of alcohols and ether oxides in the infrared show the presence of dyeing organic molecules which justify the final shades in dyeing practice. High performance liquid chromatography coupled with mass spectroscopy revealed the presence of major apocarotenoid, carotenoid and curcumoid molecules such as bixin, norbixin, lycopene, beta carotene and curcumin. Dyeing practice techniques applied to skeins of cotton fibers have resulted in shades of color ranging from gambogo to orange. The natural acid dye from the seeds *of B. orellana* can also be classified in the group of metallic dyes with the use of mordants such as alum, sulphates of iron and copper.

Keywords : *B. orellana, Infra-red, HPLC-MS/MS, Dyeing*

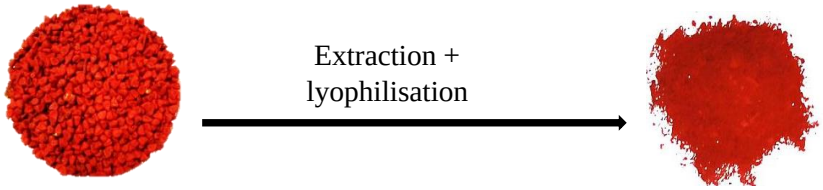
1. Introduction
Pour notre plaisir, la nature a toujours révélé les splendeurs multicolores de ses parures, et nous amène à reconnaître la richesse des cadeaux offerts par la flore [1].
Au XIXe siècle, les industries textiles en Europe, ont acquis d'énormes quantités de colorants facilement disponibles. Cette situation est à la base de l'invention de colorants synthétiques, offrant une large gamme de nouvelles couleurs à moindre coût, et donnant de meilleures propriétés aux matières tinctoriales [2]. L'Afrique de l'Ouest, où il n'existe pas de cadre légal et réglementaire pour l'importation et l'utilisation des colorants, est aujourd'hui un vaste marché pour l'élimination des colorants synthétiques même les plus toxiques interdits en Europe.
À ce jour, les colorants synthétiques restent la principale option choisie pour teindre les textiles, malgré les risques potentiels pour la santé et l'environnement, car certains d'entre eux auraient des

effets cancérigènes et cytotoxiques [3, 4, 5, 6, 7]. Les chercheurs s'intéressent de plus en plus aux colorants naturels en raison de leur biodégradabilité et de leur plus grande compatibilité. Ce regain d'intérêt pour les teintures végétales s'inscrit également dans une préoccupation globale de développement d'une production écologique et durable, y compris dans le secteur textile [8].
Les colorants naturels à usage textile d'aujourd'hui, à travers la teinture et ses techniques [9], continuent de livrer leurs secrets et font l'objet de recherches approfondies pour apporter une garantie de la santé des utilisateurs et des consommateurs.
La production de fibres de coton de qualité et les techniques de transformation de ces fibres au Burkina Faso est une priorité nationale [10] et cela revêt une importance primordiale pour l'accompagnement et la maîtrise des techniques de pratiques tinctoriales notamment artisanales.
Connaître les structures des molécules responsables de la pigmentation et de la co-pigmentation au niveau de la plante reste un enjeu qui peut justifier ou favoriser l'amélioration des protocoles de pratique tinctoriale [11, 12].
Basé sur l'identification de molécules majeures par des méthodes chromatographiques et spectrales (HPLC-MS, MS/MS et FT-IR), ce travail vise à teindre des fils de coton à l'aide d'extrait de graine de *B. orellana*. Par les phénomènes de co-pigmentation [13] avec de nombreuses autres molécules (tanins [14], acides phénoliques...) et l'utilisation de mordants chimiques non toxiques (alun, sulfates de fer et cuivre hydraté), ces apocaroténoïdes et curcumoïdes, ont contribué à l'obtention de diverses nuances de couleur en teinture réalisée sur des écheveaux de fil de coton.

2. Matériels et méthodes

2.1. Extraction

Elle a concerné une quantité de 250 g de graines de *B. orellana* qui ont été extraites à l'eau à l'aide d'un soxhlet [15]. L'extraction à l'eau a été justifiée par le souci de préservation partielle des pratiques des artisans teinturiers du Burkina Faso. L'extrait a été concentré par évaporation puis congelé et séché avec un lyophilisateur de marque ALPHA 1-2 LDplus.



Graines de B. orellana *Lyophilisat*

2.3. Analyse de colorant par infra-rouge à transformée de Fourrier (IR-TF)

Les colorants naturels bruts constituent un ensemble complexe de molécules caractéristique essentielle des substances naturelles. Des spectres infrarouges (IR) sont souvent enregistrés sur des extraits bruts pour fournir un bref aperçu des fonctions chimiques présentes dans les extraits totaux, qui sont responsables de l'observation de diverses nuances de couleurs finales de matière textile teinte [16]. Ainsi, l'extrait colorant total de *B. orellana* renfermant des composés organiques est soumis à une analyse par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourrier (IR-TF) de type TENSOR 27 pour l'identification des groupements fonctionnels essentiels présents dans les structures moléculaires (caroténoïdes, apocaroténoïdes, curcumoïdes...).

2.4. CLHP-MS des caroténoïdes, apocaroténoïdes et curcumines d'extrait colorant de *B. orellana*

L'extrait de *B. orellana* a été caractérisé par chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à la spectrométrie de masse (SM). La séparation CLHP est effectuée sur une colonne de type Water X-terra C_{18} (100 x 2,1 mm ; 5 µm).
La phase mobile est composée de deux solvants A et B afin de réaliser un gradient d'élution avec un débit de 0,6 mL/min. Le solvant A est constitué d'un mélange d'acétonitrile et du méthanol (85 % et 15 %) et est acidifié à l'acide formique à 0,1 % ; le solvant B est constitué d'eau acidifiée à l'acide formique à 0,1 %.
La colonne a été conditionnée de la façon suivante : l'élution a commencé par une composition initiale du solvant A à 95 % et du solvant B à 5 % pendant 7 min. Ensuite le gradient a été maintenu à 100 % de A pendant 8 min.

Le volume d'injection est de 50 µL et la phase mobile est ensuite injectée dans la source d'ionisation electrospray.
Les données sont communiquées par le logiciel Agilent Mass Avion de type Express CMS. La comparaison du temps de rétention et du poids moléculaires des fragments observés a permis donc l'identification des molécules de caroténoïdes, d'apocaroténoïdes et de curcumoïdes.
Le principe a consisté à injecter chaque échantillon en solution à un débit constant de l'ordre de 10 µL/min dans un capillaire conducteur porté à un potentiel d'environ 3500 V par rapport à la contre électrode nommée cône (sample cone, ~ 15 V).
Les ions générés à l'intérieur du dispositif sont attirés vers le cône d'extraction où ils seront fragmentés.
Cette recherche de molécules majeures de caroténoïdes, d'apocaroténoïdes et de curcumine dans l'extrait de *B. orellana* a permis l'identification d'un certain nombre d'entre elles.

2.5. Pratique tinctoriale

2.5.1. Débouillissage

Le but du débouillissage est de débarrasser la matière textile (écheveaux en fil de coton) de la cire, de la pectine et d'autres saletés pouvant influencer la fixation de la matière colorante [17, 18].
De façon pratique, 70 g de fil de coton sous forme d'écheveau ont été plongés dans 700 mL d'eau portée presque à ébullition (environ 90 °C), auxquels sont ajoutés 700 mg de savon neutre (savon SN CITEC ou savon de Marseille) et 3,5 g de carbonate de sodium.

2.5.2. Mordançage

Cette opération a permis d'utiliser trois types de mordant [19, 20] tels que l'alun [$KAl(SO_4)_2$, $12H_2O$], le sulfate de fer hydraté ($FeSO_4$, $7H_2O$) et le sulfate de cuivre hydraté ($CuSO_4$, $5H_2O$).
Environ 140 mg de chaque type de mordants sont dissous dans 30 mL d'eau distillée chaude. Ensuite, de la soude (14 mg) est ajoutée pour la révélation des différents types d'ions et de leurs couleurs (Al^{3+} : blanc, Fe^{2+} : vert pâle, Cu^{2+} : bleu).
Une masse précise de petits écheveaux de fil (700 mg chacun) a été immergée dans chaque mélange tiède et l'ensemble a été conservé pendant 12 heures.
Les écheveaux sont ensuite retirés et fortement essorés et placés en confinement dans des sacs plastiques pendant 72 heures avant teinture.

2.5.3. Teinture de fil de coton avec l'extrait colorant de *B. orellana*

Des écheveaux de fils non mordancés et mordancés (700 mg chacun) sont immergés dans des bains acides et basiques du colorant des graine d'*B. orellana*.
Le taux de teinture a été donc fixé à 4 % et aussi chaque bain a été obtenu en dissolvant 28 mg du colorant dans 14 mL d'eau distillée.
Après ajustement du pH à 4 pour le milieu acide et à 10 pour le milieu basique à l'aide du pH mobile (826 pH mobile/827 pH lab, Metrohm), chaque bain a été porté à une température d'environ 70°C avant immersion des écheveaux. Pour faciliter l'homogénéité de la teinture, des écheveaux ont été constamment agités dans chaque bain de teinture. Après 45 minutes, les écheveaux ont été retirés du bain de teinture et étalés à l'air libre dans la salle, puis 10 minutes plus tard ils ont été rincés abondamment et étalés à nouveau. Une heure plus tard, ils sont lavés au savon de Marseille et séchés en salle [21, 22, 23].

3. Résultats et discussion

Le colorant extrait des graines de *B. orellana* analysé au moyen spectral de IR-TF, a permis l'identification des fonctions chimiques essentielles (**figure 1**).
Les colorants naturels, tels qu'utilisés dans la teinture naturelle, sont des mélanges complexes de molécules. Chaque molécule organique possède des fonctions chimiques qui lui confèrent des propriétés particulières. La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen IR (de 4000 à 400 cm^{-1}). Dans ce domaine, les absorptions correspondant à des nombres d'onde inférieurs à 800 cm^{-1} forment une empreinte chimique des composés permettant de les reconnaître et celles supérieures à 800 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon, ce qui permet l'analyse fonctionnelle et structurale

[24]. Le spectre IR de l'extraits colorant présente des bandes caractéristiques correspondant à des groupes fonctionnels spécifiques (**Figure 2**). Ainsi, le nombre d'onde observé à 3206 cm^{-1} caractérise une vibration d'élongation ν_{O-H} correspondant au groupe fonctionnel OH d'alcool lié. Outre le groupement OH d'alcool lié, il a été aussi observé des groupements OH et C=O appartenant à des acides carboxyliques dus aux vibrations d'élongations ν_{O-H} et $\nu_{C=O}$.

La CLHP de l'extrait brut des graines de *B. orellana* a présentée cinq (05) pics essentiels aux temps de rétention suivants : [**1** : t_R = 1,35 min ; **2** : t_R = 1,55 min ; **3** : t_R = 3,13 min ; **4** : t_R = 5,52 min ; **5** : t_R = 9,65 min].

Le composé **1** dont l'ion moléculaire à m/z 395 u (formule brute $C_{25}H_{30}O_4$) analysé en SM/SM, a donné des ions secondaires à m/z 335, m/z 275, m/z 197, m/z 145 et m/z 119, indiquant des respectives d'un méthanoate de méthyle $[M+H-60]^+$, de quatre groupes méthyles $[M+H-60]^+$, d'un hept-1,3,5-triène $[M+H-78]^+$, d'un but-1,3-diène $[M+H-52]^+$, d'un éthylène $[M+H-26]^+$. Le composé **2** correspondant à l'ion moléculaire à m/z 369 u (formule brute $C_{21}H_{20}O_6$), contrôlé en SM/SM, donne des ions secondaires à m/z 309, m/z 276, m/z 228, montrant des pertes successives de deux groupes méthoxy $[M+H-60]^+$, de deux groupes hydroxyles $[M+H-33]^+$, d'un but-2-ène après rupture d'un des noyaux benzéniques $[M+H-48]^+$.

L'ion moléculaire à m/z 381 u du composé **3** (formule brute $C_{24}H_{28}O_4$) en fragmentation SM/SM, donne successivement des ions secondaires à m/z 346, m/z 267, m/z 245, m/z 175 et m/z 143, et qui correspondraient à des pertes respectives de deux groupes hydroxyles $[M+H-36]^+$, d'un pent-2-ènal $[M+H-78]^+$, d'un éthane $[M+H-21]^+$, de 2-méthylbut-2-ène $[M+H-71]^+$, de deux groupes méthyles $[M+H-32]^+$.

Les composés **4** et **5** sont des isomères ayant le même ion moléculaire à m/z 537 (formule brute $C_{40}H_{56}$). Le contrôlés en MS/MS de cet ion moléculaire à m/z 537 pour le composé **4** a permis l'obtention des ions secondaires à m/z 445, m/z 386, m/z 295 et m/z 142, correspondant respectivement à des pertes succéssives de six groupes méthyles $[M+H-90]^+$, de quatre autres groupes méthyles $[M+H-60]^+$, d'un hepta-2,6-diène $[M+H-89]^+$, d'un polyéthylène à 6 motifs $[M+H-153]^+$. Le composé **5** à permis d'avoir les ions secondaires à m/z 416, m/z 341, m/z 282, et m/z 147. Les fragments instables obtenus, après réorganisation moléculaire, correspondraient à des pertes respectives de 1,3,3-triméthylcyclohex-1-ène $[M+H-124]^+$, de 2-méthylbuta-1,3-diène $[M+H-68]^+$, encore de 2-méthylbuta-1,3-diène $[M+H-68]^+$, de 4-méthylnona-1,3,5,7-tétraène $[M+H-134]^+$.

Les pics ainsi observés à m/z 395, m/z 369 et m/z 381 des composés **1**, **2** et **3** seraient donc respectivement de la bixine, de la curcumine et de la norbixine.

Les pics à m/z 537 à la fois pour les composés **4** et **5** qui sont des isomères, seraient respectivement du lycopène et du bêta carotène.

Essentiellement les apocaroténoïdes (bixine et norbixine) et la curcumine en association avec d'autres composés phénoliques (flavonoïdes, tanins, acides phénoliques…) présents dans les graines de *B. orellana* tels que la naringénine, l'acide 6,8' dioïque 6,8'-diapocarotène, l'acide 6,7' dioïque 6,7'-diapocarotène, le geranylgeraniol, le méthylbixine, le δ-tocotrienol, le γ-tocotrienol[25], seraient à l'origine des différentes couleurs obtenues en pratique tinctoriale.

De plus, l'affinité des molécules de colorant avec la fibre cellulosique et leur fixation sur la fibre de coton, dépend de la nature acide ou basique du bain de teinture.

La pratique tinctoriale a permis l'obtention de nuances de couleur très différentes avec une assez bonne fixation et une assez bonne homogénéité.

La teinture (**tableau 2**) réalisée avec l'extrait de graine de *B. orellana* a permis d'avoir une gamme de teintes caractéristiques (tangerine, aurore, abricot, orange...). Le facteur de qualité (FQ) basé sur le produit du degré de fixation par le degré d'homogénéité a permis de constaté de teintes fortes significatives tel que l'utilisation de l'alun en milieu alcalin. Un constat majeur est que la fixation des molécules de la matière colorante des graines de *B. orellana* ne nécessite pas forcement l'intervention de mordants mais ces derniers permettent d'obtenir des nuances variées.

4. Conclusion

Cette investigation a permis de comprendre que le colorant isssu des graines de *B. orellana* contiennent des caroténoïdes, des apocaroténoïdes, des curcumoïdes, qui, par voie intra- ou associations intermoléculaires, contribuent à l'obtention de nuances des couleurs dans la pratique tinctoriale. La teinture naturelle à partir de l'extrait de *B. orellana*, dans un processus de teinture avec

ou sans mordant a permis l'obtention de différentes nuances de couleurs. Ces nuances s'expliqueraient par l'affinité non seulement entre les molécules colorantes et la fibre de coton mais également entre les trois (colorant, mordant et fibre). Cette affinité justifie donc la chélation de ces composés avec les sels métalliques (Al^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}) déjà fixé par mordançage sur la fibre de coton (cellulose) dont l'unité monomère est le D-glucopyranose où les groupes hydroxyle en positions 2, 3 et 6 (sites actifs) ont favorisé cette chélation. Le colorant des graines de *B. orellana* peut être classé dans les groupes de colorants naturels direct, à mordant ou métallifères.

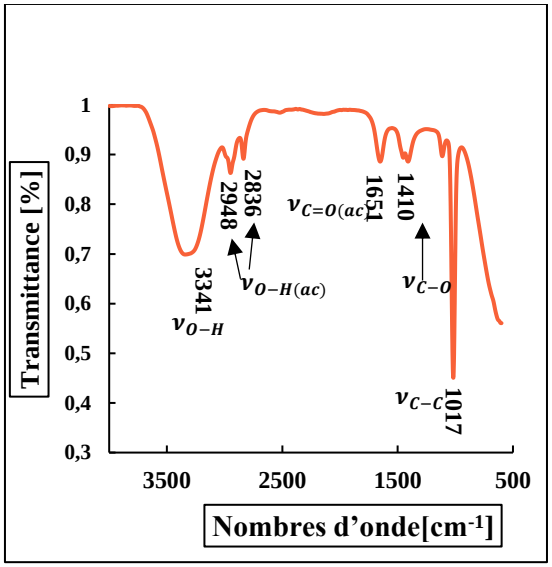


Figure 1 : Spectres FT-IR d'extrait d'*A. leiocarpus*

Tableau 1 : HPLC-MS/MS des caroténoïdes, des apocaroténoïdes et des curcumoïdes

Pics	Temps de Rétention (min)	Formules	Ions moleculaires $[M+H]^+$ (m/z)	Ions Secondaires (m/z)	Composés proposés
1	1,35	$C_{25}H_{30}O_4$	395	335, 275, 197, 145, 119	Bixine
2	1,55	$C_{21}H_{20}O_6$	369	309, 276, 228	Curcumine
3	3,13	$C_{24}H_{28}O_4$	381	346, 267, 245, 175, 143	Norbixine

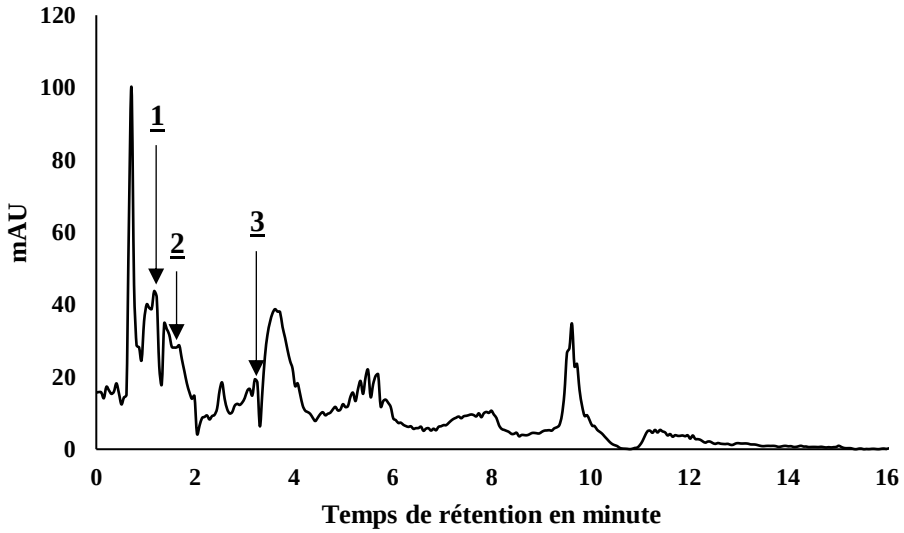


Figure 2 : Chromatogramme de caroténoïdes, d'apocaroténoïdes et de curcumoïdes d'extrait de *B. orellana*

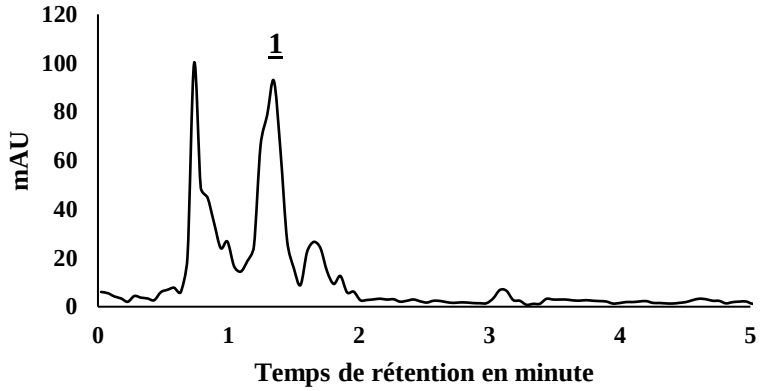


Figure 3 : Chromatographie du composé **1** au temps de rétention t_R = 1,35 min

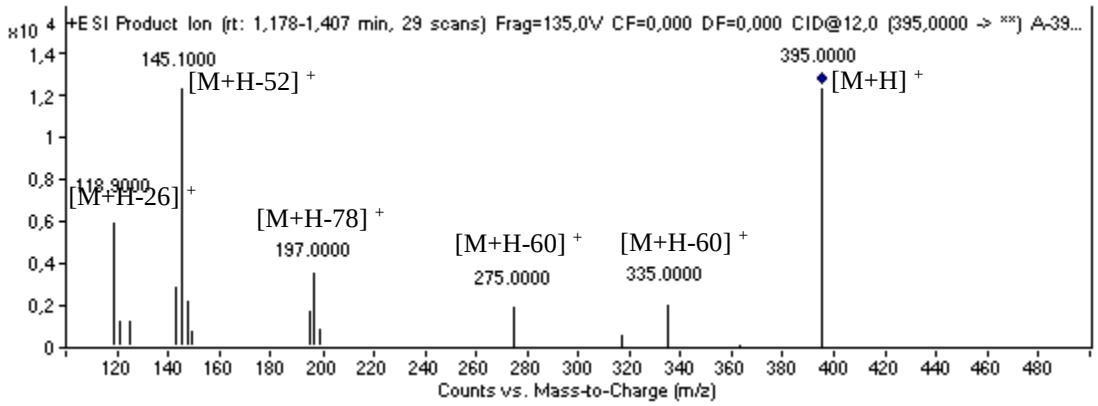


Figure 4 : Spectre ESI⁺ SM/SM du composé 1 à m/z 395

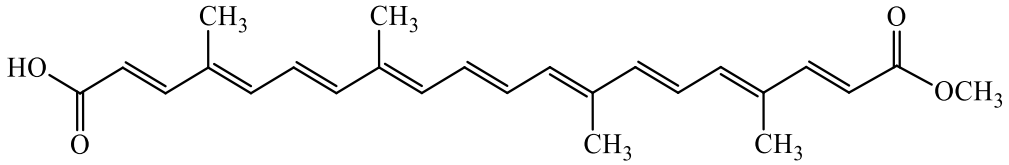


Figure 5 : Structure du composé 1 : bixine

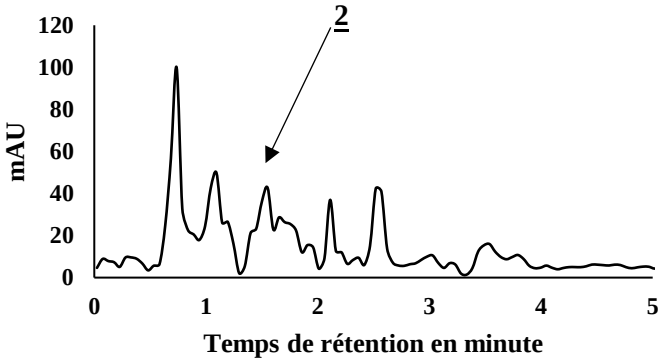


Figure 6 : Chromatogramme du composé 2 au temps de rétention t_R = 1,55 min

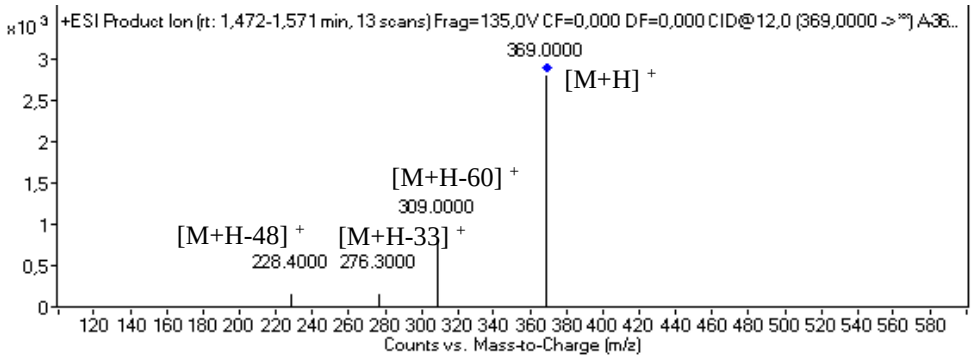


Figure 7 *:* Spectre ESI⁺ SM/SM du composé **1** à m/z 395

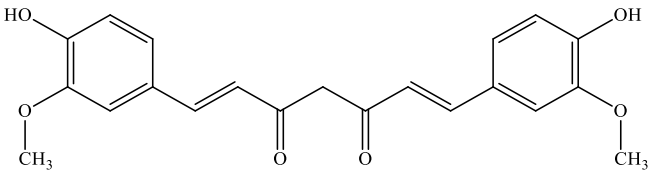


Figure 8 : Structure du composé **2** : curcumine

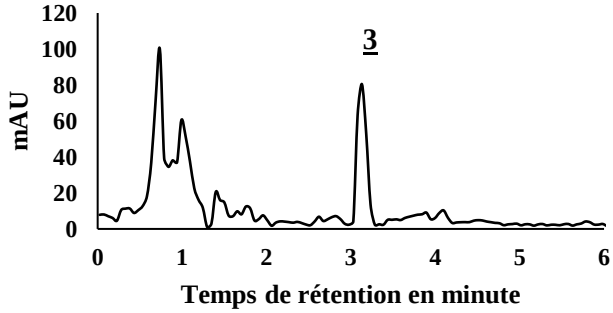


Figure 9 : Chromatogramme du composé 3 au temps de rétention t_R = 3,13 min

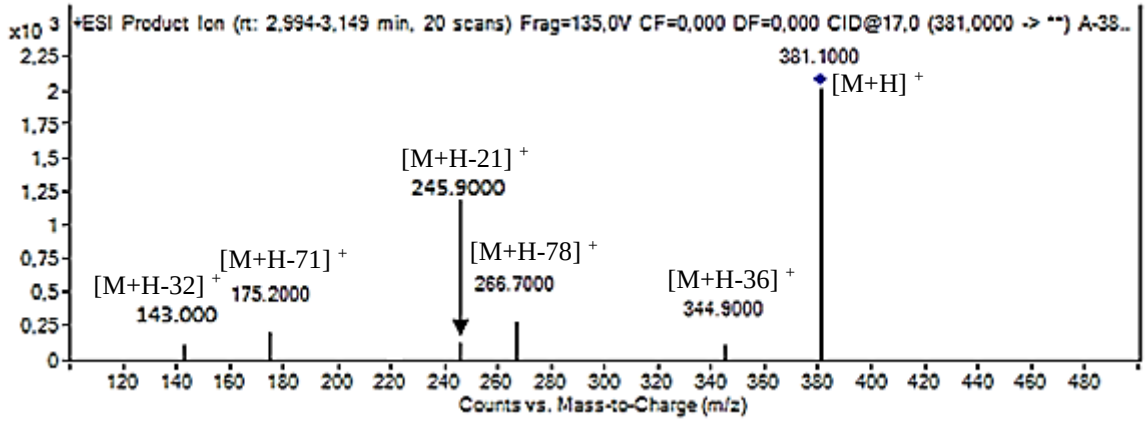


Figure 10 *:* Spectre ESI⁺ SM/SM du composé **3** à m/z 381

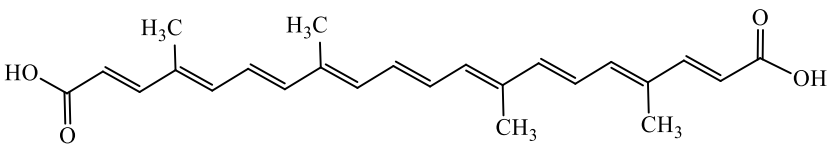


Figure 11 : Structure du composé 3 : norbixine

Tableau 2 : Pratique tinctoriale : Bixa orellana

	**Sans mordant**		**Alun ($KAl(SO_4)_2$, $12H_2O$)**		**Sulfate de fer hydraté ($FeSO_4$, $7H_2O$)**		**Sulfate de cuivre hydraté ($CuSO_4$, $5H_2O$)**	
Bain de teinture	Acide	Basique	Acide	Basique	Acide	Basique	Acide	Basique
Fixation	3	3	3	3	3	3	3	3
Homogénéité	3	4	4	4	4	4	4	4
FQ = CFxCH	**9**	**12**	**12**	**12**	**12**	**12**	**12**	**12**
Qualité	***Très bonne***	***Excellente***	***Excellente***	***Excellente***	***Excellente***	***Excellente***	***Excellente***	***Excellente***
Nuance de couleurs	*Gomme-gutte*	*Tangerine*	*Aurore*	*Abricot*	*Bord*	*Orange*	*Aurore*	*Orangé*
Témoin								
Echeveaux teints								

Légende *: **Fixation** (Echelle de 1 à 3) : 1 : non fixation ; 2 : fixation moyenne ; 3 : assez bonne fixation*
***Homogénéité** (Echelle de 1 à 4) : 1 : non homogène ; 2 : homogénéité moyenne ; 3 : assez bonne homogénéité ; 4 : très bonne homogénéité.*
***FQ** : facteur de qualité ; **CF** : coefficient de fixation ; **CH** : coefficient d'homogénéité – **FQ** ≤ 3 : Mauvaise qualité*
***FQ** ∈]3 **;** 6[: très moyenne ; **FQ** = 6 : bonne qualité ; **FQ** ∈]6 ; 9] : très bonne qualité ; **FQ** ∈]9 ; 12] : Excellente qualité*

Références

Erna Bächi-Nussbaumer (1979). Pratique des teintures végétales. Dessain et Tolra, p.9-127.

Manuel Jesús Chan-Bacab, Patricia Sanmartín, Juan Carlos Camacho-Chab, Kahlia Beatriz Palomo-Ascanio, Hesby Emmanuel Huitz-Quim, Benjamín Otto Ortega-Morales. Characterization and dyeing potential of colorant-bearing plants of the Mayan area in Yucatan Peninsula, Mexico. Journal of Cleaner Production 91 (2015) p.191-200

. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and M. R., "Les olorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes e traitement," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.

. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, and S. M. Hassany, "Thermodynamics of the Adsorption of obalt on Lead Dioxide from Aqueous Solution.," *Adsorp.Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 139–149, 995.

. Houas, H. Lachleb, M. Ksibi, E. Elaloui, J. M. Herrmann, and C. Guillard, "Photocatalytic egradation pathway of methylene blue in water.," *Appl. Catal. B Environ.*, pp. 145–157, 2001.

. J. Weber and E. H. Smith, "Activated Carbon Adsorption : The State of the Art.," *Stud. nviron. Sci.*, vol. 29, pp. 455–492, 1986.

A. H. Mollah and C. W. Robinson, "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms.," *Water Res.*, vol. 30, pp. 2901–2906, 1996

Islam, S., Shahid, M., Mohammad, F., 2013. Perspective for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications- a review. J. Clean.Prod. 57, p.2-18.

Franziska Ebner, Romana Hasenôhrl (2018). Natural dyeing with plants, glorious colors from roots, leaves and flowers. p. 6-148.

. Gérald Estur, Consultant-Banque mondiale (2008). Qualité et consommation du coton fibre en Afrique. p.1-87.

. Eiichiro Ono, Miho Ruike, Takashi Iwashita, Kyosuke Nomoto, Yuko Fukui (2010). Co-pigmentation and flavonoid glycosyltransferases in blue veronica persica flowers. Phytochemistry 71, p.726-735.

. Ez-zohra NKHILI (2009). Polyphénols de l'Alimentation : Extraction, Interactions avec les ions du fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant. Université CADI AYYAD, Université D'Avignon et des pays de Vaucluse. p.96-230.

|. Amélie Dulac (2011). Marqueurs phénotypiques de la diversité des ressources génétiques du genre Hydrangea. Thèse de doctorat, Chimie analytique, Université d'Angers. p.22-26.
|. A. Sereme, J. Millogo-rasolodimby, S. Guinko, M. Nacro (2008). Propriétés thérapeutiques des plantes à tanins du Burkina Faso. Pharmacopée et médecine traditionnelle Africaine. 15 p.41-49.
|. K. Gopalasatheeskumar (2018). Significant role of soxhlet extraction process in phytochemical research. Mintage Journal of Pharmaceutical & Medical Sciences. Vol 7, Suppl 1. p.43-44.
|. Padma S. Vankar (2016). Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications (Extraction of Dyestuff from Flowers, Leaves, Vegetables). Edit: National Institute of Industrial Research.106-E, Kamia Nagar, Delhi-110 007 (INDIA). p.472
|. S. Pesnel (1), V. Pasquet (1, 2), A. Perwuelz (, 2), D. Hazard (3) and C. Dupuich (2012). Le mercerisage du coton améliore l'impact environnemental des chemises. veramtex.com, p1.
|. Hyun-Joo Song, Su-Mi Kim and Wha-Soon Song (2005). The Physical Properties and Dye ability of KOH Treated Cotton Fabrics. J. Kor. Soc. Cloth. Ind. Vol. 7, No. 1, p.91-95.
|. François Delamare et Bernard Monasse (2005). Le rôle de l'alun comme mordant en teinture. Une approche par simulation numérique : cas de la teinture de la cellulose à l'alizarine. Centre Jean Bérard, p.277-291.
|. Ibrahim Abdullahi Umar (2013). Fastness Properties of Colorant Extracted from Tamarind Fruits Pods to Dye cotton and Silk Fabrics. Journal of Natural Sciences Research. p.61.
|. Marie Marquet (2019). Guide des teintures naturelles, ''l'autonomie par les livres'' p.1-4.
|. Aurélia Wolff (2018). Teintures végétales, carnet de recettes et cahier d'inspirations. p.12-44.
|. Virendra Kumar Gupta (2019). Fundamentals of Natural Dyes and Its Application on Textile Substrates. Chemistry and Technology of Natural and Synthetic Dyes and pigments, p.1-33.
|. Aspinall G.O. and Carlyle J.J (1969). *Anogeissus leiocarpus* gum. IV. Exterior chains of leiocarpan A. *J Chem Soc C* **5** :851-856.
R. G. De Oliveira *et al.*, "Bixin, an apocarotenoid isolated from Bixa orellana L., sensitizes human melanoma cells to dacarbazine-induced apoptosis through ROS-mediated cytotoxicity.," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 125, pp. 549–561, 2019.

Etude de l'effet de Flueggea virosa (Roxb. ex Willd.) Royle sur les filaments d'actine

Niaboula DEMBELE [1*], Aimé SOMBORO [2], Mamadou BADIAGA [1], Salimatou CISSE [2,] Nah TRAORE [2] Mody CISSE [3]

1 Institut des Sciences Appliquées, USTTB, Mali
2 Faculté des Sciences et Techniques, USTTB, Mali
3 Faculté de Pharmacie, USTTB, Mali
** Email auteur correspondant : d.niaboula@gmail.com*

Résumé
Flueggea virosa est une plante médicinale répandue au Mali, utilisée pour traiter diverses maladies dont le cancer. L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet de l'extrait aqueux des feuilles et racines de *Flueggea virosa* sur les filaments d'actine. Les extraits ont été préparés puis incubés avec les cellules de la lignée GF11 *Nicotiana tabacum* L. cv. Bright Yellow 2. Après incubation, les cellules ont été examinées au microscope confocal à disque rotatif à une longueur d'onde de 488 nm après 30, 60, 120 et 180 minutes. Les résultats nous montrent que 30 minutes après l'incubation des cellules avec l'extrait aqueux, il y avait un regroupement des filaments d'actine. Cependant, cet effet a diminué après 60 et 120 minutes. Néanmoins, après 180 minutes, le regroupement des filaments d'actine était aussi intense qu'après 30 minutes. Les extraits de *Flueggea virosa* modifient la structure des filaments d'actine du cytosquelette des cellules GF11. Ce résultat est en faveur d'une activité qui pourrait justifier l'utilisation traditionnelle de *Flueggea virosa* dans le traitement du cancer. En perspective, il s'agira de refaire ces travaux sur le cytosquelette de cellules animales.
Mots clés : *Flueggea virosa*, actine, cancer, Mali

Absract
Flueggea virosa is a widespread medicinal plant in Mali, used to treat various diseases including cancer. The objective of this work was to study the effect of the aqueous extract of the leaves and roots of *Flueggea virosa* on actin filaments. The extracts were prepared and then incubated with cells of the GF11 line =)p :L. cv. Bright Yellow 2. After incubation, cells were examined under a spinning disc confocal microscope at a wavelength of 488 nm after 30, 60, 120 and 180 minutes. The results show us that 30 minutes after the incubation of the cells with the aqueous extract, there was a regrouping of the actin filaments. However, this effect diminished after 60 and 120 minutes. Nevertheless, after 180 minutes, actin filament clustering was as intense as after 30 minutes. *Flueggea virosa* extracts modify the structure of actin filaments of the cytoskeleton of GF11 cells. This result is in favor of an activity that could justify the traditional use of *Flueggea virosa* in the treatment of cancer. In perspective, it will be a question of redoing this work on the cytoskeleton of animal cells.
Keywords : *Flueggea virosa*, actin, cancer, Mali

Introduction

En médecine traditionnelle, les plantes sont utilisées pour traiter efficacement les maladies depuis des milliers d'années. De nos jours, la connaissance de la médecine traditionnelle nous est encore précieuse surtout parmi les peuples autochtones africains (Abdullahi, 2011). De nombreuses méthodes de cette médecine reste inexplorées, c'est pourquoi elle est dotée d'un grand potentiel. Les plantes médicinales peuvent jouer un rôle clé dans le traitement des maladies auparavant insaisissables.

L'une des plantes utilisées en médecine traditionnelle est *Flueggea virosa* (Roxb. ex Willd.) Royle. Le genre *Flueggea* appartient à la famille des Phyllantacées. L'espèce *F. virosa* est également connue sous le nom *Securinega virosa* (Webster, 1984). Le genre a une large distribution, allant de l'Inde sub-saharienne et de la Chine à la Malaisie. Il pousse principalement dans les zones tropicales, subtropicales, dans les zones à végétation saisonnière et les forêts tropicales, mais aussi dans les savanes sèches et les forêts de feuillus à une altitude pouvant atteindre 3000 mètres au-dessus du niveau de la mer (Barker et van Welzen, 2010).

F. virosa pousse comme un arbuste ou un arbre atteignant une hauteur de 1 à 6 m et est utilisé pour traiter de nombreuses maladies courantes, comme les blessures ou le rhume, mais aussi comme contraceptif (Maroyi, 2011) mais ce sont les racines de la plante qui sont les plus utilisées (Maroyi, 2011). *F. virosa* a été testé actif dans le traitement du paludisme (Kaou *et al.,* 2008 ; Singh *et al.,* 2017). Des extraits de plantes de *F. virosa* peuvent également être utilisés pour traiter l'hépatite C (Chao *et al.,* 2014) ou le VIH (Zhang *et al.,*2015). Les extraits d'alcaloïdes des feuilles et tiges de *F. virosa* ont également été employés dans le traitement du cancer (Yang *et al.,* 2020). Les dérivées des plantes médicinales ayant des propriétés anticancéreuses font l'objet de nombreuses recherches scientifiques. C'est dans cet objectif que nous avons mené cette étude sur les effets des extraits aqueux des feuilles et racines de *F. virosa* sur les microtubules qui sont des constituants essentiels du cytosquelette. Dans ce travail, nous étudions l'effet de *F.virosa* sur le cytosquelette de *Nicotiana tabacum* cv. Concernant le cytosquelette des cellules végétales, l'actine joue un rôle essentiel dans la stabilité et le maintien de la structure.

Celles-ci incluent la tâche de structurer la polarité cellulaire, la paroi cellulaire et les organites (McCurdy *et al.*, 2001), mais aussi la tâche de reconnaître les agents pathogènes (Porter et Day, 2013). De plus, le cytosquelette d'actine joue un rôle important dans le transport du signal d'auxine et sert de capteur pour la détection de l'auxine (Huang *et al.*, 2017). La tubuline des animaux et des plantes est assez similaire, donc, l'espoir est que la mortalité signale quelque chose qui pourrait également se produire dans les cellules de mammifères.

Objectif

Etudier l'effet de *Flueggea virosa* sur le cytosquelette de *Nicotiana tabacum* cv. jaune vif 2.

Matériel et méthodes

Les feuilles et les racines de *F. virosa* ont été collectées à Sanankoroba (village de Bougoula) et à Sikasso (village de Tabarako), respectivement en octobre et novembre 2018. Les feuilles ont été identifiées par les botanistes du Département de Médecine traditionnelle de l'Institut National en Santé Publique du Mali où un spécimen de référence a été déposé.

Flueggea virosa=Securinega virosa 1356/DMT

Extraits de plantes

20 g de matériel végétal broyé sont placés dans 200 mL d'eau distillée et portés à ébullition sous reflux avec agitation pendant 15 mn.

La solution obtenue est filtrée sous vide après refroidissement. Le filtrat obtenu est évaporé à sec à l'étuve pendant 24 h. Le produit solide obtenu est broyé et conservé à une température de 4 °C.

Les extraits aqueux sous forme de solides ont été dissous dans du H_2O à 90°C. La concentration des extraits végétaux sous forme liquide était de 10 mg/mL.

Cultures cellulaires

Les cultures cellulaires utilisées sont une souche de BY-2 *Nicotiana tabacum* (jaune vif 2). Les cultures ont été effectuées dans du milieu MS liquide (tableau 1). Les cellules ont été transplantées chaque semaine, transférant 500 mg de cellules. L'incubation a été effectuée à 26°C dans un environnement sombre avec une agitation constante à 150 tr/min. Une lignée transgénique avec un domaine de liaison stable GFP-fimbrine actine 2 (GFP-FABD2) appelée GF11 a également été cultivée. En plus du milieu MS, de l'hygromycine a été ajoutée à la lignée transgénique GF11 à une concentration de 30 mg/L.

Deux autres lignées ont été cultivées qui portent la construction stable α-tubuline-GFP. Une lignée de culture cellulaire a été cultivée avec 5 µM d'acétate d'indole (IAA) et une lignée sans. Ces lignées ont été transférées tous les 14 jours sur milieu MS (tableau 1) additionné de kanamycine (25 mg/L).

Tableau I : Milieu de culture Murashige-Skoog

Composant	**Concentration**
Sels de Murashige-Skoog	4,3 g/L
Sucrose	30 g/L
KH_2PO_4	200 mg/L
Inositol	100 mg/L
Thiamine	1 mg/L
Acide 2,4-dichlorophenoxyacetique	0,2 mg/L (0,9 µM)
pH	5,8

Traitement cellulaire

Les cellules avaient 5 jours au moment du traitement et étaient donc en phase d'élongation. Pour le criblage, 5 µL des extraits végétaux à tester ont été ajoutés à 100 µL de culture cellulaire et incubés pendant 2 heures. La concentration finale de 0,5 mg/mL a été testée en conséquence. Pour l'expérience d'observation temporelle, les échantillons ont été incubés pendant 30 min, 1 h, 2 h et 3 h à la même concentration.

Microscopie

Les instruments utilisés sont présentés dans le tableau 2. À l'aide d'un microscope à disque rotatif, les cellules ont été imagées à une longueur d'onde de 488 nm à l'aide d'un laser Ar-Kr. Le programme Zen 2012 a été utilisé pour traiter les images capturées afin de créer des projections orthogonales. Les fichiers bruts résultants ont été exportés au format TIFF.

Tableau II :

Instrument	**Développeurs**
AxioObsever Z1	Carl Zeiss AG
63x LCI Neofluar Imm Corr DIC Objektiv (1.3 NA)	Carl Zeiss AG
Spinning disk CSU-X1 5000	Yokogawa
ZEN 2012	Carl Zeiss AG
ImageJ	ImageJ

Calcul de l'asymétrie

Les images ont été analysées à l'aide d'ImageJ. L'histogramme de l'image associée a été appelé et saisi dans Excel sous forme de tableau. L'asymétrie a ensuite été calculée dans Excel

Résultats

Screening

GF11

***Flueggea virosa* GF11**

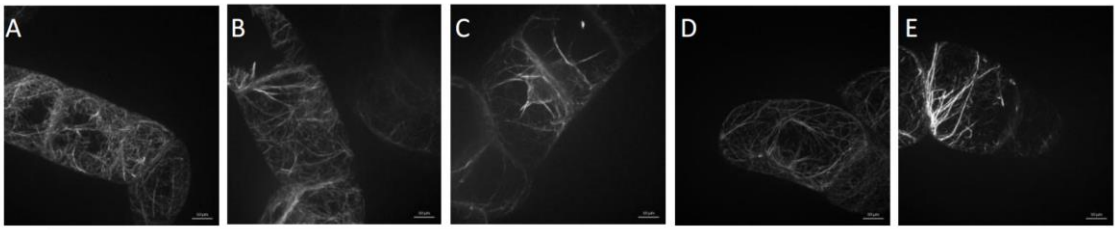


Figure 1 : *Nicotiana tabacum* cv. Jaune vif 2 avec le GF11 excité à 488 nm, 2h après le traitement par les extraits de *F. virosa*, échelle : 10 µm. **A)** Contrôle, **B)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sikasso, **C)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sikasso, **D)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sanankoroba, **E)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sanankoroba.

Les extraits de divers tissus végétaux ont été ajoutés à *Nicotiana tabacum* cv. La lignée Bright Yellow 2 GF11 a été ajoutée et visualisée au microscope à fluorescence à une longueur d'onde de 488 nm (Figure 1). L'échantillon de contrôle est illustré en A. Ici, des brins clairs des filaments d'actine sont reconnaissables. Il n'y a pas de différences d'intensité et de luminosité entre les brins. Quelque chose de similaire peut également être vu dans D, l'échantillon traité avec l'extrait de feuille de *Flueggea virosa* de Sanankoroba. Cependant, le signal global est ici plus faible que dans le contrôle A. B et C montrent les cellules traitées avec les échantillons du site de Sikasso. Les deux échantillons montrent une image similaire dans laquelle des brins clairs de filaments d'actine peuvent être vus, cependant, contrairement au contrôle, les brins individuels sont très lumineux et ont une intensité plus élevée que les autres filaments d'actine dans les cellules. Cette image est encore plus évidente en E, qui est l'échantillon traité contenant le tissu racinaire du site de Sanankoroba. Seuls quelques brins de filaments d'actine très intenses peuvent être vus ici, tandisque le reste de la cellule apparaît nettement plus sombre.

α tubuline

***Flueggea virosa* Tua**

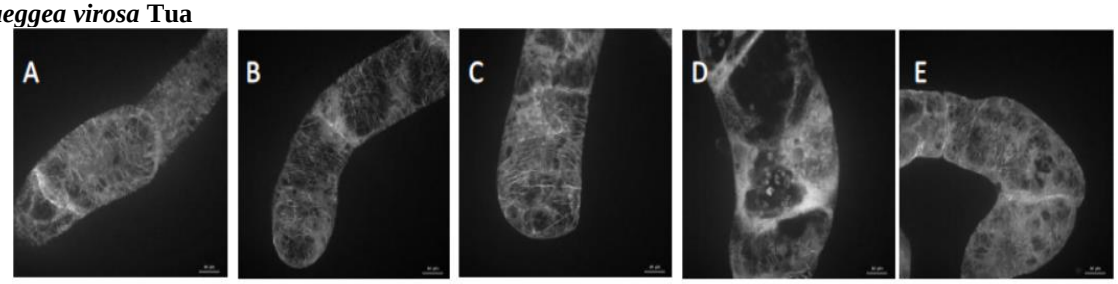


Figure 2 : *Nicotiana tabacum* cv. Bright Yellow 2 avec Tua, excité à 488 nm, 2h après le traitement par les extraits de *F. virosa*, échelle : 10 µm. **A)** Contrôle, **B)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sikasso, **C)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sikasso, **D)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sanankoroba, **E)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sanankoroba.

La figure 2 montre la lignée Tua de BY-2 portant une construction α-tubuline-GFP excitée à 488 nm. L'échantillon de contrôle est montré dans A. Des microtubules corticaux clairs sont vus ici, maintenant la structure dans toute la cellule. Une image similaire peut être vue en B et C ; les échantillons traités avec des extraits de Sikasso. Ici aussi, des structures claires de microtubules corticaux peuvent être vues et aucune différence entre A, B et C ne peut être vue. En revanche, des différences avec le contrôle peuvent être observées dans les échantillons avec des extraits de Sanankoroba. Avec l'extrait de racine **(E),** les microtubules corticaux sont encore visibles, mais faiblement et il y a un bruit gris en arrière-plan. Ce bruit de fond peut être vu encore plus clairement en D, puisque plus aucune structure de microtubules corticaux ne peut être vue ici, mais seulement des points gris individuels.

***Flueggea virosa* Tua (IAA)**

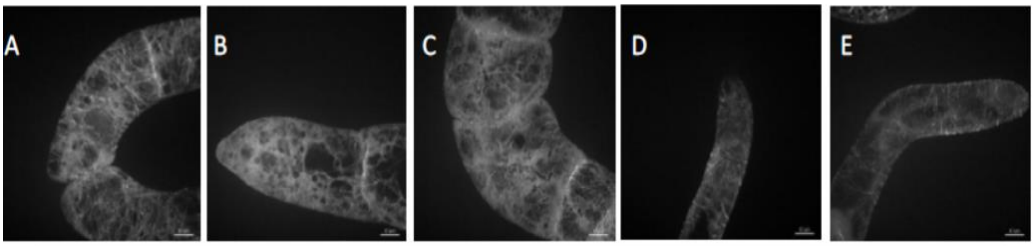


Figure 3 : *Nicotiana tabacum* cv. Bright Yellow 2 avec Tua et IAA, excité à 488 nm, 2h après le traitement par les extraits de *F. virosa*, échelle : 10 µm. **A)** Contrôle, **B)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sikasso, **C)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sikasso, **D)** Extrait des feuilles de *F. virosa* du site de Sanankoroba, **E)** Extrait des racines de *F. virosa* du site de Sanankoroba

La figure 3 montre également la lignée Tua, mais ici l'acétate d'indole (IAA) a été ajouté pendant la culture. Cependant, le résultat est très différent par rapport à la lignée Tua non IAA. Le contrôle dans le panneau A montre également des microtubules corticaux comme on le voit sur la figure 2A. Cependant, B et C diffèrent considérablement de la figure 2B et de la figure 2C, car aucun microtubule cortical ne peut être vu ici, seuls des points individuels. Dans la figure 3D et la figure 3E, cet effet est plus faible et des microtubules corticaux simples peuvent être discernés, bien que faiblement.

4.2 Observation temporelle

Contrôle

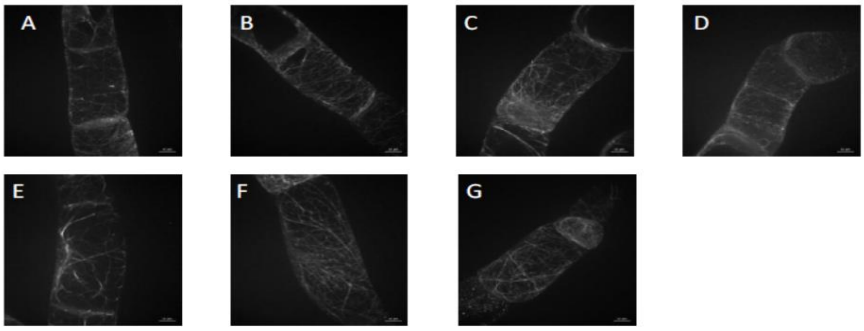


Figure 4 : *Nicotiana tabacum* cv. Lignée Bright Yellow 2 GF11, excitée à 488 nm, Échelle: 10 µm

La figure 4 montre des images de différentes cellules de la lignée de culture cellulaire BY-2 GF11 trouvés, qui ont été scannés à 488 nm sans traitement. Il y a ici quelques différences qui peuvent être observées, notamment dans l'intensité des filaments d'actine présents dans certaines images comme C, F et G qui peuvent être mieux vues. Pourtant, l'image globale est assez homogène, à l'exception de E, qui est très éclairé montrant des filaments d'actine.

30 mn

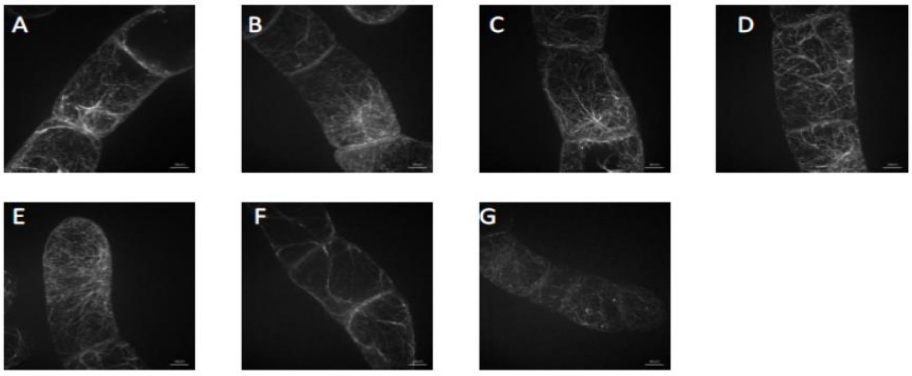


Figure 5 : *Nicotiana tabacum* cv. Lignée Bright Yellow 2 GF11, excitée à 488 nm, échelle : 10 µm. Les cellules ont été traitées avec l'extrait de racine de *Flueggea virosa* du site de Sanankoroba avec une concentration de 0,5 mg/ml après une période d'incubation de 30 min

L'action de l'extrait racinaire de *Flueggea virosa* de Sanankoroba après 30 min est illustrée dans la figure 5. Par rapport au contrôle dans la figure 4, il y a un regroupement clair des filaments d'actine et donc une détection de signal plus intense. Ceci est particulièrement visible avec A, B et C. Cependant, l'image n'est pas reflétée dans toutes les images. En G, nous observons un phénotype similaire au contrôle (Figure 4).

60 mn

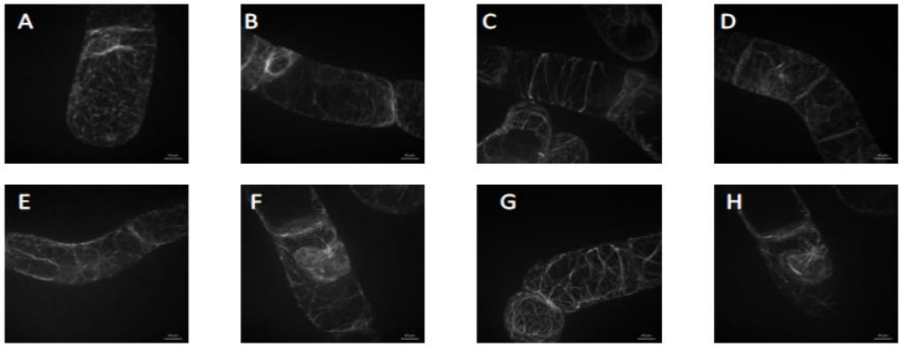


Figure 6: *Nicotiana tabacum* cv. Lignée Bright Yellow 2 GF11, excitée à 488 nm, échelle : 10 µm. Les cellules ont été traitées avec l'extrait de racine de *Flueggea virosa* du site de Sanankoroba avec une concentration de 0,5 mg/mL après une période d'incubation de 60 min

Après 60 min, les filaments d'actine ne sont plus aussi intenses par rapport aux images après 30 min de la figure 5. Il existe néanmoins des faisceaux de filaments d'actine reconnus, comme on peut le voir en B, F et G. Cependant, l'effet est plus faible après 60 min qu'après 30 min.

120 mn

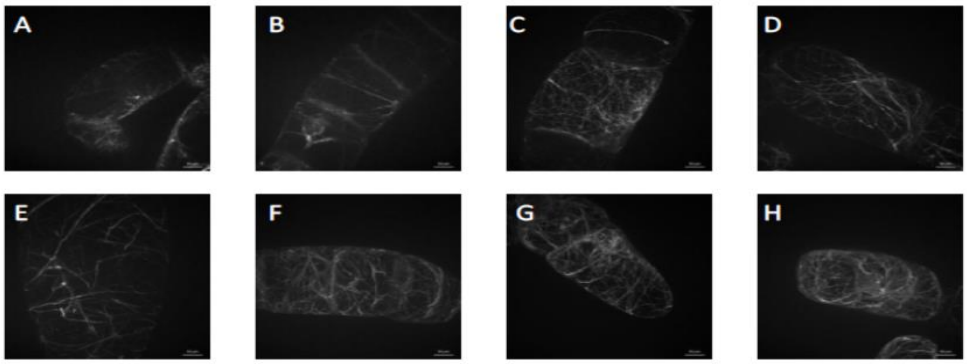


Figure 7 : *Nicotiana tabacum* cv. Lignée Bright Yellow 2 GF11, excitée à 488 nm, échelle : 10 µm. Les cellules ont été traitées avec l'extrait de racine de *F. virosa* du site de Sanankoroba avec une concentration de 0,5 mg/mL après une période d'incubation de 120 min.

Après une incubation de 120 min, l'intensité des filaments d'actine est encore plus faible
Qu'après 60 min (Figure 6) et ressemble aux images de contrôle de la Figure 5. Dans l'image C,
G et H, peuvent être toujours détectés des signaux plus intenses provenant de filaments d'actine. Les images varient beaucoup, surtout lorsque l'orientation des filaments d'actine est considérée. La structure et l'orientation de ces filaments d'actine sont également différents pour chaque cellule comme dans le contrôle et après 30 ou 60 min et aucun modèle structurel général clair ne peut être reconnu.

180 mn

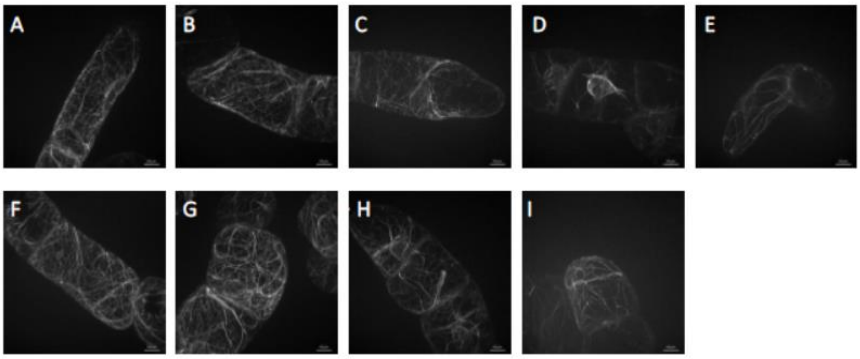


Figure 8 : *Nicotiana tabacum* cv. Lignée Bright Yellow 2 GF11, excitée à 488 nm, échelle : 10 µm. Les cellules ont été traitées avec l'extrait de racine de *F. virosa* du site de Sanankoroba avec une concentration de 0,5 mg/mL après une période d'incubation de 180 min.

180 min après le traitement, une image apparaît semblant similaire au résultat montré sur la figure5 (après 30 min). A l'exception de E, toutes les images ont des filaments d'actine plus intenses à certains endroits qu'à d'autres. C'est particulièrement bien remarquable sur l'image G.

Discussion

Dans cette étude, le criblage a montré qu'un effet de *F. virosa* sur la lignée cellulaire GF11 pouvait être obtenu. Les extraits de racine en particulier ont montré un grand effet. Cela coïncide avec des études antérieures et avec les connaissances populaires, puisque les racines de *F. virosa* sont utilisées comme médicament dans la médecine traditionnelle (Maroyi, 2011). Cependant, un effet a également été obtenu avec les extraits de feuilles, bien qu'avec un effet moindre. Il convient également de noter qu'il n'y avait pas beaucoup de différence entre les deux sites et que les deux plantes ont montré une réponse similaire au traitement, l'effet étant légèrement plus prononcé avec la plante de Sanankoroba.

L'effet qui a été obtenu est très probablement un regroupement des filaments d'actine. Un effet similaire peut être obtenu avec la colchicine, qui induit également le regroupement des filaments d'actine en stabilisant la polymérisation des filaments d'actine (Jung *et al.*, 1997 ; Carlsson et Blikstad, 1981). Cela provoque un changement dans le rapport F-actine/G-actine et une quantité plus élevée de F-actine est présente avec la colchicine. Puisqu'un phénotype similaire a été obtenu avec l'extrait de *F. virosa*, une comparaison du mécanisme d'action avec celui de la colchicine peut être envisagée dans des expériences ultérieures.

Une observation intéressante est que le regroupement des filaments d'actine a été observé avec l'extrait de la plante.

Un effet avec la lignée cellulaire TUA a également été observé. Ici, une dépolymérisation des microtubules a été observée. Cela se voit surtout dans la lignée avec IAA. La dépolymérisation des microtubules a également pu être démontrée avec la colchicine (Jung *et al.*, 1997)..

En raison de contraintes de temps, cet effet de dépolymérisation des microtubules n'a pas été poursuivi, mais représente une étude potentielle ; notamment en raison d'une éventuelle interaction des principes actifs.

Au fil du temps, un fort effet pouvait déjà être observé 30 minutes après l'ajout de l'extrait de plante. Cependant, cela a diminué et seul un léger effet a été observé après 60 minutes et après 120 minutes. Cependant, après 180 minutes, le regroupement des filaments d'actine était aussi intense qu'après 30 minutes. Une explication possible à cela est la période d'acclimatation, car les cellules végétales doivent d'abord s'habituer au nouveau milieu avec la substance active et il y a donc des fluctuations dans l'absorption de la substance active au cours des premières heures, ce qui conduit au phénotype observé. Après un certain temps, un équilibre est atteint et l'effet peut être vu constamment. Puisqu'une étude plus avancée n'a pas été poursuivie dans cette expérience pour des raisons de temps, cette hypothèse n'a pas pu être confirmée. Cependant, ce serait une configuration expérimentale possible pour de futures recherches.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons pu démontrer un effet des extraits aqueux de *F. virosa* sur le cytosquelette d'actine. Ceci est particulièrement intéressant car l'actine est un élément cible pour le traitement du cancer (Jordan et Wilson, 1998). Le cytosquelette d'actine a une structure modifiée dans les cellules cancéreuses afin de pouvoir effectuer l'augmentation de la prolifération cellulaire et de la migration cellulaire (Suresh et Diaz, 2021 ; Yamazaki *et al.*, 2005). À l'heure actuelle, aucun médicament à base d'actine n'est utilisé dans le traitement du cancer, car il est difficile de faire la distinction entre les cellules cancéreuses et les cellules saines. Il est donc important pour les recherches futures que les mécanismes d'action des substances actives soient élucidés afin de parvenir à une thérapie anticancéreuse réussie avec des substances actives d'actine.

Références bibliographiques

Abdullahi, Ali Arazeem (2011): Trends and challenges of traditional medicine in Africa. In African journal of traditional, complementary, and alternative medicines : AJTCAM 8 (5 Suppl), pp. 115–123. DOI: 10.4314/ajtcam.v8i5S.5. Barker, Christine; van Welzen, Peter C. (2010): Flueggea (Euphorbiaceae s. l. or Phyllanthaceae) in Malesia. In issn: 0363-6445 35 (3), pp. 541–551. DOI: 10.1600/036364410792495890.

Carlsson, Lars; Blikstad, Ingrid (1981): Colchicine treatment of HeLa cells alters the G/F actin ratio. In FEBS Letters 124 (2), pp. 282–284. DOI: 10.1016/0014-5793(81)80156-1.

Chao, Chih-Hua; Cheng, Ju-Chien; Shen, De-Yang; Wu, Tian-Shung (2014): Anti-hepatitis C virus dinorditerpenes from the roots of Flueggea virosa. In Journal of natural products 77 (1), pp. 22–28. DOI: 10.1021/np400528h.

Dominguez, Roberto; Holmes, Kenneth C. (2011): Actin structure and function. In Annual review of biophysics 40, pp. 169–186. DOI: 10.1146/annurev-biophys-042910-155359.

Huang, Xiang; Maisch, Jan; Nick, Peter (2017): Sensory role of actin in auxin-dependent responses of tobacco BY-2. In Journal of plant physiology 218, pp. 6–15. DOI: 10.1016/j.jplph.2017.07.011.

Jordan, Mary Ann; Wilson, Leslie (1998): Microtubules and actin filaments: dynamic targets for cancer chemotherapy. In Current Opinion in Cell Biology 10 (1), pp. 123–130. DOI: 10.1016/S0955-0674(98)80095-1.

Jung, H. I.; Shin, I.; Park, Y. M.; Kang, K. W.; Ha, K. S. (1997): Colchicine activates actin polymerization by microtubule depolymerization. In Molecules and cells 7 (3), pp. 431–437.

Kaou, Ali Mohamed; Mahiou-Leddet, Valérie; Hutter, Sébastien; Aïnouddine, Sidi; Hassani, Said; Yahaya, Ibrahim et al. (2008): Antimalarial activity of crude extracts from nine African medicinal plants. In Journal of ethnopharmacology 116 (1), pp. 74–83. DOI: 10.1016/j.jep.2007.11.001.

Maroyi, Alfred (2011): An ethnobotanical survey of medicinal plants used by the people in Nhema communal area, Zimbabwe. In Journal of ethnopharmacology 136 (2), pp. 347–354. DOI: 10.1016/j.jep.2011.05.003.

McCurdy, D. W.; Kovar, D. R.; Staiger, C. J. (2001): Actin and actin-binding proteins in higher plants. In Protoplasma 215 (1-4), pp. 89–104. DOI: 10.1007/BF01280306.

Pollard, Thomas D. (2016): Actin and Actin-Binding Proteins. In Cold Spring Harbor Perspectives in Biology 8 (8). DOI: 10.1101/cshperspect.a018226.

Porter, Katie; Day, Brad (2013): Actin branches out to link pathogen perception and host gene regulation. In Plant signaling & behavior 8 (3), e23468. DOI: 10.4161/psb.23468.

Singh, Shiv Vardan; Manhas, Ashan; Kumar, Yogesh; Mishra, Sonali; Shanker, Karuna; Khan, Feroz et al. (2017): Antimalarial activity and safety assessment of Flueggea virosa leaves and its major constituent with special emphasis on their mode of action. In Biomedicine & pharmacotherapy = Biomedecine & pharmacotherapie 89, pp. 761–771. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.02.056.

Suresh, Rahul; Diaz, Roberto J. (2021): The remodelling of actin composition as a hallmark of cancer. In Translational oncology 14 (6), p. 101051. DOI: 10.1016/j.tranon.2021.101051.

Sweeney, H. Lee; Holzbaur, Erika L.F. (2018): Motor Proteins. In Cold Spring Harbor Perspectives in Biology 10 (5). DOI: 10.1101/cshperspect.a021931.

Webster (1984): A REVISION OF FLUEGGEA (EUPHORBIACEAE). In Allertonia Vol. 3, No. 4, pp. 259-312.

Yamazaki, Daisuke; Kurisu, Shusaku; Takenawa, Tadaomi (2005): Regulation of cancer cell motility through actin reorganization. In Cancer science 96 (7), pp. 379–386. DOI: 10.1111/j.1349-7006.2005.00062.x.

Yang, Yang; Islam, Md Sahidul; Wang, Jin; Li, Yuan; Chen, Xin (2020): Traditional Chinese Medicine in the Treatment of Patients Infected with 2019-New Coronavirus (SARS-CoV-2): A Review and Perspective. In International Journal of Biological Sciences 16 (10), pp. 1708–1717. DOI: 10.7150/ijbs.45538.

Zhang, Hua; Zhu, Kong-Kai; Han, Ying-Shan; Luo, Cheng; Wainberg, Mark A.; Yue, Jian-Min (2015): Flueggether A and Virosinine A, Anti-HIV Alkaloids from Flueggea virosa. In Organic letters 17 (24), pp. 6274–6277. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03320.

Identification des caroténoïdes majoritaires par CLHP-MS/MS des extraits des graines de haricot mungo (*Vigna radiata*) produit dans des conditions agroécologiques du Burkina Faso

Mahamadi OUEDRAOGO[1,2*], Saga Dominique KABORE[1], Benjamin BAZIE[1,3], Remy BATIONO[1,4], Moumouni KOALA[1,5], Eloi PALE[1]

[1] *Laboratoire de Chimie Organique et Physique Appliquées, Département de Chimie, UFR-SEA, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

[2] *Université Norbert ZONGO, avce Maurice Yameogo, Koudougou BP 376, Burkina Faso*

[3] *École polytechnique de Ouagadougou, Ouagadougou, Burkina Faso*

[4] *Institut de Recherches en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT/CNRST), 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

[5] *Laboratoire de Recherche-Développement de Phytomédicaments et Médicaments/Institut de Recherche en Science de la Santé (IRSS/CNRST), 03 BP 7047 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

**mahaouedraogo@yahoo.fr*

Résumé

Les caroténoïdes représentent une famille de composés que l'on retrouve dans les aliments végétaux. Ils fascinent par la conjonction de leurs propriétés biologiques dans la prévention de maladies aussi préoccupantes que l'athérosclérose, les cancers et les vieillissements prématurés. Le haricot mungo est une légumineuse de la famille des Fabaceae acclimaté au Burkina Faso et dont les graines sont riches en composés bioactifs particulièrement en caroténoïdes. L'objectif de ce travail a été d'identifier les caroténoïdes majoritaires dans les graines de haricot mungo. Pour ce faire, les graines ont été extraites par macération à froid dans un système de solvant acétone/hexane (50/50, V/V). L'extrait brut a été saponifié et caractérisés par chromatographie sur couche mince (CCM) puis au spectromètre UV-visible. Les caroténoïdes majoritaires ont été identifiés par chromatographie liquide haute performance-spectrométrie de masse en tandem (CLHP-MS/MS). Le profil chromatographique sur couche mince de l'extrait brut a révélé deux spots aux référence frontales : Rf = 0,48 et 0,87 correspondant respectivement aux xanthophylles et aux carotènes. Les spectres UV-visible des spots ont montré chacun un maximum d'absorption de 450 nm. L'analyse CLHP-MS/MS a permis d'identifier les structures de trois caroténoïdes que sont : la β-cryptoxanthine, l'α-tocophérol et la β-carotène. Ces composés identifiés dans les graines de V. radiata font l'objet d'un intérêt de recherche croissant en raison de leur potentiel biologique élevé. La technique de la CLHP-MS/MS est un outil utile et performant pour l'identification des substances bioactives dans les extraits bruts.

MOT-CLES : *vigna radiata, caroténoïdes, CLHP-MS/MS.*

Identification of flavonoids by HPLC-MS/MS of mung bean (*Vigna radiata*) seed extracts produced under agroecological conditions in Burkina Faso

Abstract: Carotenoids are a family of compounds found in plant foods. They fascinate by the conjunction of their biological properties in the prevention of diseases as worrying as atherosclerosis, cancers and premature aging. Mung bean is a legume of the Fabaceae family acclimated to Burkina Faso and whose seeds are rich in bioactive compounds, particularly carotenoids. The objective of this work was to identify the major carotenoids in mung bean seeds. To do this, the seeds were extracted by cold maceration in an acetone/hexane (50/50, V/V) solvent system. The crude extract was saponified and characterized by thin layer chromatography (TLC) then by UV-visible spectrometer. The major carotenoids were identified by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) technique is a useful and efficient tool for the identification of bioactive substances in crude extracts.

Key words: *vigna radiata, carotenoids, HPLC-MS/MS.*

1. Introduction

Les caroténoïdes représentent une famille de composés que l'on retrouve dans les aliments végétaux. Ils sont identifiés par leur structure chimique en chaine hydrocarbonée sans oxygène (Carotènes) ou en présence de dérivés oxygénés (Xanthophylles). De nombreux travaux mettent en exergue les propriétés favorables des caroténoïdes pour la santé. En effet, ils sont reconnus pour leurs propriétés antioxydantes et surtout pour leur implication dans la prévention de la dégénérescence maculaire liée à l'âge par la lutéine, ou par la prévention du cancer de la prostate par le lycopène [1-5]. En outre, certains caroténoïdes jouent le rôle de précurseurs de la vitamine A. Par leur sensibilité à l'oxydation, ces molécules sont impliquées lors des phénomènes d'oxydation entrainant une perte organoleptique et nutritionnelle des aliments [5,6]. Les caroténoïdes sont des phytomicronutriments très courants dans les fruits et légumes. Des études ont montré qu'ils sont également présents dans les graines du haricot mungo [7].

Le haricot mungo (*Vigna radiata* (L.) Wilczek) est une légumineuse à grains appartenant à la famille des Fabaceaes et originaire d'Inde. C'est une légumineuse à croissance rapide (< 60 jours) adaptée aux zones tropicales et subtropicales. Elle a été introduite au Burkina Faso dans les années 1920 afin d'augmenter l'offre en matière de

légumineuse et contribuer à la résilience des populations face à l'insécurité alimentaire. Des études ont montré que la consommation des produits à base de graines du haricot mungo pourraient prévenir certaines maladies chroniques telles que les cancers ainsi que les risques de maladies cardiovasculaires [8, 9]. En effet, Les graines crues et matures du haricot mungo sont riches en nutriments tels que les glucides, les protéines, les fibres, les minéraux, les composés phénoliques. Une étude récente sur 84 variétés de haricot mungo originaire d'Inde et d'Australie et acclimatés au Burkina Faso a montré que les graines sont riches en caroténoïdes (6-33 mg d'équivalent de β-carotène/100 g de graines sèches) [7, 10].

Cependant, très peu d'études se sont intéressées à l'identification structurale des caroténoïdes des graines du haricot mungo, d'où l'intérêt de cette étude dont les objectifs sont d'une part la caractérisation des caroténoïdes par chromatographie sur couche mince et par spectrométrie UV-visible et d'autre part la détermination des structures des caroténoïdes majoritaires des graines du haricot mungo.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériel végétal

Cette étude a porté sur les graines d'une variété de haricot mungo d'origine Australienne et acclimaté au Burkina Faso. Elles ont été cultivées et récoltées à Saria (**12°16' N ; 02°09' W)** par le laboratoire de Génétique et Biotechnologies Végétales de l'Institut de l'Environnement et de Recherche Agricole (INERA) de Kamboinsé (Ouagadougou ; Burkina Faso). Les graines récoltées ont été conservées dans des sacs à triples fond de type PICS (Perdum Improuve bag for Cowpea Storage) pour les analyses antérieures.



Fifure 2 : Graines du haricot mungo

2.2. Méthodes

2.2.1. Extraction

Une prise de 100 g de graines du haricot mungo broyées en poudre a été mise en macération pendant 24 heures à 4 °C avec le système de solvant acétone/hexane (50/50, v/v). L'extrait obtenu a été filtré sur Büchner en utilisant du papier filtre Whatman n°4. L'opération a été répétée trois fois. Les filtrats obtenus ont été rassemblés et concentrer à sous pression réduite (T<40 °C) puis saponifier avec 30 % d'hydroxyde de potassium (KOH) méthanolique pendant 4 heures. Après partage liquide-liquide avec de l'hexane, la phase supérieure (phase organique) a été récupérée puis concentrée presque à sec sous pression réduire (T<40 °C). L'extrait brut obtenu riche en caroténoïdes a été séché au dessiccateur puis conservé pour les analyses antérieures [7, 12].

2.2.2. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince repose sur la séparation des composés chimiques par migration et adsorption sur un support (phase stationnaire polaire), dans une phase mobile (éluant), en fonction de leur nature, du pouvoir éluant de la phase mobile et du pouvoir adsorbant du support.

La phase stationnaire est une couche de gel de silice 60F 254 fixée sur une plaque en aluminium 20x20 cm. L'éluant est un mélange de solvants constitué d'éther de pétrole/acétone/dichlorométhane (3 : 1 : 1 ; v/v).

2.2.3. Spectrophotométrie UV-visible

Le principe de la spectrophotométrie UV-visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 400 nm (domaine de l'ultraviolet) et de 400 à 800 nm (domaine du visible).

Ainsi, sur la base des résultats du profil chromatographique sur couche mince, chaque spot a été récupéré et redissout dans l'éthanol. Le principe a consisté à faire traverser environ 2 mL d'extrait par une source de lumière monochromatique variable.

2.2.4. Identification des caroténoïdes par CLHP-MS/MS

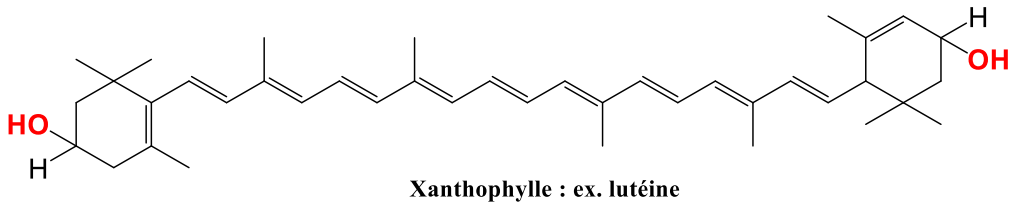
La CLHP couplée à spectrométrie de masse en tandem par ionisation électro-spray en mode positif (CLHP-ESI-MS/MS) a été utilisée dans cette étude pour l'identification et la caractérisation des caroténoïdes. En effet, un système CLHP de type Agilent Technologie infinitely better 1290 a été utilisé pour la séparation chromatographique. Elle est munie d'une colonne à phase inverse C18 de longueur 100 mm et de diamètre 4,6 mm dont la taille des particules est de 5 µm. L'élution a été réalisée avec une phase mobile A (acétonitrile ; méthanol 85 : 15 v/v + 0,1 % acide formique), une phase mobile B (eau + 0,1 % acide formique). Le gradient d'élution en fonction du temps exprimé en pourcentage de volume de la phase mobile A, et de la phase mobile B a été programmé comme suit : 0 à 7 min, 95 % de A ; 8 à 15 min, 100 % de A. Le débit a été maintenu à 1 mL/ min et la température de la colonne à 25 °C.

3. Résultats et discussion

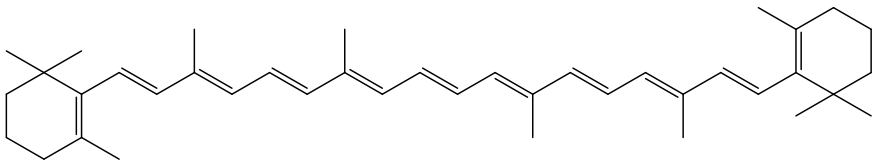
3.1. Chromatographie sur couche mince et spectrophotométrie UV-visible

Le chromatogramme obtenu de l'extrait brut saponifié a révélé deux spots aux référence frontales : Rf = 0,48 et 0,87 caractérisant respectivement les xanthophylles et les carotènes (**Figure 3**). En effet, les xanthophylles (astaxanthine, cryptoxanthine, lutéine, violaxanthine, zéaxanthine) sont des composés polaires présentant des atomes d'oxygènes. Ce caractère polaire leur permet une grande affinité avec la phase stationnaire également polaire (silice) et seront plus retenues ; ce qui explique le faible Rf observé pour ces composés. En revanche, les carotènes dont les plus couramment rencontrés sont le β-carotène et le lycopène, sont globalement des composés apolaires, donc moins retenus par la silice ; ce qui explique leur Rf élevé par rapport à celui des xanthophylles.

Le spectre UV-visible des spots ont montré chacun un maximum d'absorption de 450 nm (**Figure 3**). Les caroténoïdes absorbent dans le bleu et peu dans le vert (maxima autour de 420, 440 et 460 nm). Cette propriété est due aux doubles liaisons conjuguées des pigments et en lien avec la couleur jaune-orangé des caroténoïdes. En effet, les xanthophylles sont des carotènes hydroxylés (**Figure 2**), c'est ce qui explique leur domaine d'absorption identique observé.

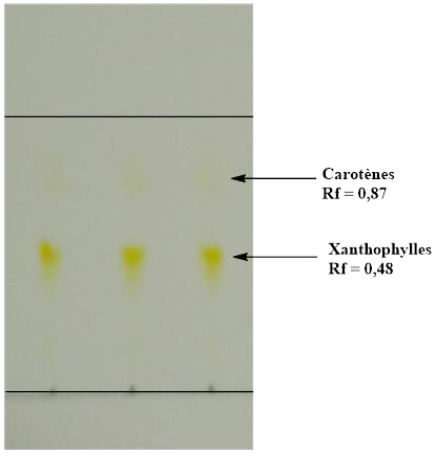


Xanthophylle : ex. lutéine

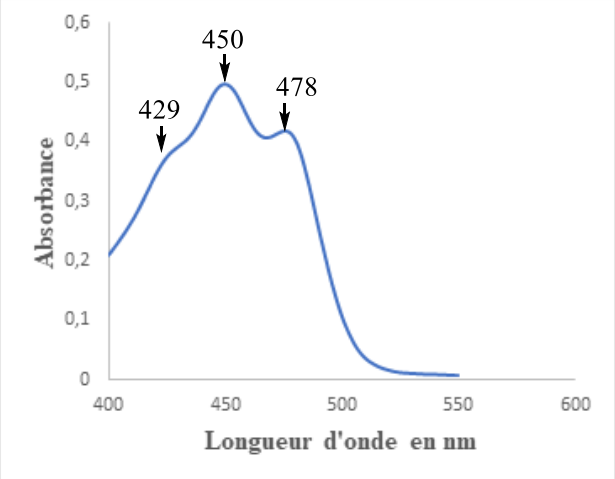


Carotène : ex. β-carotène

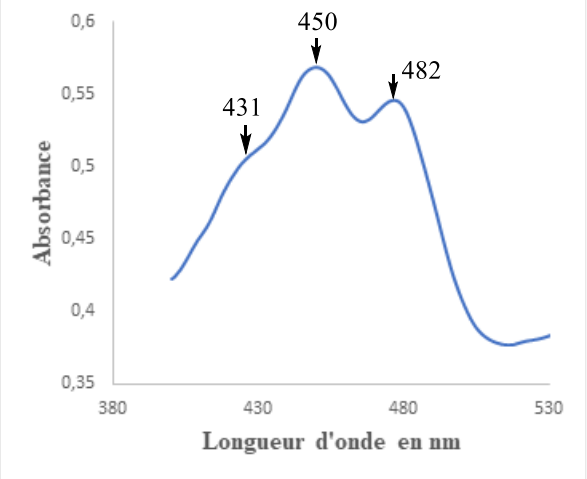
Figure 2 : Structures des caroténoïdes



a) Chromatogramme de l'extrait saponifié



b) spectre UV-visible des carotènes



c) spectre UV-visible des xanthophylles

Figure 3 : chromatogramme et spectres d'absorption des caroténoïdes de l'extrait saponifié des graines du haricot mungo

3.2. Identification des caroténoïdes majoritaires

La CLHP de l'extrait brut saponifié des graines de haricot mungo a donné plusieurs signaux susceptibles de correspondre à des caroténoïdes (**Figure 4**).

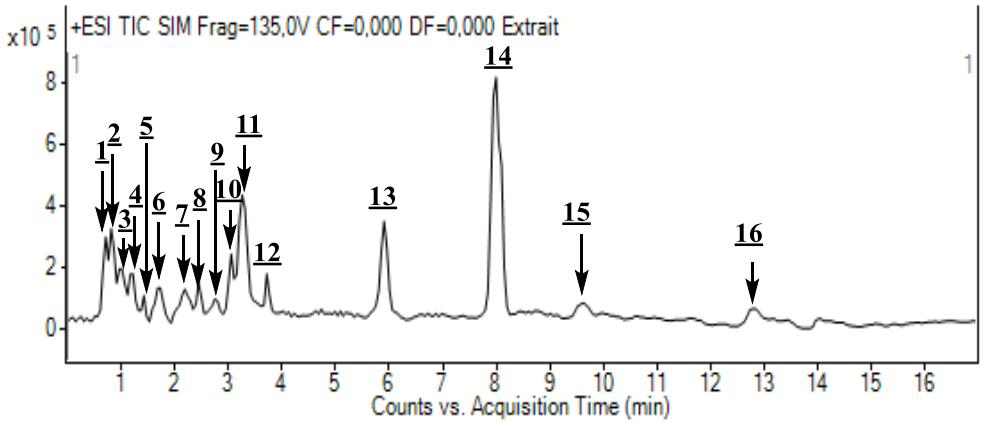


Figure 4 : chromatogramme CLHP de l'extrait brut saponifié de haricot mungo

Trois de ces signaux (**A** : t_R = 1,78 mn (signal **6**) ; **B** : t_R = 8 mn (signal **14**) et **C** : t_R = 9,44 mn (signal **15**)) ont fait d'objet d'identification en spectrométrie de masse en tandem.

Le spectre de masse du signal à 1,78 mn (composé **A**) montre un ion moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 553 en accord avec la masse calculée à l'aide de la formule brute $C_{40}H_{56}O$. Cette formule pourrait correspondre à des dérivés de cryptoxanthine (α-cryptoxanthine ou à la β-cryptoxanthine) [4]. En effet, la seule différence structurale entre ces deux dernières réside au niveau de la position du groupe hydroxyle et de la double liaison du deuxième noyau de la molécule. Le groupement hydroxyle de l'α-cryptoxanthine est allylique, donc facile à éliminer par rapport à celui de la β-cryptoxanthine qui est lié à un atome de carbone secondaire voisin des liaisons saturées carbone-carbone (**Figure 5**). La différenciation entre ces deux molécules (α- et β-cryptoxanthine) se fait par comparaison de l'intensité du pic de l'ion moléculaire à m/z 553 (**Figure 5**) à celle de l'ion à m/z 535 correspondant à la perte d'une molécule d'eau $[M+H-H_2O]^+$ [13]. L'analyse du spectre de masse du composé **A** révèle que le pic de l'ion fragment à m/z 535 est moins intense (faible abondance) que celui de l'ion moléculaire à m/z 553. Ceci pourrait expliquer l'instabilité de l'ion à m/z 553 entrainant sa fragmentation, d'où le pic détecté à m/z 495 $[M+H-H_2O-40]^+$. Ce pic correspond au fragment obtenu par rupture interne du cycle hydroxylé (**Figure 5**). Aussi, plusieurs fragments d'ions de faible abondance correspondant à des clivages de la chaîne polyène ont été détectés à m/z 477, m/z 314, m/z 240 et m/z 182. Ainsi, le composé **A** serait la β-cryptoxanthine, une caroténoïde provitamine A couramment rencontrée.

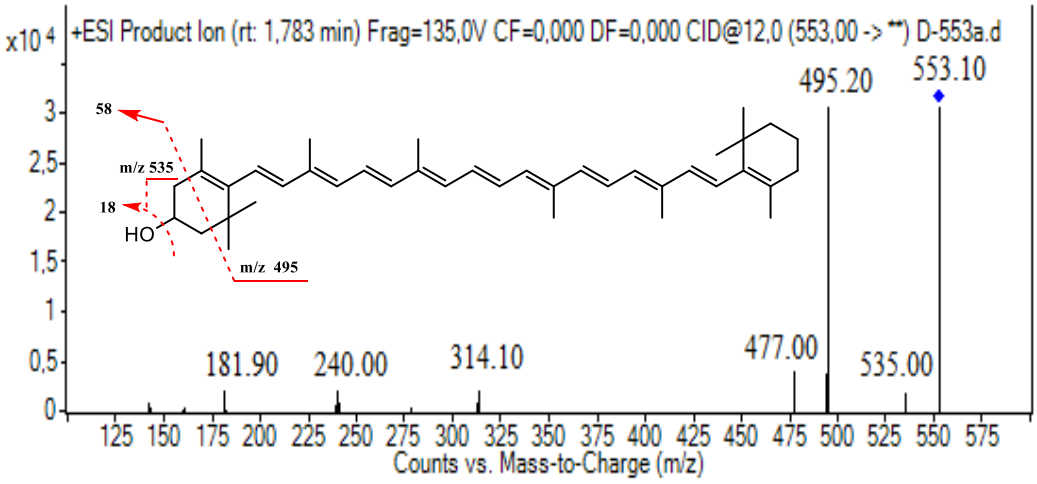


Figure 32 : spectre ESI⁺-MS/MS du composé A (m/z = 553)

Le signal à t_R = 8 mn (composé **B**) montre un ion moléculaire à m/z 431 en accord avec la masse calculée à l'aide de la formule brute $C_{29}H_{50}O_2$ et pourrait correspondre à l'α-tocophérol (vitamine E), un apo-caroténoïde. L'examen du spectre de masse (**Figure 7**) montre un ion fragment à m/z 413 correspondant à la perte d'une molécule d'eau. La présence de cet ion suggère la présence d'un groupe OH dans la structure moléculaire du composé. L'ion fragment observé à m/z 167 suggère une fragmentation de type retro-Diels-Alder entre la liaison en position O-1 et C-2 et la liaison carbone-carbone en position C-3 et C-4 du cycle chromanol (**Figure 6**). Ce modèle de fragmentation est couramment rencontré dans les métabolites de la vitamine E [16]. Aussi, un ion fragment est observé à m/z 207 ($[M+H-C_{16}H_{33}]$ correspondant à la perte de la chaine carbonée latérale (chaine phytyle). Sur la base de ces modèles de fragmentation, la structure du composé **B** serait l'α-tocophérol.

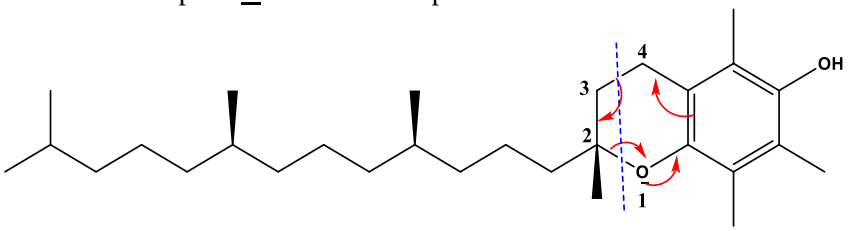


Figure 33 : fragmentation retro-Diels-Alder de l'α-tocophérol

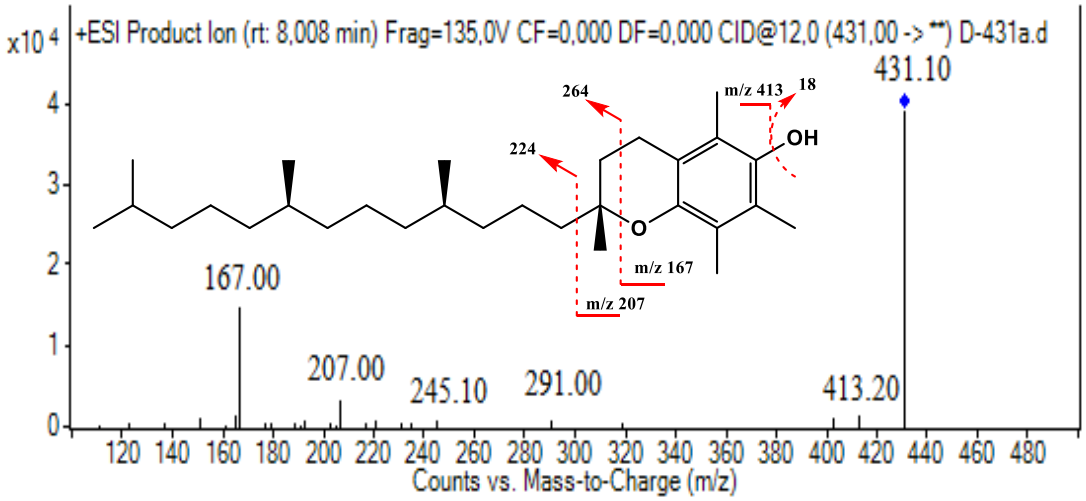


Figure 34 : spectre ESI⁺-MS/MS du composé B (m/z = 431)

Les tocophérols sont des composés de type vitamine E qui sont classés comme α-, β-, γ- et δ-tocophérols, en fonction du nombre et de la position des groupes méthyle sur le cycle chromanol. L'α-tocophérol est préférentiellement absorbé et accumulé chez l'homme et il a été rapporté qu'il possède une activité biologique élevée [15]–[17]. En effet, ces composés sont bien connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine tels que les activités antioxydantes et anti-inflammatoires et également la prévention de divers cancers. Des études antérieures ont montré que les graines de haricot mungo sont exceptionnellement riches en tocophérols et sont une source potentielle de denrées alimentaires nutraceutiques naturelles à raison de leur activité biologique marquée comme les activités antioxydantes et anti-inflammatoires [17], [18].

Le spectre de masse du composé élué à t_R = 9,44 mn (composé **C**), indique un ion moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 537 en accord avec la masse calculée à l'aide de la formule brute $C_{40}H_{56}$. Cet ion moléculaire pourrait correspondre au bêta-carotène tout comme à l'alpha, au gamma, à l'epsilon-carotène ou au lycopène. L'analyse du spectre CID, montre la présence d'un ion fragment à m/z 416 correspondant à la perte de 121 u. Cet ion fragment obtenu serait dû à l'élimination du cycle dans la structure du β-carotène. En effet, des auteurs ont montré qu'en spectrométrie de masse par ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) du β-carotène, un ion fragment à m/z 413 est obtenu et correspond à la perte d'un fragment ionone de la molécule protonée (élimination du cycle) [19]. Harina et Ramirez ont montré que les caroténoïdes du haricot mungo sont présents sous la forme de β-carotène et de xanthophylle [20]. L'ion fragment observé à m/z 282 est obtenu par rupture de la liaison carbone-carbone en position C-14 et C-15 ou C-14' et C15' (**Figure 8**). Sur la base de ces informations ainsi que les données de la littérature, le composé **C** serait la β-carotène.

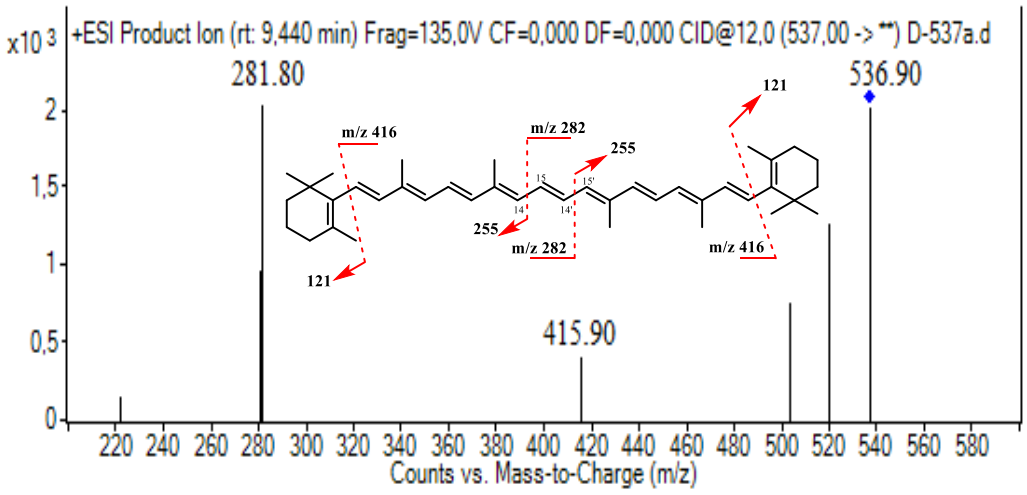


Figure 35 : spectre ESI⁺-MS/MS du composé C (m/z = 537)

4. Conclusion

De nos jours, plusieurs techniques chimiques, physiques et chromatographiques sont utilisées pour l'analyse structurale des composés bioactifs. Le couplage entre la chromatographie liquide haute performance et la spectrométrie de masse par ionisation electrospray a permis dans cette étude, d'identifier et d'établir les structures moléculaires probables de quelques caroténoïdes présents majoritairement dans les graines de haricot mungo. La β-cryptoxanthine, l'α-tocophérol (vitamine E) et la β-carotène ont été identifiés. Ces composés font l'objet d'un intérêt de recherche croissant en raison de leur potentiel biologique élevé. La technique de la CLHP-MS/MS est un outil utile et performant pour l'identification des substances bioactives dans les extraits bruts.

Références

1. N. O. Odongo, G. O. Abong, M. W. Okoth and E. G. Karuri. Development of High Protein and Vitamin A Flakes from Sweet Potato Roots and Leaves. Open Access Library Journal (2015) 2: e1573. http:/dx.doi.org/10.4236/oalib.1101573.
2. P. Fraser and P. Bramley. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. *Prog. Lipid Res.*, vol. 43, pp. 128–265, 2004
3. S. K. Dominique, H. Adama, K. Moumouni, S. Koussao, P. Eloi, T. S. Issa, D. Pierre et N. Mouhoussine. Evaluation des teneurs en antioxydants et micronutriments des feuilles de onze variétés de Ipomoea batatas à chairs orange et pourpre produits au Burkina Faso. J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 050; 1-10. 2020.
4. M. Koala. Étude d'Ipomoea batatas (patate douce à chair orange) : structures et propriétés biologiques, *Thèse Dr. unique, Univ. Ouagadougou*, p. 191, 2015.
5. C. CHANFORAN. Stabilité de microconstituants de la tomate (composés phénoliques, caroténoïdes, vitamines C et E) au cours des procédés de transformation : études en systèmes modèles, mise au point d'un modèle stoechio-cinétique et validation pour l'étape unitaire de pr. *Thèse Dr. , Univ. d'Avignon des Pays Vauclus.*, pp. 57–113, 2010.
6. C. M. G. Renard, C. Caris-Veyrat, C. Dufour et C. Bourvellec. Le devenir des polyphénols et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement. Innovations Agronomiques 42 (2014), 125-137
7. O. Mahamadi. Comparaison des teneurs en phytonutriments dans les variétés de *Vigna radiata* (Mung bean) produits dans les conditions agro-écologiques du Burkina Faso. Thèse de doctorat unique. Université Joseph KI-ZERBO. Pages 89-145, 2022.
8. G. Maiani, M. J. P. Caston, G. Catasta, E. Toti, I. G. Cambrodon, A. Bysted, F. Granado-Lorencio, B. Olmedilla-Alonso, P. Knuthsen, M. Valoti, V. Bohm, E. Mayer-Miebach, D. Behsnilian and U. Schlemmer. Carotenoids: Actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. Molecular Nutrition & Food Research 53, S194-S218, 2009.
9. K. Gandhimaniyan, S. Dinesh Kumar, A. Sabaridasan, and K. Jayaprakash, Effet of Gracilaria Verrucosa SLF by alcohol aqueous method on Vigna radiata, *IJRSr*, vol. 10, no. 07(1), pp. 34016–34019, 2019.
10. O. Mahamadi, H. Adama, W. F. M. Serge, J. T. Benoit, P. Eloi, and N. Mouhoussine, Détermination des paramètres physico-chimiques et des teneurs en micronutriments antioxydants de dix variétés de mung bean (Vigna radiata) produits dans les conditions agroécologiques du Burkina Faso, *JCBPS*, vol. 11, no. 2, pp. 254–274, 2021, doi: 10.24214/jcbps.B.11.2.25474.
11. S. K. Dominique. Micronutriments et contribution à la selection de variétés de la patate douce (Ipomea batatas Lam.) à chair orange et pourpre du Burkina Faso. Thèse de doctorat unique. Université Joseph KI-ZERBO. Pages 123-143, 2021.
12. K. Moumouni, A. Hema S. Koussao, E. Palé, S. Abdoulaye, B. Jerome, M. Nacro, Evaluation of Eight Orange Fleshed Sweetpotato (OFSP) Varieties for Their Total Antioxidant, Total Carotenoid and Polyphenolic Contents. Journal of Natural Sciences Research, 3 (4): 67- 72, 2013.
13. K. Moumouni *et al.*, Evaluation of Eight Orange Fleshed Sweetpotato (OFSP) Varieties for Their Total Antioxidant, Total Carotenoid and Polyphenolic Contents, *J. Nat. Sci. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 67–72, 2013.
14. Z. Yang *et al.*, Analysis of multiple metabolites of tocopherols and tocotrienols in mice and humans, *J Agric Food Chem*, vol. 58, no. 8, pp. 4844–4852, 2010.
15. J. Chun, J. Lee, L. Ye, J. Exler, and R. R. Eitenmiller, "Tocopherol and tocotrienol contents of raw and processed fruits," *J Food Compos Anal*, vol. 19, pp. 196–204, 2006.
16. S. Munné-Bosch and L. Alegre, The function of tocopherols and tocotrienols in plants, *Crit Rev Plant Sci*, vol. 21, pp. 31–57, 2002.
17. A. Rani, V. Kumar, S. K. Verma, A. K. Shakya, and G. S. Chauhan, Tocopherol content and profile of soybean: genotypic variability and correlation studies, *J Amer Oil Chem Soc*, vol. 84, pp. 377–383, 2007.
18. E. H. Kim, P. Seguin, J. H. Lee, and I. M. Chung, Comparison of tocopherols contents in adzuki bean (Vigna angularis) genotypes traits, *Int J Agric Biol*, vol. 15, pp. 179–180, 2013.
19. B. Richard, Breemen, D. Linlin, and D. P. Natasa, Atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry of carotenoids, *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 312, pp. 163–172, 2012.
20. T. H. Harina and D. A. Ramirez, The amount and distribution of carotenoids in the mung bean seed (Vigna radiata), *J.philippine Crop sci*, vol. 3, pp. 65–70, 1978.

Etude phytochimique et évaluation *in vitro* de l'activité antiplasmodiale d'extraits de différents organes de *Grangea maderaspatana* du Burkina Faso

Abdoulaye Yougoubo[1], Constantin M. Dabiré[1,2*], Harouna Soré[3], Rémy K. Bationo[1,4], Arouna Ganamé[1], Assétou Sawadogo[5], Noëlle Edwige Roamba[6], Moumouni Koala[1,7], Eloi Palé[1], Roger C. H. Nebié[4], Mouhoussine Nacro[1], S. P. Danhabal[8]

[1] *Laboratoire de Chimie Organique et de Physique appliquées, Université Joseph KI-ZERBO, 01 BP 1021 Ouaga 01, Burkina Faso*
[2] *Laboratoire de chimie et Energies Renouvelables, Université Nazi BONI, 01 BP 1091, Bobo 01, Burkina Faso*
[3] *Centre National de Recherche et de Formation sur le Paludisme (CNRFP) 01 BP 2208 Ouagadougou 01, Burkina Faso*
[4] *Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT), Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) 01 BP 1023 Ouaga 01, Burkina Faso*
[5] *Laboratoire de Recherche et d'Enseignement en Santé et Biotechnologies Animales, Université Nazi BONI, Bobo-Dioulasso, Burkina Faso*
[6] *Laboratoire de Biochimie, Biotechnologie, Technologie, Alimentaire et Nutrition (LABIOTAN), Université Joseph Ki-ZERBO, Ouagadougou, Burkina Faso*
[7] *Institut de Recherche en Sciences de la Santé (IRSS), Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) 03 BP 7047 Ouaga 03, Burkina Faso*
[8] *JSS College of Pharmacy, Ooty, Tamil Nadu, India.*
** Corresponding author ; E-mail : dabireconst@yahoo.fr ; telephone: (+226) 70 01 44 97*

Résumé
Cette étude est une contribution à une meilleure connaissance de *Grangea maderaspatana* (Asteracea) à travers une étude chimique et l'évaluation de l'activité antiplasmodiale des extraits de ses différents organes. Le criblage chimique a été effectué par les tests en tubes et les plaques CCM. Quant à l'activité antiplasmodiale des extraits de différents organes de *G.maderaspatana*, elle a été déterminée par la méthode immuno-enzymatique ELISA basée sur la quantification de la pLDH.
Les résultats du rendement d'extraction montrent que les extraits méthanoliques sont les meilleurs. Le criblage chimique a révélé la présence de tanins, flavonoïdes, alcaloïdes, stérols et terpènes dans les extraits. A des concentrations de 50 et 100 µg/ml, les différents extraits obtenus ont présenté une activité hémolytique inférieure à 5 %, ils n'engendrent donc pas la dégradation des hématies. L'activité antiplasmodiale évaluée sur les souches chloroquino-sensible D10 et multi-résitante Dd2, a montré que les extraits hexanique et au dichlorométhane ont une meilleure activité avec une particularité pour l'extrait au dichlorométhane des rameaux feuillés. Cependant, les extraits méthanoliques ont été inactifs sur les souches bien que ceux-ci aient présenté de meilleurs rendements d'extraction. L'extrait au dichlorométhane des rameaux feuillés pourrait constituer une source potentielle de molécules antiplasmodiales. L'activité antiplasmodiale de *G.maderaspatana* varient selon l'organe utilisé.
Mots clés : *Grangea maderaspatana*, activité antiplasmodiale, pLDH, activité hémolytique

Abstract
This study is a contribution to a better knowledge of *Grangea maderaspatana* (Asteracea) through a chemical study and the evaluation of the antiplasmodial activity of extracts of its different organs. Chemical screening was done by tube tests and TLC plates. As for the antiplasmodial activity of the extracts of different organs of *G.maderaspatana*, it was determined by the enzyme-linked immunosorbent assay ELISA based on the quantification of pLDH. Extraction results of the efficiency showed that the methanolic extracts were the best. Chemical screening revealed the presence of tannins, flavonoids, alkaloids, sterols and terpenes in the extracts. At 50 and 100 µg/ml concentrations, the different extracts obtained showed a hemolytic activity lower than 5%, thus they do not generate the degradation of red blood cells. Antiplasmodial activity evaluated on the chloroquino-sensitive strain D10 and the multiresistant strain Dd2, showed that the hexanic and dichloromethane extracts have a better activity with a particularity for the dichloromethane extract of the leafy branches. However, methanolic extracts were inactive on the strains although they showed better extraction yields. Dichloromethane extract of the leafy branches could be a potential source of antiplasmodial molecules. Antiplasmodial activity of *G.maderaspatana* varies according to the organ used.
Key words: *Grangea maderaspatana*, antiplasmodial activity, pLDH, hemolytic activity

1. Introduction

Le paludisme demeure un problème de santé publique en Afrique Sub-saharienne. Il constitue l'une des grandes causes de morbidité et de mortalité dans le monde. En effet, selon l'OMS environ 241 millions de personnes sont victimes de cette maladie dans le monde avec 93 % des cas en Afrique. Cette maladie est à l'origine de plus de 409 000 cas de décès dont 96 % en Afrique, principalement les enfants de moins de cinq ans [1]. Au Burkina Faso, sur 12 231 036 de cas de paludisme, on enregistre 4 355 décès en 2021 [2]. Pour venir à bout de ce fléau, des molécules antipaludiques telles que la quinine et

l'artémisinine provenant respectivement de *Cinchona sp et Artemisia annua* sont utilisées [3]. Cependant, l'insuffisance des molécules antipaludiques et la résistance des souches du *plasmodium* à ces molécules antipaludiques observées ces dernières années, constituent un véritable problème. Ainsi, la recherche de nouvelles molécules antipaludiques serait une alternative dans le cadre de la lutte contre ce fléau. Les molécules bioactives issues des plantes médicinales pouvant présenter des activités antiplasmodiales sont de plus en plus recherchées. En outre, selon l'OMS, près de 80 % des populations des pays en voie de développement font recourt aux plantes dans la prévention et/ou la guérison de certaines affections. Au Burkina Faso, de nombreuses plantes sont utilisées en médecine traditionnelle. C'est le cas de *Grangea maderaspatana* utilisé par les populations pour ses nombreuses propriétés pharmacologiques. Cette plante aromatique est traditionnellement utilisée pour traiter plusieurs pathologies telles que les douleurs oculaires et auditives, les céphalées [4], la paralysie, l'hépatite, les douleurs musculaires et articulaires [5]. Ces racines seraient un apéritif, un astringent à l'intestin, un diurétique, un anthelminthique, un emménagogue et un galactagogue [5]. Des travaux scientifiques ont montré que *G. maderaspatana* possède de nombreuses propriétés pharmacologiques notamment analgésiques, diurétiques, hépatoprotecteurs, anti-nociceptives, anti-inflammatoires, antirhumatismales [4], anti-anxiétés, anticancéreuses du sein [6]. L'huile essentielle de la plante s'est révélée être une bonne source d'antioxydants avec d'excellentes propriétés antimicrobiennes [7] [8]. De même, les extraits organiques des organes de la plante sont riches en métabolites secondaires et en composés antioxydants notamment les composés phénoliques en général et les flavonoïdes en particulier [9]. Bien que de multiples intérêts soient portés sur la plante, peu de travaux, à notre connaissance, ont été rapportés quant à l'évaluation de l'activité antiplasmodiale des extraits des différents organes de cette plante au Burkina Faso. Les souches de *Plasmodium faciparum* pourraient montrer une sensibilité face aux extraits des organes de *G. maderaspatana*. De même que l'activité pourraient varier selon l'extrait de l'organe. L'objectif général de ce présent travail est de contribuer à une meilleure connaissance de l'activité antiplasmodiale des extraits de différents organes de *G. maderaspatana*.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué des organes de *G. maderaspatana* (fleurs, racines, rameaux feuillés) et de la plante entière. La plante est récoltée à Ouagadougou, précisément aux abords du barrage N°2 (Tanghin). Les fleurs, les racines et les rameaux feuillés sont séparés, séchés à l'abri de la lumière puis réduits en poudre.

2.2. Méthodes

2.2.1. Préparation des extraits

Les extraits sont obtenus par épuisement successif en utilisant des solvants de polarité croissante : hexane, dichlorométhane, acétate d'éthyle et méthanol. En effet, 100 g de chaque organe sont macérés avec des quantités suffisantes de solvants afin d'éviter l'effet de saturation et chaque expérience d'extraction est répétée trois fois. Les filtrats sont réunis et concentrés sous pression réduite jusqu'à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif.

2.2.2. Matériel biologique

Le matériel biologique est constitué des souches de *Plasmodium falciparum* notamment la souche chloroquino-sensible D10 et la souche multi-résistante Dd2. Ces souches sont maintenues en culture continue par la méthode de Trager et Jensen [10] dans des conditions stériles sous une hotte à flux laminaire.

2.2.3. Screening phytochimique

Les différents extraits obtenus sont redissouts dans leurs solvants d'extraction. Les extraits ainsi préparés ont fait l'objet d'un criblage phytochimique en utilisant les méthodes décrites par Wagner et *al* [11]. Les composés recherchés sont les flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, saponosides, stérols et terpènes.

2.2.4. Évaluation *in vitro* de l'activité antiplasmodiale

Les solutions mères d'extraits sont préparées à des concentrations de 10 mg/mL dans du diméthyle sulfoxyde (DMSO). A partir de ces concentrations, sont préparées des solutions de 100 $\mu g/ml$ dans du

milieu de culture complète dans des conditions stériles. À partir de ces solutions, des dilutions en cascade sont réalisées dans une microplaque (96 puits) contenant 100 µL de milieu de culture complet. Ensuite, 100 µL de sang parasité à 2 % et à hématocrite 2 % sont ajoutés aux différentes concentrations des extraits. Chaque dilution est testée en duplicata et l'expérience est répétée trois fois. Des puits témoins ne contenant pas d'extrait (témoin positif) et contenant des hématies sains (témoin négatif) ont été également préparés. La microplaque est rangée dans une jarre et alimentée en gaz mixte. L'ensemble est placé dans l'incubateur à CO_2 à 37 °C pendant 72 heures.
L'activité antiplasmodiale des extraits est déterminée par la méthode immuno-enzymatique ELISA basée sur la quantification de la pLDH (plasmodium Lactate Deshydrogénase) présente dans la culture. Le logiciel Gen5 Fisher Scientific version 1.10 est utilisé pour tracer les courbes d'inhibition qui permettent de déterminer les CI_{50}.

2.2.5. Tests d'hémolyse *in vitro*
L'activité hémolytique des extraits exprimées en pourcentage (%) est déterminée par la méthode décrite par Laurencin et al [12] et Séverine et al [13] utilisant le tampon PBS.
A : absorbance à 550 nm

2.2.6. Analyses statistiques
Les résultats obtenus sont soumis à une analyse statistique réalisée à l'aide du logiciel IBM SPSS Statistics version 25.0. Ces données sont analysées par le canal ANOVA pour des comparaisons multiples entre les extraits. Les expériences sont triplement réalisées. Les résultats sont exprimés sous la forme moyenne±écart type et les valeurs de $p<0,005$ sont considérées statistiquement significatives.

3. Résultats et discussion
3.1. Rendement d'extraction
Les rendements d'extractions consignés dans le *tableau 1* montrent une variation considérable selon le solvant et l'organe utilisé. Les pourcentages enregistrés varient de 0,305 % dans l'extrait au DCM des racines à 9,756 % dans l'extrait au méthanol des fleurs. Les extraits méthanoliques enregistrent les meilleurs rendements suivis des extraits à l'acétate d'éthyle excepté la plante entière. Ces résultats sont en accord avec ceux de Vittaya et al [14]. A l'issue d'une extraction successive de différents organes de *Cymbopogon giganteus, Derris indica et Ampelocissus martini* à partir de l'hexane, l'acétate d'éthyle et le méthanol, ces auteurs ont montré que les meilleurs rendements sont obtenus avec les extraits au méthanol, suivi de ceux à l'acétate d'éthyle. Les plus faibles rendements sont obtenus avec les extraits au DCM. Les rendements d'extraction dépendent de plusieurs facteurs susceptibles d'influencer les performances de l'extraction. Ces facteurs sont entre autres la taille des particules, la température, la nature du solvant, le temps d'extraction et le degré d'agitation [15]. Selon certains auteurs, dans les processus d'extraction, les rendements sont optimums avec les solvants hydroalcooliques car avec les solvants polaires, les métabolites secondaires offrent une large solubilité [15].

Tableau 1 : rendement d'extraction

Extrait	Rendement d'extraction			
	Plante entière	Rameaux feuillés	Fleurs	Racines
Hexane	1,8189	1,8315	1,9031	0,5787
DCM	0,7799	1,0812	0,8664	0,3054
AcOEt	1,649	1,9826	2,5201	1,2356
MeOH	6,1584	7,3789	9,7557	5,2159

DCM : Dichlorométhane ; AcOEt : Acétate d'éthyle, MeOH : Méthanol

3.2. Criblage phytochimique
Les résultats du criblage chimique sont consignés dans le *tableau 2*. Il ressort que les flavonoïdes, les stérols et terpènes sont présents dans tous les extraits. En revanche, les saponosides sont absents dans

tous les extraits. En ce qui concerne les alcaloïdes et les tanins, leur présence varient d'un extrait à un autre et d'un organe à un autre. Ces travaux corroborent ceux de Tanvi et ***al.*** [16], [17] en Inde et de Dabiré et *al*. [18] au Burkina Faso, qui au cours d'une investigation phytochimique ont respectivement mis en évidence la présence de tanins, de flavonoïdes, de stérols et terpènes dans les extraits des rameaux feuillés et de la plante entière. Contrairement à Tanvi, les travaux de Dabiré et al [18] corroborant les nôtres, ont indiqué la présence d'alcaloïdes dans les rameaux feuillés de la plante au Burkina Faso. La présence des alcaloïdes dans certains extraits conférerait une activité biologique particulière à la plante. De même, la présence de ces différents métabolites secondaires pourrait justifier les propriétés thérapeutiques attribuées à la plante. Des études antérieures ont été menées sur les rameaux feuillés et la plante entière [16], [17]. La présente prend en compte toutes les parties de *G. maderaspatana* obtenues séparément. Ainsi, à notre connaissance elle serait rapportée pour la première fois.

Tableau 2 : Screening phytochimique

Organe Végétal	Extraits	Groupes chimiques mis en évidence				
		Tanins	Flavonoïdes	Alcaloïdes	Saponosides	Stérols-terpènes
Plante entière	Hexane	-	+	+	-	+
	DCM	+	+	-	-	+
	AcOEt	+	+	+	-	+
	MeOH	+	+	-	-	+
Rameaux Feuillés	Hexane	-	+	+	-	+
	DCM	+	+	+	-	+
	AcOEt	+	+	-	-	+
	MeOH	+	+	+	-	+
Fleurs	Hexane	-	+	+	-	+
	DCM	+	+	+	-	+
	AcOEt	+	+	+	-	+
	MeOH	+	+	-	-	+
Racines	Hexane	-	+	-	-	+
	DCM	-	+	+	-	+
	AcOEt	+	+	-	-	+
	MeOH	+	+	-	-	+

DCM : Dichlorométhane ; AcOEt : Acétate d'éthyle ; MeOH : Méthanol ; - : absence ; + : présence

3.3. Activités hémolytique et antiplasmodiale

L'activité antiplasmodiale exprimée en CI_{50} (µg/mL) est présentée dans le *Tableau 3*. L'analyse de ces résultats montre que l'activité antiplasmodiale évaluée sur la souche chloroquino-sensible D10 et la souche multi-résistante Dd2 du *Plasmodium falciparum* varie selon l'extrait et l'organe. En effet, l'activité antiplasmodiale de la plante entière évaluée sur la souche D10 varie de 6,248 dans l'extrait hexanique à 18,018 µg/mL dans l'extrait à l'acétate d'éthyle tandis que sur la souche Dd2, elle varie de 5,501 dans l'extrait au DCM à 8,499 µg/mL dans l'extrait hexanique. En ce qui concerne les rameaux feuillés, l'activité évaluée sur la souche D10 est comprise entre 5,148 et 13,117 µg/mL respectivement dans l'extrait au DCM et l'extrait à l'acétate d'éthyle alors que sur la souche Dd2, elle varie de 4,504 dans l'extrait au DCM à 7,811 µg/mL dans l'extrait hexanique. Quant aux fleurs, l'activité la plus élevée sur la souche D10 est observée dans l'extrait au DCM (12,488 µg/mL) tandis que la plus faible est constatée dans l'extrait à l'acétate d'éthyle (24,588 µg/mL). En revanche, sur la souche Dd2, elle est de 24,806 µg/mL dans l'extrait hexanique. Pour les racines, l'activité évaluée sur la souche sensible varie de 8,164 dans l'extrait hexanique à 32,651 µg/mL dans l'extrait à l'acétate d'éthyle alors que sur la souche résistante, l'activité est élevée dans l'extrait au DCM (9,133 µg/mL) et faible dans l'extrait hexanique (19,087 µg/mL).

Selon les directives de l'OMS et les résultats antérieurement proposée par certains chercheurs [19][20] [21], un extrait brut est inactif pour une $CI_{50} > 50$ µg/mL, il possède une activité modérée ($15 < CI_{50} < 50$ µg/mL), une activité prometteuse ($5 < CI_{50} < 15$ µg/mL) ou très actif pour une $CI_{50} < 5$ µg/mL. Sur la base de ces directives, de tous les extraits utilisés pour cette activité antiplasmodiale, ceux à hexane et au DCM de la plante entière et des rameaux feuillés sont les plus actifs. Ils possèdent une activité

prometteuse ($5 \leq CI_{50} \leq 15$) aussi bien sur la souche chloroquino-sensible que sur la souche multi-résistante. Bien que les extraits hexaniques et au DCM des fleurs et des racines aient montré des CI_{50} plus élevées, leurs activités demeurent prometteuses excepté les extraits hexaniques de ces deux organes sur la souche multi-résistante où on observe une activité modérée. Parmi les extraits présentant une activité considérable sur la souche chloroquino-sensible, le plus actif est celui au DCM des rameaux feuillés, suivi de son extrait hexanique et de l'extrait hexanique de la plante entière. En outre, sur la souche multi-résistante, le plus actif est l'extrait au DCM des rameaux feuillés, suivi de celui de la plante entière et de l'extrait hexanique des rameaux feuillés.

Tous les extraits méthanoliques se sont avérés inactifs (CI_{50} > 50 µg/mL). De l'ensemble de ces résultats, on remarque que les extraits à l'hexane et au dichlorométhane des rameaux feuillés et de la plante entière sont les plus actifs sur les deux souches. De façon spécifique, l'extrait au dichlorométhane des rameaux feuillés enregistre la meilleure activité sur les deux souches. Un constat majeur est que le pouvoir antiplasmodial des extraits de *Grangea maderaspatana* diminue lorsque la polarité du solvant augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bationo et al [22] et Olivier Jansen et al [19]. En effet, les travaux réalisés par Bationo et al sur l'évaluation du potentiel antiplasmodial des extraits organiques (DCM, AcOEt, Méthanol) des différents organes de *Cymbopogon. giganteus*, ont montré que les extraits au dichlorométhane sont les plus actifs sur les souches chloroquino-sensible 3D7 et chloroquino-résistante K1, suivis de ceux à l'acétate d'éthyle et au méthanol. En 2012, Olivier Jansen et al ont également montré que contrairement aux extraits à l'éther de pétrole, à l'hexane, au diéthyle éther, à l'acétate d'éthyle, au méthanol et à l'éthanol, les extraits au dichlorométhane *de Dicoma tomentosa* présentaient la meilleure activité antiplasmodiale sur les souches 3D7 et W2 [19].

Les résultats de l'activité hémolytique des extraits consignés dans le *Tableau 3* montrent que tous les extraits présentent une activité hémolytique inférieure à 5 % aussi bien sur les concentrations de 50 µg/mL que celles de 100 µg/mL. Par conséquent, les extraits de *G. maderaspatana* n'engendrent aucune hémolyse. En rappel, un pouvoir hémolytique se définit si le pourcentage d'hémolyse est supérieur à 5 % [12] [19]. Les parasites se développeraient difficilement si l'extrait engendre une hémolyse. L'effet antiplasmodial observé ne refléterait pas l'action de l'extrait sur le *plasmodium*. La réalisation du test d'hémolyse permet de vérifier l'absence de faux positifs avec les érythrocytes humains et d'éviter des fractionnements bioguidés inutiles par la détection de résultats « faux positifs ».

Les résultats ainsi obtenus et les analyses y afférents suggèrent l'utilisation des rameaux feuillés ou la plante entière de *Grangea maderaspatana* dans l'optique de la promotion des phytomédicaments et dans le cadre d'une prise en charge du paludisme beaucoup plus dans les pays en voie de développement, avec cependant une préférence accentuée pour les rameaux feuillés. Cette activité observée pourrait être due à la composition chimique de ces derniers eus égard du criblage phytochimique de ces extraits qui a révélé leurs richesses en composés phénoliques, en alcaloïdes, en stérols et terpènes. Ces familles de métabolites secondaires peuvent potentiellement abriter des molécules antiplasmodiales. Ces composés sont les principaux principes actifs responsables de l'activité antiplasmodiale d'une plante. En effet, Banzouzi *et al* ont montré que l'acide ellagique isolé de l'extrait éthanolique des feuilles de *Alchornea cordifolia* possède une activité antiplasmodiale comprise entre 0,2 µM et 0,5 µM. Des alcaloïdes isolés (l'harman et le tétrahydroharman) de l'extrait chloroformique des racines de *Guiera senegalensis* ont montré une activité antipaludique (CI_{50}< 4 µg/mL) [23]. Vertine et epi-lyfoline isolées de *Heimia salicifolia Link & Otto* (Lythraceae) ont montré une activité antimalarial avec respectivement une CI_{50} de 10,9 et 6,7 µM [24]. Cinq alcaloïdes notamment le budmunchiamine, le 6-hydroxybudmunchiamine, le 5-normethylbudmunchiamine, le 6-hydroxy-5-normethylbudmunchiamine et le 9-normethylbudmunchiamine isolés de l'extrait méthanolique de *Albizia gummifera* ont d'une part montré une bonne activité sur la souche chloroquino-sensible NF54 avec des valeurs de CI_{50} respectives de 0.18, 0.29, 0.20, 0.33 et 0.24 µM et sur la souche chloroquino-résistante ENT30 avec des valeurs respectives de 1.43, 1.73, 1.88, 1.72 et 1.79 [25] . Le Geranylgeraniol isolé des tiges et feuilles de *Croton lobatus L.* a montré une activité raisonnable (CI_{50} = 3,7 µM) sur la souche K1 [26]. Un diterpenoïde, notamment le steenkrotin A isolé de l'extrait éthanolique des feuilles *de Croton steenkampianus Gerstner* a été testé sur les souches D10, D6, Dd2 et W2. Sur ces différentes souches, les résultats des CI_{50} sont respectivement de 15.8, >30, 9.4 et 9.1 µM [27].

Tableau 3 : Activités antiplasmodiale et hémolytique

Organe végétal	**Activité antiplasmodiale (µg/mL) et activité hémolytique (%)**				
	Extrait	**CI_{50} (µg/mL)**		**Activité hémolytique**	
		D10	**Dd2**	**50µg/mL**	**100µg/mL**
Plante entière	Hexane	6,248±1,144^{ab}	8,499±0,577^{bc}	0	0
	DCM	7,216±0,744^{ab}	5,501±0,621^{a}	0	0
	AcOEt	18,018±0,374^{d}	nt	0	0,00767
	MeOH	>50	nd	0	0,09979
Rameaux feuillés	Hexane	6,035±0,421^{ab}	7,811±0,230^{b}	0	0,01535
	DCM	5,148±0,866^{a}	4,504±0,21^{a}	0	0
	AcOEt	13,117±0,737^{c}	nt	0	0,00767
	MeOH	>50	nd	0	0,04605
Fleurs	Hexane	12,864±1,614^{c}	24,806±0,807^{e}	0	0
	DCM	12,488±1,296^{c}	nt	0	0
	AcOEt	24,702±0,286^{e}	nt	0	0
	MeOH	>50	nd	0	0
Racines	Hexane	8,164±0,325^{b}	19,087±1,021^{d}	0	0
	DCM	12,474±0,220^{c}	9,133±0,335^{c}	0	0
	AcOEt	32,651±0,459^{f}	nt	0	0
	MeOH	>50	nd	0	0

DCM : Dichlorométhane ; AcOEt : Acétate d'éthyle, MeOH : Méthanol ; nd : non détecté ; nt : non testé
Les valeurs de l'activité antiplasmodiale sont exprimées sous la forme moyenne ± écart-type. Les moyennes dans chaque colonne, suivies par une lettre différente sont significativement différentes (P < 0,05).

4. Conclusion

L'étude a montré que les extraits organiques des différents organes de *G. maderaspatana* sont riches en métabolites secondaires tels que les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins, les stérols et terpènes. Ces extraits n'ont engendré aucune hémolyse à des concentrations de 50 et 100 µg/ml. L'extrait au dichlorométhane des rameaux feuillés a présenté la meilleure activité antiplasmodiale sur les souches chloroquino-sensible D10 et multi-résistante Dd2. Des études supplémentaires sont nécessaires pour isoler et identifier les molécules responsables de cette activité antiplasmodiale.
Ces résultats seraient d'un apport considérable dans la promotion et la formulation des phytomédicaments pour la prise en charge du paludisme surtout dans les pays en voie de développement.

Références bibliographiques

[1] O.M.S, "Rapport 2021 sur le paludisme dans le monde. Dossier d'information: Principaux messages," *Organ. Mond. la Santé*, pp. 1–24, 2021.
[2] U. S. President and M. Initiative, "U . S . PRESIDENT ' S MALARIA INITIATIVE Burkina Faso Malaria Operational Plan FY 2023," *USAID from Am. people*, 2023.
[3] W. C. W, "Traditional antimalarials and the development of novel antimalarial drugs," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 67–71, 2005, doi: 10.1016/j.jep.2005.05.012.
[4] P. Raxit Rachchh and J. Varsha Galani, "Evaluation of antinociceptive and antirheumatic activity of Grangea maderaspatana (L) Poir. using experimental models.," *An Int. Q. J. Res. Ayurveda*, vol. 36, no. 4, pp. 425–31, 2015, doi: 10.4103/0974-8520.190695.
[5] N. K. Dhal, S. S. Panda, and S. D. Muduli, "Traditional uses of medicinal plants by native people in Nawarangpur district, Odisha, India," *Asian J. Plant Sci. Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 27–33, 2015.
[6] S. Chimplee, P. Graidist, T. Srisawat, S. Sukrong, R. Bissanum, and K. Kanokwiroon, "Anti-breast cancer potential of frullanolide from Grangea maderaspatana plant by inducing apoptosis," *Oncol. Lett.*, vol. 17, pp. 5283–5291, 2019, doi: 10.3892/ol.2019.10209.
[7] K. Darshan Singh, M. Chandra Shekhar, P. Veena, and P. Amit, "antioxidant and antimicrobial activity of

grangea maderaspatana (l.) Poir. Extract," *J. Drug Discov. Ther.*, vol. 1, no. 7, pp. 46–52, 2013.
[8] M. Dabiré Constantin, E. Palé, R. H. C. Nébié, A. D. Samaté, J. Millogo/Rasolodimby, and M. Nacro, "L'huile essentielle de Grangea maderaspatana (L .) poir . du Burkina Faso : rendement d'extraction et composition chimique," *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, vol. 28, pp. 81–86, 2009.
[9] Y. Abdoulaye *et al.*, "Phytochemical Screening , Total Phenolics Content and Antioxydants Potential of Different parts of Grangea maderaspatana from Burkina Faso," *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 22, no. 10, pp. 36–44, 2021, doi: 10.9734/IRJPAC/2021/v22i1030439.
[10] T. W and J. JB, "Human malaria parasites in continuous culture. Science," *Science (80-.).*, vol. 193, no. 4254, pp. 673–675, 1976, doi: 10.1126/science.781840.
[11] H. Wagner and S. Bladt, *Plant drug analysis*, Second edi. Munich, 1996.
[12] M. Laurencin, M. Amor, Y. Fleury, and M. Baudy-Floc'h, "De Novo Cyclic Pseudopeptides Containing Aza- β3-amino Acids Exhibiting Antimicrobial Activities," *J. Med. Chem.*, vol. 55, pp. 10885–10895, 2012, doi: 10.1021/jm3009037.
[13] S. Robert, C. Baccelli, P. Devel, J. Dogné, and J. Quetin-leclercq, "Effects of leaf extracts from Croton zambesicus Müell. Arg. on hemostasis," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 128, pp. 641–648, 2010, doi: 10.1016/j.jep.2010.02.007.
[14] L. Vittaya, U. Charoendat, J. Ui-eng, and N. Leesakul, "Effect of extraction solvents on phenolic compounds and flavonoids from Pongame oiltree (Derris indica [Lamk.] Bennet) aerial parts and their growth inhibition of aquatic pathogenic bacteria," *Agricuture Nat. Resour.*, vol. 56, pp. 569–582, 2022, doi: 10.34044/j.anres.2022.56.3.13.
[15] A. Perva-Uzunalic, M. Skerget, Z. Knez, B. Weinreich, F. Otto, and S. Grunner, "Extraction of active ingredients from green tea (Camellia sinensis): Extraction efficiency of major catechins and caffeine," *Food Chem.*, vol. 96, no. 4, pp. 597–605, 2006.
[16] T. Dodiya and V. Jain, "Pharmacognostic, physicochemical and phytochemical investigation of Grangea maderaspatana," *J. Phytopharm.*, vol. 6, no. 6, pp. 359–363, 2017.
[17] T. Dodiya and V. Jain, "Evaluation of anti-anxiety activity of Grangea maderaspatana (L.) Poir. Extracts in experimental animals," *Int J Ayu Pharm Chem*, vol. 6, no. 1, pp. 53–60, 2017.
[18] C. M. Dabiré, "Composition chimique des huiles essentielles et propriétés antioxydantes de quelques plantes aromatiques de Burkina Faso," *Univ. Ouagadougou*, pp. 1–177, 2011.
[19] O. Jansen, M. Frédérich, M. Tits, L. Angenot, S. Cousineau, and L. Bessot, "Ethnopharmacologie et paludisme au Burkina Faso : sélection de 13 espèces à potentialités antiplasmodiales méconnues," 2008.
[20] M. Jonville, "Etude de la composition chimique et des potentialités antipaludiques de plantes utilisées en médecine traditionnelle au Cambodge et dans l ' archipel des Mascareignes," Université de Liège, 2012.
[21] K. Agbodeka, H. E. Gbekley, S. D. Karou, K. Anani, and J. Simpore, "Activité antiplasmodiale des plantes médicinales d'Afrique de l'Ouest : Revue de la littérature," *Int. J. Innov. Sci. Res.*, vol. 28, no. 2, pp. 121–129, 2017.
[22] K. Bationo Rémy *et al.*, "In vitro Evaluation of the antiplasmodial activity of Cymbopogon giganteus extracts from Burkina Faso," *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, vol. 44, pp. 7–14, 2017.
[23] A. C. *et al.*, "Antimalarial activity of extracts and alkaloids isolated from six plants used in traditional medecine in Mali and Sao Tome," *Phyther. Res.*, vol. 16, no. 7, pp. 646–649, 2002, doi: 10.1002/ptr.1025.
[24] S. Rumalla Chidananda, N. Jadhav Atul, T. Smillie, R. Fronczek Frank, and A. Khan Ikhlas, "Alkaloids from Heimia salicifolia," *Phytochemistry*, vol. 69, pp. 1756–1762, 2008, doi: 10.1016/j.phytochem.2008.01.028.
[25] G. Rukunga *et al.*, "The antiplasmodial activity of spermine alkaloids isolated from Albizia gummifera," *Fitoterapia*, vol. 78, no. 7–8, pp. 455–459, 2007, doi: 10.1016/j.fitote.2007.02.012.
[26] B. Attioua, B. Weniger, and P. Chabert, "Antiplasmodial Activity of Constituents Isolated from Croton lobatus . Antiplasmodial Activity of Constituents Isolated from Croton lobatus," *Pharm. Biol.*, vol. 45, no. 4, pp. 263–266, 2007, doi: 10.1080/13880200701214607.
[27] M. Adeboye Adelekan *et al.*, "Bioactive diterpenes and other constituents of Croton steenkampianus," *J. Nat. Prod.*, vol. 71, no. 11, pp. 1919–1922, 2008, doi: 10.1021/np800333r.

Identification de Flavonoïdes et activité antidiabétique de *Cassia occidentalis*

Wende-konté Hazael Conania NIKIEMA[a], Corine Sandström[b] Issa TAPSOBA[a,*]

[a]*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.*
[b]*Département of Molecular Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, 750 07 Uppsala*
[*]*Auteur correspondant :*issa.tapsoba@gmail.com. Tel: (+226) 70625536.

RESUME
Les plantes constituent une réserve importante de médicaments. Les populations des pays en développement utilisent les plantes médicinales pour le traitement des maladies. Les flavonoïdes constituent une part importante de l'alimentation humaine et sont considérés comme les principes actifs de nombreuses plantes médicinales. L'apigénine-7-O-neohesperidoside et la diosmetine 7-O- rutinoside sont deux flavonoïdes identifiés par LCMS dans la fraction d'acétate d'éthyle des tiges de C. occidentalis (ACT). En outre, ACT (IC_{50} = 24,91 ± 4,01 µg/mL) a montré la meilleure activité antidiabétique concernant l'inhibition de l'α-amylase en comparaison avec la fraction de butanol BuT (IC_{50} = 114,38 ± 4,35 µg/mL) et l'acarbose (standard) (IC_{50} =2,31 ± 0,15 µg/mL).
Mots-clés: Cassia occidentalis, Flavonoïdes, α-amylase, LC-MS

Abstract
Plants constitutes an important reserve of medicine. Populations in developing countries use medicinal plants for the treatment of diseases. Flavonoids are an important part of the human diet and are considered as active principles of many medicinal plants. Apigenin-7-O-neohesperidoside and Diosmetin 7-O- rutinoside are two flavonoids identified in ethyl acetate fraction of the stems of *C. occidentalis* (ACT). Moreover ACT (IC_{50} = 24.91 ± 4.01 µg/mL) showed best antidiabetic activity about α-amylase inhibition in comparison with Butanol fraction BuT (IC_{50} = 114.38 ± 4.35 µg/mL) and acarbose (standard) (IC_{50} =2.31 ± 0.15 µg/mL).
Keywords : *Cassia occidentalis*, Flavonoids, α-amylase, LC-MS

Introduction

Le diabète constitue un problème majeur de santé publique. C'est une affection chronique qui se traduit par un taux de sucre élevé dans le sang. Selon l'OMS, le diabète se caractérise par un état d'hyperglycémie permanente avec une glycémie à jeun supérieure ou égale à 1,26 g/L (7 mmol/L) à deux reprises et ou supérieure ou égale à 2 g/L (11 mmol/L) à n'importe quel moment de la journée [1]. Selon un rapport du rapport du Ministère de la Santé burkinabè en 2015, 43,9 % de la population burkinabè au niveau national vivaient en dessous du seuil de pauvreté [2]. Cette pauvreté constitue un obstacle pour un accès à des soins de santé adapté, mieux à une meilleure prise en charge des personnes atteintes du diabète. La responsabilité est imputable aux coûts trop élevés des médicaments modernes généralement inaccessibles à toutes les couches sociales. Une alternative est donc l'utilisation des plantes médicinales. Ces plantes renferment plusieurs composés doués de diverses activités biologiques, capable de prévenir, de soulager ou de guérir des maladies. *C. occidentalis* renferment des composés phénoliques [3], [4]. Des études ont révélées que la présence de ce groupe de composés bioactifs pourrait inhiber l'α-glucosidase qui est responsable de l'hydrolyse des hydrates de carbones [5]–[8] et l'α-amylase [9] et donc permettrait de réduire l'hyperglycémie postprandiale.
Par ailleurs les flavonoïdes constituent une importante source de principe actif. En effet, plusieurs certains travaux de recherches ont attribué certaines activités biologiques comme les activités antifongique, antioxydante [10], anti-radicalaire [11], antidiabétique [7], anti-cancérigène, antiinflammatoire aux flavonoïdes. Ils constituent donc une importante source de principes actifs d'où l'intérêt de les étudier.

I. Matériels et méthodes

I-1. Matériel végétal

Le matériel végétal a été récolté Dayongo aux coordonnées GPS 12°19'12,80''N ; 1°26'17,85''W. Apres identification, il a été débarrassé des mauvaises herbes puis lavées soigneusement à l'eau de robinet et séché à température ambiante du laboratoire. Le matériel végétal sec a ensuite été pulvérisé et la poudre obtenue est conservée pour la suite des travaux.

I-2. Extraction

L'extraction a été faite selon un protocole décrit au laboratoire [12] avec quelques modifications. En effet, 100 g de la poudre végétale a été dégraissée par l'hexane (3×250 mL). 50 g de cette poudre sont macérés dans 3 × 500 mL d'un mélange éthanol-eau (80/20, v/v) pendant 20 heures. Après filtration sur papier Wattman N° 1, le filtrat obtenu est concentré sur évaporateur rotatif à 50 °C pour donner l'extrait brut. 5 g de l'extrait brut est dissout dans 150 mL d'eau distillée et extrait successivement avec des solvants de polarité croissante. Ainsi, nous avons procédé à l'extraction avec (3×50 ml) d'acétate d'éthyle et enfin (3×50 ml) de n-butanol. Les fractions ainsi obtenues sont évaporées à sec puis conservées pour la suite de l'étude.

I-8. Inhibition de l' α-amylase

L'activité inhibitrice de l'α-amylase a été mesurée selon la méthode décrite par Dong et al. [13] avec de légères modifications. Ainsi, 50 µl d'échantillon préparés dans du tampon phosphate 0,1 M à pH 6,9 ont été additionnés avec 100 µL de solution d'enzyme α-amylase (10 unité/mL dans le tampon pH 6,9), et incubés à 25 °C pendant 10 min. Ensuite, 200 µL d'une solution d'amidon à 0,25 % ont été ajoutés pour initier la réaction pendant 5 min et terminés par l'ajout de 1 mL du réactif DNS. Les tubes à essai ont ensuite été maintenus dans un bain-marie bouillant pendant 10 min et refroidis à température ambiante, et l'absorbance a été mesurée à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type SPECTROstar NANO. Le système réactionnel sans extraits de plantes est utilisé comme contrôle et le système sans l'enzyme α-glucosidase est utilisé comme blanc pour corriger l'absorbance de fond. L'acarbose est utilisé comme composé antidiabétique de référence. Le taux d'inhibition de l' α-amylase est calculé par la formule suivante :

$$\boldsymbol{Taux\ d'inhibition}(\%) = \frac{\boldsymbol{Ac - As}}{\boldsymbol{Ac}} \times \mathbf{100}$$

Avec :

AC : Absorbance du contrôle, AS : Absorbance de l'extrait dans le système réactionnel

I-6. LC-MS

Pour l'analyse LC-MS, la colonne Thermo Scientific Accurore Vanquish C18+ (100 × 2,1 mm, 3,5 µm) a été utilisée. La phase mobile se compose de deux solvants qui sont: H2O-acide formique 0,2 % (A) et ACN- acide formique 0,2 % (B) et le système d'élution choisi est celui en mode gradient décrit comme suit: 0-6min : 10 à 95 % (B), et maintenir ce gradient de 6 à 10,4 min, puis de 95 à 10 % de 10,4 à 11 min. 1 µL de la solution échantillon est injecté dans la colonne dont la température est fixe à 60 °C et le débit d'injection de la phase mobile est 0,7 mL/min. Apres l'analyse LC, l'acquisition et le traitement des résultats ont été possible grâce au logiciel xcalibur 4.0.

II. Résultats et Discussion

II-1. Screening chimique

Tableau XXXIII: Résultats du screening chimique

Groupes chimiques	Tiges de *C. occidentalis*		
	ACT	BUT	H_2OT
Flavonoïdes	+	+	+
Tanins	+	+	+
Quinones	+	+	+

(+) : test positif ; (-) : test négatif

Le screening phytochimique a révélé la présence de tanins, de flavonoïdes et de quinones dans les tiges de *C. occidentalis*.

II-2. Activité antidiabétique

Il ressort que les fractions des tiges de *C. occidentalis* ont un effet inhibiteur sur l' α-amylase. Selon plusieurs travaux déjà réalisé, la présence des composés phénoliques notamment les flavonoïdes pourrait contribuer à cette l'activité antidiabétique [14] de même que les tanins qui ont une action sur l'α-amylase et sont donc capables se lier aux enzymes digestives et de les inhiber grâce au nombre élevé de groupements hydroxyles (OH) [15]. Les résultats obtenus montrent que les fractions possèdent un effet inhibiteur sur l' α-amylase. Les IC_{50} sont de ce fait calculés et consignés dans le tableau II.

Tableau XXXIV: Activité inhibitrice des fractions de C. occidentalis sur l' α-amylase

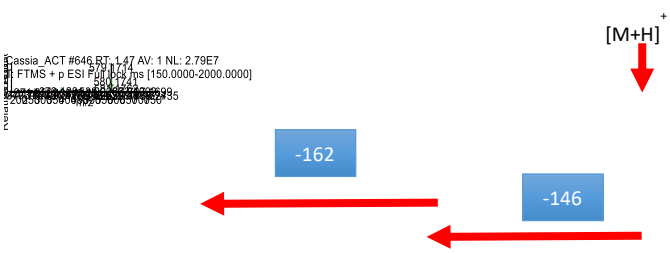
Plantes	Fractions	IC_{50} (µg/mL)
C. Occidentalis (Tiges)	**ACT**	24,91 ± 4,01
	BuT	114,38 ± 4,35
Standard	**Acarbose**	2,31 ± 0,15

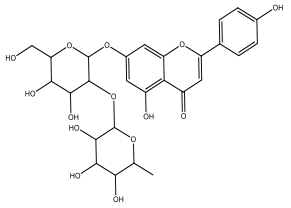
Les fractions ACT et BuT ont montré un effet d'inhibition sur l'α-amylase. ACT (IC_{50} = 24,91 ± 4,01 µg/mL) est la plus active avec la plus petite IC_{50} en comparaison avec celle de BuT (IC_{50} = 114,38 ± 4,35 µg/mL) ; celle de l'acarbose étant de 2,31 ± 0,15 µg/mL. Les composés présents dans ces fractions pourraient expliquer cette activité. Ainsi donc, nous avons au travers de la LC MS et MS^2 procédé à l'identification des composés notamment les flavonoïdes présents dans la fraction la plus active (ACT).

II-3. Identification de flavonoïdes

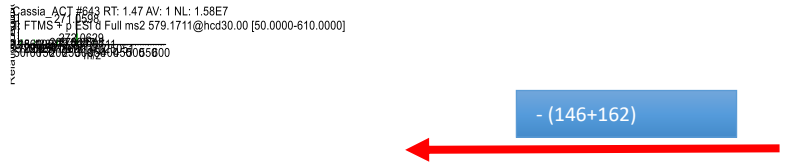
La fraction ACT qui est la plus active a fait l'objet d'analyses LC MS et MS^2 en ESI^+ avec une énergie de collision de 30 eV. Apres avoir obtenu le chromatogramme ionique total, le chromatogramme de l'ion $[M+H]^+$ correspondant est extrait et les résultats obtenus sont représentés ci-dessous.

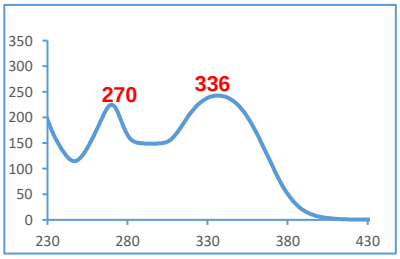
- **Composé à 1,47 min**





apigenin-7-O-neohesperidoside



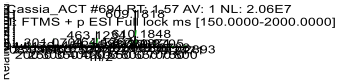


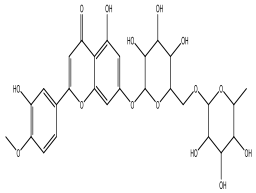
Le composé à 1,47 min dont l'ion moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 579,1714 donne des ions fragments à m/z 433 $[M+H-146]^+$, m/z 271 $[M+H-(146+162)]^+$. La MS^2 de cet ion donne un ion fragment à m/z 271 caractéristique de l'apigénine. Notons également que Y0 (m/z 271) > Y1 (m/z 433) qui indiquerait une liaison glucidique 7-0-néohespéridoside selon les travaux réalisés par Ma et al. 2001 [16]. Aussi le spectre UV enregistré et en comparaison avec ceux de la littérature 268, 333 nm dans le MeOH confirme que ce composé serait l'apigenine-7-O-neohesperidoside.

Figure 1: Spectre MS et MS/MS de l'ion [M+H]+ à m/z 579

- **Composé à 1,57 min**

Le composé à 1,57 min donne un ion moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 609.1818 et des ions fragments à m/z 463 $[M+H-146]^+$ m/z 301 $[M+H-(146+162)]^+$. La MS^2 de cet ion moléculaire donne un ion à m/z 301 $[M+H-(146+162)]^+$ de grande intensité indiquant que les deux sucres sont directement liés. Par ailleurs, il ressort que Y_0 (m/z 301) < Y_1 (m/z 463) et l'absence de Y* qui est un ion irrégulier correspondant à une élimination interne du glucose de l'ion précurseur [16]. De ce qui précède, ce composé pourrait être la diosmétine 7-O- rutinoside.





Diosmetine 7-O-rutinoside

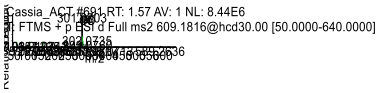


Figure 2: Spectre MS et MS/MS de l'ion $[M+H]^+$ à m/z 609

III. Discussion

Cette étude est réalisée afin de contribuer à une valorisation de nos ressources végétales. Les plantes médicinales sont utilisées depuis l'antiquité pour soigner diverses pathologies dont le diabète, car leurs principaux composants bioactifs ont montré de bonnes propriétés antidiabétiques, antioxydantes etc.

Les composés phénoliques qui sont présents dans ces plantes semblent avoir un effet d'une importance particulière dans le traitement du diabète. En effet, plusieurs études ont pu établir la corrélation entre les propriétés antidiabétiques des extraits de plantes avec leur teneur en composés phénoliques et en flavonoïdes [5], [17].

Apres avoir évalué la teneur en composés phénoliques et en flavonoïdes totaux ainsi que les activités antioxydants des fractions, celles qui sont riches en composés phénoliques ont présenté de meilleures activités antioxydante conformément aux données de la littérature [18].

Pour ce qui est de l'activité antidiabétique les fractions ACT et BuT ont montré un effet d'inhibition intéressant sur l'α-amylase. En comparaison avec le standard acarbose (IC_{50} = 2,31 ± 0,15 µg/mL), ces fractions ont de faibles IC_{50}, ACT (IC_{50} = 0,274 ± 0,003 µg/mL) étant plus active que BuT (IC_{50} = 114,38 ± 4,35 µg/mL) en témoigne la faible valeur de son IC_{50}. Certains travaux ont également révélé une parfaite corrélation entre la teneur en composés polyphénols totaux et les propriétés antidiabétiques [5], [17].

De plus, les aglycones des composés identifiés à savoir l'apigenine-7-O-neohesperidoside et la diosmetine 7-O- rutinoside sont également perçus comme ayant une activité antidiabétique [19] et ceci pourrait expliquer l'activité antidiabétique constatée dans les fractions notamment ACT .

Conclusion

Les tiges de *C. occidentalis* inhibe l'α-amylase et indique donc qu'ils possèdent des propriétés antidiabétiques et pourraient donc contribuer à une prise en charge des personnes diabétiques. Des flavonoïdes ont aussi été identifiés dans cet organe de plante. L'isolement et la caractérisation de ces flavonoïdes et aussi l'évaluation individuelle de l'activité inhibitrice de l'α-amylase des molécules isolées permettrait de connaitre si elles agissent où pas en synergie.

Références bibliographiques

[1] J. S. Ngagom, "Nécessité et faisabilité de la décentralisation de la prise en charge des malades diabétiques à tous les niveaux de la pyramide sanitaire au Mali," Thèse de doctorat, Université de Bamako, 2008.

[2] "Rapport de l'enquête nationale sur la prévalence des principaux facteurs de risques communs aux maladies non transmissibles au Burkina Faso enquête steps 2013," Ministère de la santé, Burkina Faso, 2014.

[3] S. Abubakar *et al.*, "Nutritional and Pharmacological Potentials of Leptadenia Hastata (pers .) Decne . Ethanolic Leaves Extract," *J. Food Nutr. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 51–55, 2014.

[4] J. P. Yadav, V. Arya, S. Yadav, M. Panghal, S. Kumar, and S. Dhankhar, "Cassia occidentalis L .: A review on its ethnobotany , phytochemical and pharmacological profile," *Fitoterapia*, vol. 81, pp. 223–230, 2010.

[5] T. T. Mai, N. N. Thu, P. G. Tien, and N. V. Chuyen, "Alpha-glucosidase inhibitory and antioxidant activities of vietnamese edible plants and their relationships with polyphenol contents," *J. Nutr. Sci. Vitaminol. (Tokyo).*, vol. 53, no. 3, pp. 267–276, 2007.

[6] K. Mohan and R. Balsamy, "Inhibitory effect of Gymnema montanum leaves on α- glucosidase activity and α-amylase activity and their relation ship with polyphenolic content," *Med. Chem. Res.*, vol. 19, no. 8, pp. 948–961, 2010.

[7] M. A. Sheliya *et al.*, "In vitro α - glucosidase and α - amylase inhibition by aqueous , hydroalcoholic , and alcoholic extract of Euphorbia hirta L .," *Drug Dev. Ther.*, vol. 7, no. 1, pp. 26–30, 2016.

[8] A. N. Ukwuani and M. O. Igbokwu, "In vitro antidiabetic effect of Leptadenia hastata leaves fractions," *Biosci. Res. Today's World*, vol. 1, pp. 40–46, 2016.

[9] E. Apostolidis, Y. I. Kwon, and K. Shetty, "Potential of select yogurts for diabetes and hypertension management," *Asia Pac J Clin Nutr 2006;15*, vol. 15, no. 3, pp. 433–441, 2006.

[10] A. G. Mercader *et al.*, "QSAR prediction of inhibition of aldose reductase for flavonoids," *Bioorgan. Med. Chem.*, vol. 16, pp. 7470–7476, 2008.

[11] X. M. Ma, Y. Liu, and Y. P. Shi, "Phenolic derivatives with free-radical-scavenging activities from Ixeridium gracile (DC.) SHIH," *Chem. Biodiv.*, vol. 4, pp. 2172–2181, 2007.

[12] I. Ousmane, "Flavonoides de Mentha Piperita (lamiaceae): analyse par spectrométrie de masse et évaluation de leurs propriétés antifongiques," Thèse de doctorat, Université de Ouagadougou, 2013.

[13] H. Q. Dong, M. Li, F. Zhu, F. L. Liu, and J. B. Huang, "Inhibitory potential of trilobatin from Lithocarpus polystachyus Rehd against α-glucosidase and α-amylase linked to type 2 diabetes," *Food Chem.*, vol. 130, no. 2, pp. 261–266, 2012.

[14] K. Mohan and R. Balsamy, "Inhibitory effect of Gymnema Montanum leaves on α- glucosidase activity and α-amylase activity and their relationship with polyphenolic content," *Med. Chem. Res.*, vol. 19, pp. 948–961, 2010.

[15] L. Kandra, G. Guémant, A. Zajacz, and G. Batta, "Inhibitory effects of tannin on human salivary α-amylase," *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 319, pp. 1265–1271, 2004.

[16] M. Yu-Liang, F. Cuyckens, H. Den Van Heuvel, and M. Claeys, "Mass spectrometric methods for the characterisation and differentiation of isomeric O-diglycosyl flavonoids," *Phytochem. Anal.*, vol. 12, no. 3, pp. 159–165, 2001.

[17] A. Bello, A. A. Aliero, Y. Saidu, S. Muhammad, U. Musa, and P. M. B. Katsina, "Phytochemical screening, Polyphenolic Content and Alpha-Glucosidase Inhibitory Potential of Leptadenia hastata (Pers .) Decne," *Niger. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 181–186, 2011.

[18] A. A. Basma, Z. Zakaria, L. Y. Latha, and S. Sasidharan, "Antioxidant activity and phytochemical screening of the methanol extracts of Euphorbia hirta L.," *Asian Pacific J. Trop. Med.*, vol. 4, no. 5, pp. 386–390, 2011.

[19] R. K. Al-ishaq, M. Abotaleb, P. Kubatka, K. Kajo, and D. Büsselberg, "Flavonoids and Their Anti-Diabetic Effects : Cellular Mechanisms and Effects to Improve Blood Sugar Levels," *Biomolecules*, vol. 9, no. 430, pp. 1–35, 2019.

''Evaluation coprologique chez les serpents en élevage à l'IRBAG-Kindia''

Safiatou Lamine DIALLO[1]*, Ousmane BARRY[1], Mamadou Cellou BALDE[2], Yacouba KONATE[1]
1Institut Supérieur des Sciences et de Médecine *Vétérinaire de Dalaba*

[2]*Institut de Recherche en Biologie Appliquée de Guinée-Kindia*

Résumé
En raison de leur mode de mobilité, les serpents sont des reptiles qui hébergent divers parasites, dont les plus courants sont les endoparasites. Cependant, les serpents gardés en captivité en Guinée, notamment à l'IRBAG-Kindia, tombent malades et meurent par faute de traitement.
L'objectif de ce travail a été d'évaluer la charge parasitaire chez les serpents élevés à l'IRBAG-Kindia.
La méthodologie suivante a été adoptée : 1- Consultation des cadres et analyse des archives ; 2- l'identification et classification des serpents ; 3- Examen clinique ; 4- Echantillonnage et évaluation microscopique ; 5- Traitement et l'examen de contrôle ; 6- Recommandations.
Le personnel de l'IRBAG a confirmé l'existence des parasitoses.
L**es** serpents ont été identifiés et classés en 3 familles : les Boidae, les Colubridae, les Elapidae.
Neuf serpents sur 18 ont présenté des signes de maladie, ce qui donne un niveau de suspicion moyen de 63,66 %.
L'évaluation coproscopique effectué sur 9 échantillons a révélé 5 cas positifs soit un taux de positivité de 55,55%.
L'examen de contrôle a confirmé l'efficacité du traitement car les échantillons analysés se sont révélés négatifs.
Pour limiter les parasitoses digestives chez les serpents, des recommandations ont été proposé aux serpentorier.
Mots clés : Evaluation, coprologie, serpents

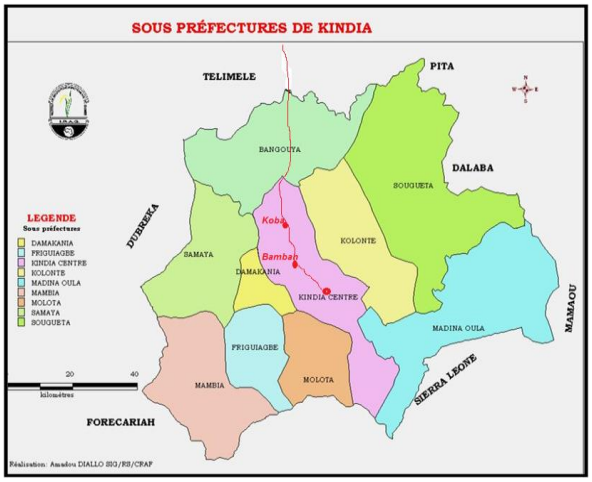
1. Introduction

La cohabitation humain-animal s'est développée ces dernières décennies [1]. Plus de 8 200 espèces sont incluses dans la classe des reptiles, un groupe zoologique vaste. Les serpents, les lézards et les tortues sont les animaux les plus représentés dans les élevages en captivité chez les particuliers [1].
En raison de l'engouement croissant pour les reptiles, le pharmacien peut être amené à rencontrer novice qui ne sait pas comment soigner son animal malade ou les risques associés à sa détention. Afin de répondre au mieux aux besoins de ces personnes, des connaissances en herpétologie, et en médecine herpétologique sont donc nécessaires [1].
Les serpents par leur mode de locomotion et de nutrition sont des reptiles qui hébergent plusieurs types de parasites parmi lesquelles, les endoparasites sont les plus fréquents.
Les reptiles, tels que les serpents ou les ophidiens, ont un corps cylindrique et allongé recouvert de fines écailles et de plaques cornées sans membranes distinctes,[2] [3].
En Guinée particulièrement à l'IRBAG-Kindia, il faut reconnaitre que les serpents gardés en captivité comme tout être vivant tombent malade et meurt car n'étant pas dans leur habitat naturel. Ces serpents sont victimes de plusieurs pathologies parmi lesquelles, les parasitoses en générale et celles digestives en particulier ne sont pas a négligé.
Le taux de mortalité due aux parasites digestifs chez les serpents dans les pays en développement (P.E.D) atteint 80%[1][4]**.** Pour l'oxyurose par exemple peut atteindre 1 milliard de serpents et elle est très fréquente tant en zone tempérée qu'en zone tropicale[5]**.**
Ce même auteur affirme que ¼ des serpents dans le monde peut être atteint de parasitoses mais elles prédominent dans les P.E.D où différents facteurs concourent à leur transmission[5].
En Guinée, peu d'étude ont été réalisées sur les parasitoses chez les serpents particulièrement à l'IRBAG. Mener des études dans ce sens serait donc nécessaire dans le but d'apporter des informations et des statistiques à ce centre pour le développement de l'élevage des serpents en Guinée.

2. Matériel et méthodes

2.1 MATERIEL

2.1.1 Milieu d'étude



La préfecture de Kindia est à 458,13 m d'altitude dans la région de transition entre la Guinée maritime et le Fouta Djallon. Comprise entre 10°03' de latitude Nord et 12°52' de longitude Ouest, elle couvre une superficie de

2.1.2 Matériel de laboratoire

Le matériel cité ci-dessous était utilisé pour la réalisation de ce travail
18 serpents gardés en captivité au serpentorium de Pastoria-kindia (*Dendroaspis viridis, Bitis arietans, Toxicodrias blandingui* etc.), Excréments des serpents, Lames porte-objets, Lamelles couvre-objets, Tubes à essai, Baguettes, Boites de Petri, Balance mécanique, Centrifugeuse électrique, Spatule, Microscopes électriques, Coton stérile (rouleau), Alcool 90°, Eau distillée (litre), Pipettes graduées, Chlorure de sodium(g), Becher, Erlenmeyer, Tamis (1,5mm), Levalap, Oxyfuran4, 1sachet de 100g, Pinces à capture etc.

2.2 Méthodes

- L'objectif de notre travail est d'évaluer la charge parasitaire chez les serpents en élevage à l'IRBAG -Kindia.

Pour la réalisation de ce travail les activités ont démarré par une enquête auprès des cadres de l'IRBAG puis une exploitation des archives de ladite institution ensuite les serpents présents dans le centre sont identifiés et classés selon une clé d'identification.

2.2.1 Examen clinique

Le but de cet examen a été d'observer l'état général de tous les animaux, ensuite effectuer un examen minutieux de tous ceux ayant présenté des comportements différents en tenant compte de leurs agressivités, mobilités et positions, puis examiner les muqueuses visibles (du cloaque, des yeux) et l'état du corps en vue de rechercher les signes de maladies.

2.2.2 Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué de façon individuelle pour les caisses contenant un serpent et massale pour celles contenant deux à trois serpents.

2.2.3 Prélèvement

Un échantillonnage ciblé était réalisé suivi du prélèvement qui s'est déroulé le matin. Une fois au serpentorium avec le matériel nécessaire, les caisses ont été sorties l'une après l'autre puis ouverte à moitié pour pouvoir introduire la pince de capture servant à tenir le cou du serpent afin de le sortir de la caisse ensuite le prélèvement des excréments s'y trouvant leur transport dans des boîtes de Pétri étiquetées et une glacière pour être analysés au laboratoire de parasitologie de l'IRBAG.

2.2.4 Examen coproscopique

Cet examen a été effectué de façon macroscopique et microscopique :

- **Examen macroscopique**

Pour cet examen, une observation de l'état des excréments a été effectué : consistance, couleur, odeur et en même temps rechercher les parasites adultes expulsés par les malades.

- **Examen microscopique**

Au laboratoire, 3 méthodes d'analyses ont été pratiquées pour la mise en évidence des œufs ou des formes larvaires de parasites à savoir : la méthode directe, la méthode de flottaison de **WILLIS**, la méthode de sédimentation de **BRUMPT**.

- **Méthode directe**

Cette méthode a été réalisée de la façon suivante :

- Le bio-matériel a été trituré dans de l'eau distillée ;
- Une petite quantité du bio-matériel a été étalé puis ajouté une goutte d'eau sur la lame porte-objet ;
- Procéder à l'observation au microscope avec l'objectif x10, x20, x40.

- **Méthode de flottation de WILLIS**

Cette méthode a été effectuée comme suit :

- Préparer une solution saline (250g de NaCl dans 750ml d'eau distillée) ;
- Mélanger jusqu'à l'homogénéisation complète ;
- Mettre le bio-matériel dans l'erlenmeyer, ajouter une quantité de la solution saline, triturer puis filtrer ;
- Verser le filtrat obtenu dans les tubes à essai jusqu'à bas-bord, les couvrir d'une lame porte-objet chacun pour une durée de 30 à 45 min ;
- Retirer les lames porte-objet puis passé à l'observation au microscope avec l'objectif x10, x20, x40[6].

- **Méthode de sédimentation de BRUMPT**

Cette méthode s'est déroulée comme suit :

- Préparer une solution saline (250g de NaCl dans 750ml d'eau distillée) ;
- Mélanger jusqu'à l'homogénéisation complète ;
- Mettre le bio-matériel dans l'erlenmeyer, ajouter une quantité de la solution saline, triturer puis filtrer ;
- Verser le filtrat obtenu dans les tubes à essai, passer à la centrifugation réglée à 1500 tours pendant 5 minutes ;
- Prélever le culot obtenu à l'aide des pipettes graduées puis déposer sur les lames porte-objet ;
- Recouvrir les lames par de lamelles et passer à l'observation au microscope à l'objectif x10, x20, x40[7].

- **Evaluation des indices dus aux parasitoses digestives**

Pour faire cette évaluation des résultats des différentes méthodes d'examen à savoir : clinique et laboratoire sont ceux utilisés en tenant compte du taux de positivité pour exprimer l'impact des différents parasites décelés, avec la formule ci-dessous :

$$\mathbf{T} = \frac{\boldsymbol{Ne}}{\boldsymbol{Te}} * \mathbf{100}$$

Avec **T** = Taux de positivité ;

$\boldsymbol{Ne}$= Nombre d'échantillons positifs ;

$\boldsymbol{Te}$ = Total des échantillons.

3 Résultats et discussion

- **Prise de contact avec les cadres de l'IRBAG et analyse des archives**

Les entretiens avec les cadres ont montré que les serpents sont élevés à l'IRBAG depuis 1922 et que les différentes espèces élevées sont celles mentionnées dans le tableau1

Tableau 1 : Répertoire des serpents de l'IRBAG-Kindia

Familles	Espèces	Noms courants	Noms en langue locale (soussou)	Total
Boïdae	***Python regius***	**Python**	**Tinè**	**05**
Vipéridae	***Bitis ariétans***	**Vipère**	**Tamba loumbé**	**01**
Elapidae	***Dendroaspis viridis***	**Mamba vert**	**Kolo nya lamban nyi**	**04**
	Naja melanoleuca	**Naja ou**	**Bydha**	**04**
	Naja nigricollis	**Cobra**		**02**
Colubridae	***Toxicodrias blandingui***	**Couleuvre**	**Koulé sèguè**	**02**
	TOTAL			**18**

Le centre dispose plusieurs espèces de serpents qui sont repartis en 4 familles différentes parmi lesquelles la famille des Elapidés regroupe le plus grand nombre de serpents, suivi de celle des Boïdés compte tenu de l'abondance de la première et la docilité de la seconde famille. Cette étude diffère de celle de Johann GUILLON en 2009 à l'université de lorraine qui en plus de ces 4 familles a trouvé 7 autres.

- **L'examen clinique**

Une étude objective sur l'existence et l'évolution des maladies de la faune ophidienne en général et les parasitoses digestives en particulier est effectué sur **18** sujets.

Localité	Familles	Espèces	Effectif examiné	Suspects	Taux de suspicion en %	Symptômes	Maladies
Pastoria	Boidae	*Python regius*	05	03	60	Anorexie Distension abdominale Diarrhée ou selles sous formes de proies mal digérées Régurgitation et vomissement des proies Dyspnée asthénie physique	Ascaridiose Coccidiose Téniose Strongylose
	Colubridae	*Toxicodryas blandingui*	02	02	100		
	Elapidae	*Dendroaspis viridis*	04	01	25		
		Naja melanoleuca et nigricolis	06	02	33,33		
	Viperidae	*Bitis arietans*	01	01	100		
	Total		**18**	**09**	**50**		

Tableau 3 : Résultats de l'examen clinique

Parmi les espèces suspectées, les couleuvres, les pythons et la vipère ont été les plus touchés, dû à leur mode de vie et aussi parce qu'ils ne se nourrissent pas de la même manière dans la nature.

- **L'échantillonnage et évaluation coproscopique**

Neuf (9) échantillons d'excréments de serpents appartenant à 6 espèces réparties en quatre familles (Elapidae, Vipéridae, Colubridae et Boïdae) ont été soumis aux analyses de laboratoires.

Sur 9 échantillons analysés, 5 se sont révélés positifs soit une prévalence globale de 55,55%. Cette prévalence étant élevée laisse deviner que les conditions de vie des serpents leur prédisposent aux maladies parasitaires en générale particulièrement à l'anguillulose et à l'ascaridiose. A cela il faut ajouter la spécificité et l'efficacité des méthodes d'analyse utilisées.

Il est à rappeler que, l'absence des parasites chez les autres espèces et la variation du taux de positivité d'une espèce à une autre serait dues non seulement à leur mode de vie, à leur mode d'alimentation mais aussi et surtout à leur durée de vie dans le serpentorium.

En outre, il est à signaler que l'observation des signes cliniques chez la vipère (*Bitis arietans*), l'un des mambas vert (*Dendroaspis viridis*) et les Naja (*Naja mélanoleuca* et *nigricolis*) pourrait s'expliquer par la présence d'autres agents pathogènes qui ne peuvent être décelés par la coproscopie.

Ce résultat est different de celui trouvé par Yahiaoui Amir Aderrahmane en 2018 en Algérie qui dans ces études a trouvé que les couleuvres étaient infestées par les némathelminthes et les protozoaires.

N°	Espèces	Nombre d'échantillons Analysés			Nombre d'échantillons positifs			Œufs ou larves identifiés			Taux de positivité			Echantillons total analysés	Echantillons total positifs	Prévalence globale
		M.D	M.F	M.S	M.D	M.F	M.S	M.D	M.F	M.S	M.D	M.F	M.S			
1	*Dendroaspis viridis*	1	1	1	0	0	0	0	0	0	00	00	00	9	5	55,55
2	*Bitis arietans*	1	1	1	0	0	0	0	0	0	00	00	00			
3	*Python regius*	3	3	3	3	0	3	Larves d'anguillules	0	Larves d'anguillules	100	00	100			
4	*Naja melanoleuca*	1	1	1	0	0	0	0	0	0	00	00	00			
5	*Naja nigricolis*	1	1	1	0	0	0	0	0	0	00	00	00			
6	*Toxicodryas blandingui*	2	2	2	2	2	0	Œufs d'ascaris	Œufs d'ascaris	0	100	100	00			

Tableau 2 : Résultat de la coproscopie

LEGENDE : M. D= Méthode Directe ;
M.F= Méthode de Flottation ;
M.S= Méthode de Sédimentation.

3. CONCLUSION

Au terme de nos travaux de recherches sur la thèse « ***Evaluation coprologique chez les serpents en élevage à Pastoria-Kindia*** », nos constats ont été les suivants :

Les parasites digestifs existent et évoluent chez les serpents élevés à Pastoria et ils n'ont jamais été l'objet d'étude à l'IRBAG ainsi nous avons abouti à la conclusion suivante :

- La prise de contact avec les cadres de l'IRBAG et l'analyse des archives nous ont permis de connaître que 18 sujets repartis en 4 familles sont élevés au serpentorium de Pastoria-kindia.
- Les ascaris et anguillules ont été les parasites observés dans cette étude.
- A l'analyse des résultats il ressort que les serpents sont fortement parasités. Un tel résultat sollicite à suffisance la présence d'un médecin vétérinaire herpétologiste au serpentorium de l'IRBAG.
- Après l'analyse de tout ce qui précède et dans le souci d'améliorer l'état de santé de ces serpents pour l'obtention d'un venin de bonne qualité en luttant contre les maladies parasitaires en général et celles du tube digestif en particulier, nous suggérons :

Aux sepentoriers

- Le nettoyage quotidien des cages ;
- L'approvisionnement et l'utilisation des produits vétérinaires dans le serpentorium ;
- La pratique des examens périodiques pour savoir l'état de santé des animaux ;
- Respecter les recommandations.

Enfin, nous souhaitons que ce mémoire puisse apporter notre modeste contribution dans l'étude des maladies de la faune ophidienne en captivité et de prendre les mesures qui conviennent à leur conservation et leur gestion rationnelle au bénéfice des générations présente et future.

References bibliographiques

[1] B. Robert and E. B. Brown, "No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における 健康関連指標に関する共分散構造分析Title," no. 1, pp. 1–14, 2004.

[2] S. Baron, "PATHOLOGIE DES TORTUES MARINES EN POLYNÉSIE FRANÇAISE : Exemple du centre de soins de Moorea. Thèse d'exercice, Médecine vétérinaire, Ecole Nationale Vétérinaire de

Toulouse," p. 191, 2014.
[3] M. D. E. Fin, "Morphométrique et variation du régime alimentaire du Gecko (Cyrtpoduim scabrum) dans la région de l ' Oued Souf".
[4] C. T. LAROCHE, "Le Python Royal En Captivité : Élevage , Pathologie Et Santé Publique," 2009.
[5] M. Barrioz, P.-O. (1971-. . .). Cochard, V. Voeltzel, and C. Lecoq, "Amphibiens & reptiles de Normandie".
[6] R. M. Ayres and D. Duncan, "Manuel des techniques de laboratoire en parasitologie et bactlriologie," 1997.
[7] T. Avancée and R. Avellan, "Références utiles," vol. 17, no. 6, pp. 6–8, 2011.

[8] BALZEAU. F., (1995). La pathologie de l'appareil digestif des reptiles. Thèse Méd. Vét., Toulouse, n°26, 126 p.BN
[9] BLANCOU. J., (2000). L'histoire de la surveillance et du contrôle des maladies transmissibles ; Office internationale des épizooties. Edition Rue de Pony 7501 Paris-France.
[10] BOISSEAU, C., GUERIN, JEAN, LUC., (2007). Ecole nationale vétérinaire de Toulouse-France. 84p.
[11] BROGARD J., (1992). Les maladies des reptiles. Editions du Point Vétérinaire, Maisons-Alfort, 320 pp.
[12] BRUMPT, E., (1998). Parasitologie animale et comparée. 3ème Edition Ministère Français de la coopération. 13p
[13] O'SHÉA, M. ET HALLIDAY. T., (2001). Reptiles et Amphibiens. 63p.
[14] SCHILLIGER, L., (1990). Les affections parasitaires chez les reptiles. Etude bibliographique et Expérimentale, applications prophylactiques et thérapeutiques en terrariophilie. Thèse Méd.Vét. Nantes, n°109, 403 p.

Propriétés anti-radicalaires d'extraits anthocyaniques de Cymbopogon giganteus et identification des principales molécules d'anthocyanes

Rémy K. Bationo[1 & 2*], Constantin M. Dabiré[1 & 3], Boukaré Kaboré, Yougoubo Abdoulaye[1], Adama Hema[1], Roger H. Ch. Nébié[3], Eloi Palé[1], and Mouhoussine Nacro[1]

[1]*Laboratoire de Chimie Organique et Physique Appliquées (L.C.O.P.A.), Université Joseph KI-ZERBO. UFR/SEA 03 BP 7021 Ouagadougou 03. Burkina Faso*

[2]*CNRST/IRSAT/ Département Substances Naturelles. 03 BP 7047 Ouagadougou 03. Burkina Faso*

[3]*Laboratoire de Chimie et Energies Renouvelables, Université Nazi BONI, 01 BP 1091, Bobo 01, Burkina Faso.*

*Corresponding author: kindanloun@gmail.com

GT2: ReSBOA

Résumé

Les anthocyanes sont des biocolorants issus des plantes et utilisés en industrie agroalimentaire pour leurs doubles propriétés colorantes et anti radicalaires. Ces dernières années, ces aliments d'origine végétale pour l'homme sont de plus en plus recherchés comme alternative aux colorants alimentaires de synthèse et aux additifs anti-radicalaires dont l'usage pose de sérieux problèmes sanitaire. Le présent travail vise contribuer à la connaissance de sources naturelles de ces colorants alimentaires au Burkina Faso. Ainsi, l'activité anti-radicalaire, la teneur en colorants anthocyanique ainsi la structure chimique des anthocyanes majoritaires ont été déterminées respectivement par la méthode colorimétrique utilisant le réactifs DPPH, le test au pH différentiel et le couplage Chromatographie Liquide Haut performance-Spectrométrie de masse (HPLC-MS/MS).

Les résultats montrent que les teneurs en anthocyanes varient de 5-13 µg équivalent de Cyanidine par mg d'extraits. La meilleure valeur étant obtenue avec les fleurs. L'activité antiradicalaire, exprimée en IC50, varie de 5-0,8 mg/mL. La meilleure activité antiradicalaire, est aussi obtenue avec les fleurs. L'analyse chimique des composés majoritaires a permis d'identifier trois anthocyanes de masse m/z à 621.1086 ; 597.1450 et 581.1501 [M+]. Ces masses pourraient correspondre respectivement à la Cyanidin-3-(3",6"-dimalonylglucoside) ($C_{27}H_{24}O_{17}$), la Pelargonidin-3-(2'-acetylrutinoside) ($C_{29}H_{32}O_{15}$), la Cyanidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{15}$) et la Delphinidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{16}$)

Mots clés : biocolorants ; anti radicalaires, composés majoritaires ; anthocyanes

Abstracts

Antiradical properties of anthocyanin extracts from Cymbopogon giganteus and characterization of main anthocyanin molecules in extract

Anthocyanins are biocolourants derived from plants and used in the food industry for their dual coloring and anti-radical properties. In recent years, these molecules are increasingly sought in plants as an alternative to synthetic dyes whose use poses serious health and environmental problems. The present work aims to contribute to the knowledge of natural sources of these dyes in Burkina Faso. Thus, the antiradical activity, the content of anthocyanic dyes as well as the chemical structure of the major anthocyanins were determined respectively by the colorimetric method using DPPH reagents, the differential pH test and the High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS) coupling. The results show that anthocyanin contents vary from 5-13 µg Cyanidin equivalent per mg of extract. The best value was obtained with flowers. The antiradical activity, expressed as IC50, varies from 5-0.8 mg/mL. The best antiradical activity is also obtained with flowers. Chemical analysis of the majority compounds identified three anthocyanins with masses m/z at 621.1086; 597.1450 and 581.1501 [M+]. These masses could correspond to Cyanidin-3-(3",6''-dimalonylglucoside) ($C_{27}H_{24}O_{17}$), Cyanidin-3-O-3",6''-O-dimalonylglucoside ($C_{27}H_{24}O_{17}$), Pelargonidin-3-(2'-acetylrutinoside) ($C_{29}H_{32}O_{15}$), Cyanidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{15}$) and Delphinidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{16}$)

Mots clés : biocolourants ; anti-radical properties, anthocyanins ; main molecules

1. Introduction

Les industries agroalimentaires font de plus en plus faces à des consommateurs réticents aux molécules de synthèse. Cela du fait de la toxicité pour certaines et de l'inefficacité pour d'autres. Parmi ces molécules toxiques, les additifs alimentaires colorants, antioxydants ou conservateurs figures en premières lignes (Corinne. 2008 ; Manuel Diezi et al., 2011 and Gallen, C., et al., 2013). En effet, de nombreux cas d'allergie ont été attribué aux additif alimentaires (Mc et al., 2007 ; Manuel Diezi et al., 2011 and Gallen, C., et al., 2013). Pourtant l'homme donne de la valeur à l'aspect esthétique des aliments. Il est donc important de trouver une alternative. Les habitudes actuelles sont orientées vers les

molécules naturelles notamment les anthocyanes. Ce grand intérêt aux anthocyanes est dû à leurs multiples propriétés. Elles sont utilisées comme additifs alimentaires antioxydants, colorants alimentaires ou comme conservateurs pour résoudre les risques toxicologiques causés par les antioxydants et/ou colorants de synthèse (Ronalds et al., 2005). Ces molécules font partie des pigments naturels antioxydants contenu dans les plantes et très recherché par l'industrie agroalimentaire. Au Burkina Faso, malgré les progrès notables dans l'étude des plantes, celles renferment des anthocyanes, potentielles sources de colorants alimentaires, demeurent très peu connues. Pourtant, les enquêtes ethnobotaniques révèlent que les macérés de certains organes de plantes telles que *C. giganteus* sont utilisées comme solution colorante dans de nombreuses recettes. Le présent travail qui est le premier du genre au Burkina Faso et vise valoriser les molécules anthocyaniques de cette espèce pour une meilleurs valorisation de la plante. Il s'agira de façon spécifique de (i) déterminer la teneur en anthocyanes, (ii) évaluer l'activité antiradicalaire des extraits bruts anthocyanique et (iii) caractérisés la structure des molécules colorantes des extraits non volatils des différents organes de *C. giganteus*. This study will provide relevant results to contribute to knowledge of potential sources of anthocyanins in Burkina Faso's local plant species. It may also allow a good valorization and management policy of this endangered species.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué des différents organes (fleurs, feuilles, tiges et racines) de Cymbopogon giganteus. Cette plante a été récoltée en octobre dans le champ expérimental (12°25'28.2"N ; 1°29'15.06" W) de l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologie (IRSAT) (Ouagadougou). Les différents organes ont ensuite été séparés et séchés à l'ombre à température ambiante pendant 15 jours. Chaque organe a été broyé et les différentes poudres ont été utilisées pour la préparation des extraits.

2.2. Réactifs chimiques

Le matériel chimique est composé de réactifs, de solvants (analytiques et HPLC) et de matériel d'analyse chimique. Les réactifs utilisés sont les suivants : L'acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchromane-2-carboxylique (Trolox), le 2,2-diphényl-1picrylhydrazyl (DPPH), la quercétine, le chlorure d'aluminium, l'acide ascorbique et la cyanidine ont été achetés chez Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) et utilisés. Les solvants étaient composés de: Méthanol, acétate d'éthyle, acide chloridrique, acide formique, acide acétique et eau. L'équipement d'analyse chimique était le suivant : Spectromètre de masse Bruker Daltonics microTOF-Q™, HPLC Agilent et plaques de gel de silice 60 F254.

2.3. Extraction

La macération selon Remy et al, (2017) est la méthode d'extraction appliquée. Le principe est basé sur la libre diffusion des molécules à travers les membranes vacuolaires du fait de leur solubilité ou de leur affinité avec les différents solvants. En pratique, 50 g de poudre de chaque partie ont été introduits dans 150 mL de méthanol acidifié par de l'acide chlorhydrique (147 mL de méthanol+3 mL de HCL 37%) et placés sous mélange mécanique pendant 24 h. Du papier Wathmann N°3 a été utilisé pour la filtration. Après filtration, le résidu est recueilli et nous répétons la technique deux fois de plus en utilisant le même volume de solvant. Les extraits sont recueillis et concentrés sous vide jusqu'au minimum de solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif BUCHI. Les extraits sont ensuite transférés dans un petit flacon préalablement pesé et placé dans un appareil d'étude à 40 °C jusqu'à ce qu'ils soient complètement secs. Les extraits séchés ont été pesés et les rendements d'extraction ont été calculés.

2.4 Détermination des propriétés de piégeage des radicaux libres par la méthode DPPH

La capacité de piégeage des radicaux libres des extraits d'anthocyanes a été déterminée en utilisant la méthode de Brand-Williams et al [1995] mais modifiée pour les microplaques (Remy et al, 2015). Il s'agit d'une méthode colorimétrique basée sur la lecture de la couleur du produit formé.Généralement les méthodes colorimétriques sont basées sur la loi de Beer-Lambert.Le radical DPPH réduit par le composé antioxydant a une longueur d'onde d'absorption maximale à 515 nm.

Le protocole consiste à mélanger 200 µL de réactif DDPH (solution méthanolique de concentration 0,04 mg/mL) avec 50 µL de standard (pour établir la courbe d'étalonnage) ou de chaque extrait à différentes concentrations dans des microplaques.Après 10 min d'incubation à température ambiante, l'absorbance du mélange coloré jaunâtre est lue à 515 nm par rapport à un blanc constitué des différents solvants utilisés pour préparer les extraits et le réactif.La capacité antiradicalaire est déterminée en calculant l'IC50 (concentration d'un échantillon réduisant 50 % des radicaux DPPH).

2.5 Détermination du contenu total en anthocyane (TAC)

La teneur totale en anthocyane des extraits est estimée à l'aide d'un spectrophotomètre de type SAFAS en utilisant la méthode de pH-différentiel. Cette méthode utilise deux systèmes tampon, une solution de chlorure de potassium, pH=1,0 (Concentration 0,025 M) et une solution d'acétate, pH=4,5 (Concentration 0,4M).
De façon pratique, environ, 100 µL de l'extrait est mélangé à 200 µL de chaque tampon correspondant et l'absorbance est lue contre un blanc à 510 puis à 700 nm exactement 15 minutes après le mélange. L'absorbance **A** a été calculée comme suit : $A = (A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5}$. La concentration en colorants anthocyaniques dans l'extrait est calculée à l'aide de la formule suivante : $\mu g\ CE/g = \frac{A*PM*FD*1000}{\varepsilon*l}$.
A : absorbance ; **PM** : poids moléculaire ; (449,2) ; **FD** : facteur de dilution ; **ε** : absorptivité molaire (26900). Cette concentration est exprimée en µg équivalent de la cyanidin-3-glucoside par g d'extraits ou par millilitre d'échantillon.

2.6 Major anthocyanins identification and characterization

Major flavonoid structure identification was done using coupling methods. The coupling methods used for this purpose was High Performance Thin Layer Chromatography-Mass spectrometry (HPTLC-MS) and High-Performance Liquid Chromatography-Mass spectrometry (HPLC-MS or LC-MS).

3. Résultats et discussion

3.1 Propriétés de piégeage des radicaux libres et détermination de la teneur totale en anthocyanes

Les propriétés de piégeage des radicaux libres (FRSP), évaluées par la méthode du réactif DDPH, ont été exprimées en utilisant les concentrations de chaque extrait capable d'inhiber 50 % des radicaux DPPH (IC50 exprimée en mg/mL). Les résultats de l'évaluation des propriétés de piégeage des radicaux libres (FRSP) de chaque extrait sont présentés dans le tableau 1. La teneur en anthocyanes, évaluée par la méthode du pH différentiel, a été exprimée en équivalent de cyanidine par gramme d'extrait (mg CE/g). Les valeurs sont également regroupées dans le tableau 1.

Table 1: Propriétés de piégeage des radicaux libres (FRSP) et teneur totale en anthocyanes (TAC)

Sample	Flowers	Leaves	Stems	Roots
TAC (mg **CE/g)**	1.974±0.122	0.109±0.017	**0.2477**±0.002	0.686±0.002
FRSP (**µg/mL**)	446.039±0.012	359.554±0.025	305.731±0.017	446.499±0.008

L'observation des données du tableau montre, pour les deux analyses des valeurs variant suivant l'organe. Pour la teneur en anthocyane, les valeurs sont exprimées en mg cyanidin-3-O-glucosid equivalent per g of extract (**mg CE/g**). Les fortes valeurs ont été rencontrées dans les extraits des fleurs (**1.974±0.122 mg CE/g**) suivi de racines (**0.686±0.002 mg CE/g**) puis des tiges (**0.2477±0.002 mg CE/g**) et enfin de feuilles **(0.109±0.017 mg CE/g)**. L'analyse de données montre une variation de la teneur en fonction de l'organe. Les fleurs renferment les fortes teneurs en anthocyanes. Ces données sont en accord avec les données de la littérature. En effet, les fortes teneurs en anthocyanes sont généralement rencontrées dans les fleurs (Adama et al., 2006 ; Lenucci *et al*., 2006 ; Martin *et al*., 2009; Ana *et al*., 2013). Dans ces organes, cette forte concentration pourrait s'explique par le fait que ces molécules sont les pigments responsables de la couleur des fleurs. Leurs présences pourraient être aussi attribuées aux radiations lumineuses reçues par les cellules de l'épicarpe, qui stimulent leur synthèse (photosynthèse). Les diverses propriétés ou rôles biologiques des flavonoïdes vis-à-vis des pathogènes et du stress biotique et abiotique pourraient aussi expliquer leur distribution dans les organes (Ho *et al*., 2008 ; Hodek *et al*., 2002).

Pour l'activité anti-radicalaire les valeurs moyennes sont de **446.039±0.012 µg/mL** pour les extraits des fleurs, **359.554±0.025 µg/mL** pour les extraits des feuilles, **446.499±0.008 µg/mL** pour les extraits des racines et enfin **305.731±0.017 µg/mL** pour les extraits des tiges. Les valeurs faibles sont obtenues avec l'extrait des racines. Nous rappelons que pour l'IC_{50}, plus la valeur est faible plus l'échantillon est actif. Ainsi, seul l'extrait des racines a montré une activité significative (**305.731±0.017 µg/mL**). L'analyse des données a montré que l'activité anti radicalaire n'était pas en relation avec la teneur en anthocyanes. En effet, les extraits présentant les fortes teneurs en anthocyanes ne présentent pas également un pouvoir antioxydant intéressant. La courbe de corrélation (Figure 1) montre que les anthocyanes contribuent à 78.10 % ($\sqrt{R^2}$x100) to Free Radical Scavenging Properties (**FRSP**). Les anthocyanes seraient responsables de l'activité anti-radicalaire.

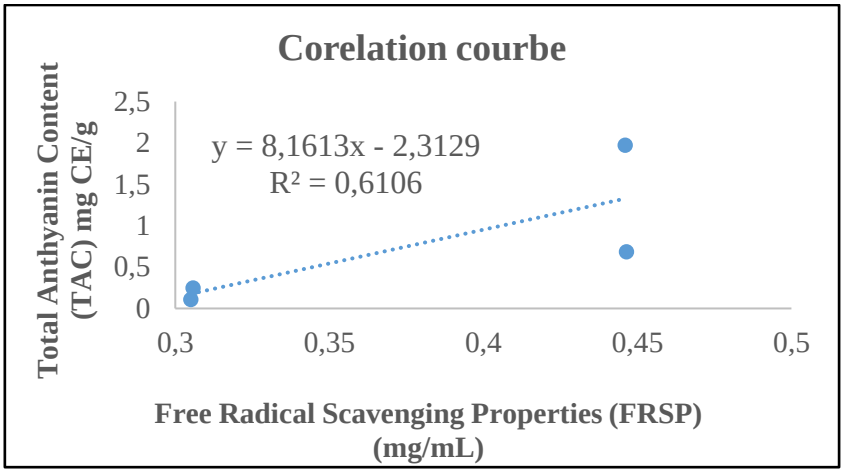


Figure 1: **Correlation betwen FRSP and TAC**

Le solvant utilisé n'étant pas spécifique aux anthocyanes, nous pouvons supposer également que des composés phénoliques non anthocyaniques pourraient également contribuer à l'activité anti-radicalaire (Remy *et al*, 2017b). Aussi l'activité est aussi affectée par la structure des molécules contenues dans les échantillons (Noba *et al*., 2022, Remy *et al*., 2017). Les grosses molécules présentent une activité relativement faible que les petites molécules. Noruma *et a*l (1997 ont quant à eux évoqué les effets de gêne stériques qui peuvent empêcher l'accès au site de réactivité de la molécule ou du radical utilisé. Pour les anthocyanes, les positions et le nombre d'hydroxyle et de sucres sur le cation flavinium (Figure 1) contribuent significativement à sa stabilité affectant ainsi le potentiel antioxydant (Hema *et al*., 2006 ; Swamy *et al*., 2020 ; Noba *et al*., 2022). En effet, pour un aglycone donné l'activité antiradicalaire diminue lorsque le nombre de sucre augmente sur l'aglycone (Wang *et al*., 1997). D'autres études ont aussi révélé l'influences des groupes methoxyle sur la l'activité antiradicalaires des anthocyanes (Bors *et al*., 1990). Les echantillons riches en malvidine et en peonidine présenteraient une activité antioxydante faible. Ainsi il serait nécessaire de connaitre les structures chimiques des anthocyanes contenues dans un extrait pour bonne valorisation.

3.2 Major anthocyanins identification and characterization

High Performance Liquid Chromatography-Mass spectrometry (**HPLC-MS/MS or LC-MS/MS**) and High-Performance Thin Layer Chromatography-Mass spectrometry (**HPTLC-MS**) described in paragraphs **2.6.1** and **2.6.2** were used to identify anthocyanins structure. Sur la base des résultats obtenus avec l'évaluation de l'activité anti-radicalaires ainsi la teneur en anthocyanes, l'emprunt chimique des extraits anthocyaniques des fleurs et des feuilles a été réalisé par couplage chromatographie-spectrométrie de masse. Les anthocyanes ont été identifiés sur la base des informations collectées sur les chromatogrammes CCM et HPLC ainsi que sur les spectres mais également à l'aide des données de la littérature.

Identification par HPTLC and HPTLC-MS

Le chromatogramme CCM de l'extrait des fleurs a montré trois taches aux références frontales (**Rf) 0.58 ; 0.51** et **0.38** de couleurs rouges-pourpre et rouge-orangée. Quant aux extraits des feuilles, la CCM montre une tache à la référence frontale (**Rf) 0.48** de couleurs rouge-sombre.

Ces couleurs sont des couleurs caractéristiques des anthocyanes (Pale et al., 2002, Adam et al., 2010). En effet, les anthocyanes se distinguent le plus facilement par leur gamme de couleurs caractéristiques dans le visible. Cette couleur varie en fonction du degré d'hydroxylation du cycle B du squelette carboné. Les échantillons riches en pélargogonidine sont rouge-orangés, ceux riches en Cyanidine fournit les nuances rose et la delphinidine les bleus-noirs et les nuances de pourpre. De l'analyse des résultats du chromatogramme CCM, nous pouvons dire que les extraits renferment en majorité des derivés de pélargogonidine, de Petunidin, de cyanidine et de delphinidine. Cependant la couleur peut être influencée (tendre vers une couleur intense) par l'acylation du noyau aromatique, la présence de plusieurs composés anthocyaniques mais également la présence d'autres pigments non anthocyaniques (Kabore et al., 2020, Noba et al., 2022). Des études ont montré également que l'intensité et la persistance des couleurs des anthocyanes varient suivant le nombre et la position des sucres sur l'aglycone (Kabore et al., 2020, Noba et al., 2022). Nos extraits seraient soit un mélange de plusieurs dérivées anthocyaniques soit un mélange d'anthocyanes et d'autres pigments.

L'analyse des valeurs des références frontales des taches intenses montres que ces valeurs sont caractéristiques de composés polaires (Bationo, 2019, Remy et al., 2022a & 2022b). En effet, la mobilité varie avec la polarité sur les phases normales (NP) de la silice F254. Pour les composés flavonoïdes, l'ordre de mobilité est le suivant : les dérivés acylés (Rf ≈ 0.6-0.7) suivi des monoglucosides (Rf ≈ 0.5-0.6) puis les diglucosides (Rf ≈ 0.4-0.3) et enfin les triglucosides (Rf ≈ 0.1-03). Dans certains cas les dérivés triglucosides peuvent ne pas migrés sur la silice ((Rf ≈ 0.00) (Bationo, 2019). Ainsi les composés présents dans nos échantillons peuvent être des dérivées di-glucosides, triglucosides et/ou acylé d'anthocyanes. Plusieurs facteurs tels que la Co-élution rendent l'identification difficile par la CCM seule. C'est ainsi que les différentes taches furent analyses en spectrométrie de masse grâce à une interface de type CAMAG. En effet, l'interprétation de la fragmentation des flavonoïdes en spectrométrie de masse permet d'accéder à de nombreuses informations afin de reconstituer l'enchainement carboné. L'ensemble des pics sur les spectres de masse en mode positif sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2: Molecular and Fragment ions of intense spots

Extracts	Spots N° (Rf)	Molecular and Fragment ions $[M]^+$
Flower	**(0,58)**	639.1 ; 625.1 ; 621.10; 611.10; 609.0 ; 579.1; 493.1 ; 479.1 ; 465.15 ; 463.2 ; 449.1 ; 331.1; 317.12 ; 303.08; 301.17 ; 287.14 ; 286.9 ; 258 ; 230.9 ; 202.9
	(0.51)	493.09, 493.13, 479.1 ; 465.15 ; 463.12, 463.2 ; 449.1 ;331.08, 331.11, 301.11
	(0.37)	597 ; 595 ; 449.15 ; 581 ; 493 ; 462.1 ; 448.10 ; 287.12 ;
Leaves	**0.44**	564.14 ; 448.1006 ; 416.1107

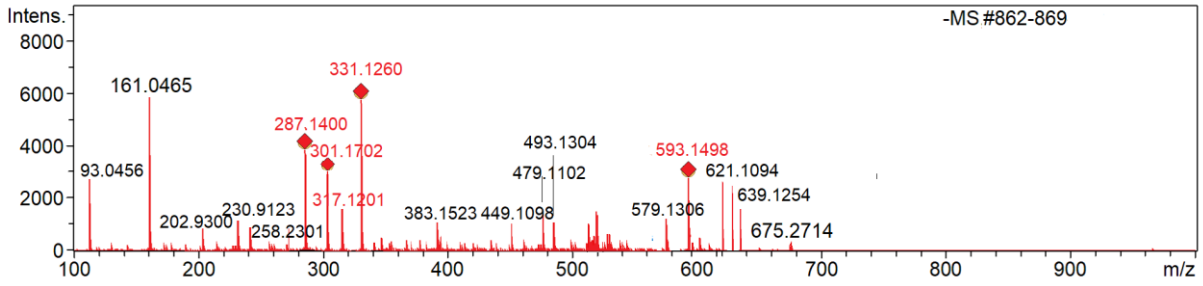


Figure 2 Spectre de masse HPTLC-MS de la tâche à la référence frontale 0.5

L'analyse des spectres HPTLC-MS (Fig 1, 2 & 3) des taches intenses pour les extraits de fleurs et pour les extraits de feuilles confirme que les différentes tâches sont un mélange de plusieurs composés. En rappel, l'analyse HPTLC-MS ESI mode positif donne généralement des ions moléculaires $\mathbf{M}^+$, $[M + H]^+$ mais aussi des ions fragments $[M + H - X]^+$ et $\mathbf{M - X^+}$**.** Pour les anthocyanes, à cause la charge plus naturelle dans la structure, l'ion moléculaire est très souvent $\mathbf{M}^+$ et l'ion fragment $\mathbf{M - X^+}$**.** Cependant, de nombreuses données de la littérature ont révélé des cas d'ion moléculaire $[\mathbf{M + H}]^+$ et d'ion fragment $\mathbf{M + H - X^+}$**.** Pour cette étude, un standard d'anthocyanes a été injecté afin de lever toutes suspicions sur les adduits. Ces ainsi les pics observés dans le cas de la présente étude sont des ions moléculaires $\mathbf{M}^+$ou des ions fragments $\mathbf{M - X^+}$**.**

L'analyse des données montres que les pics collectés représentent aussi bien des ions moléculaires que les ions fragments. L'attribution complète des pics ou l'identification des composés a été réalisée sur la base des analyses des spectres et à l'aide des données de la littérature. Les composés ont été provisoirement identifiés en comparant les temps de rétention et les données MS des pics détectés avec ceux rapportés dans la littérature et dans certaines bases de données. Dans ce travail les bases consultées sont : ChemSpider (http://www.chemspider.com), SciFinder Scholar (https://scifinder.cas.org), Kegg Ligand Database (http://www.genome.jp/kegg/ligand.html) et Phenol-Explorer (www.phenol-explorer.eu).

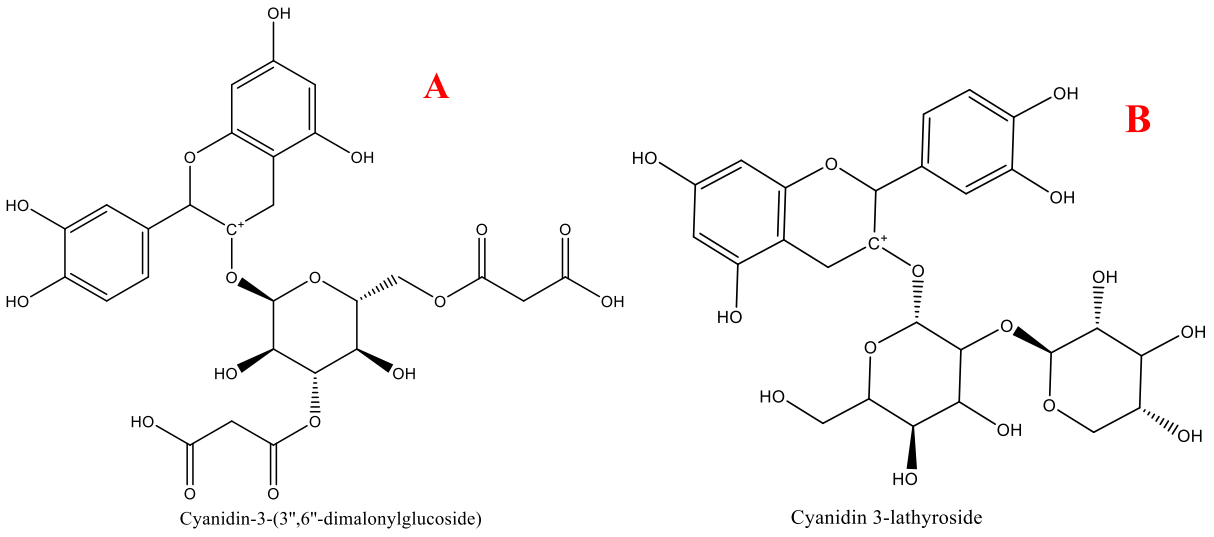


Figure 3 : Cyanidin-3-(3",6"-dimalonylglucoside) **(A)** Cyanidin-3-lathyroside **(B)**

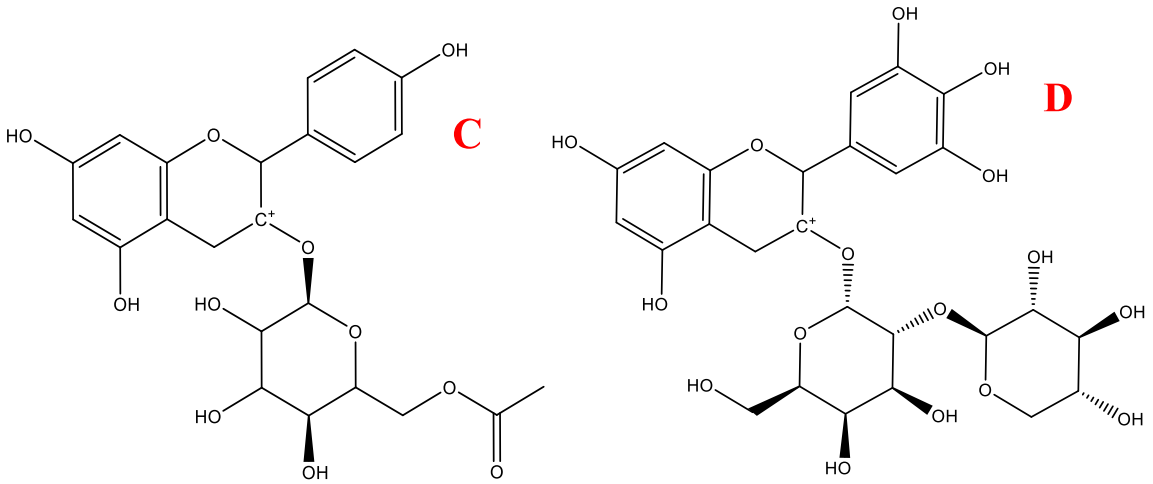


Figure 4: Pelargonidin-3-(2'-acetylrutinoside) (**C**) et Delphinidin-3-lathyroside (**D**)

Conclusion

Cette étude centrée sur les anthocyanes des extraits de C. giganteus est une première pour cette plante. Elle a permis de déterminer la teneur totale en anthocyanes, l'activité de piégeage des radicaux libres et la caractérisation de la structure des anthocyanes dans les extraits. L'évaluation de la teneur totale en anthocyanes et de l'activité de piégeage des radicaux libres par des méthodes spectrophotométriques a montré que les fleurs ayant la teneur totale en anthocyanes (TAC) la plus élevée (1,974±0,122 mg CE/g) ont une faible activité de piégeage des radicaux libres FRSP (446,039±0,012 µg/mL). La meilleure activité a été trouvée dans les racines. L'analyse de la composition chimique nous permet donc de confirmer que la structure complexe des molécules est responsable de la faible activité antiradicalaire observée. L'analyse par spectrométrie de masse a également confirmé que les composés majoritaires dans les extraits étaient la Cyanidin-3-(3",6"-dimalonylglucoside) ($C_{27}H_{24}O_{17}$), la Pelargonidin-3-(2'-acetylrutinoside) ($C_{29}H_{32}O_{15}$), la Cyanidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{15}$) et la Delphinidin-3-lathyroside ($C_{26}H_{28}O_{16}$). Les résultats montrent que les extraits de C. giganteus pourraient être une source naturelle de biomolécules. Néanmoins, nous souhaitons poursuivre l'étude sur d'autres extraits, en particulier les tiges et les racines, afin d'identifier les molécules contenues dans ces extraits. Nous envisageons de continuer à isoler et caractériser par RMN les différentes molécules identifiées ci-dessus puis d'évaluer l'efficacité des produits isolés afin d'orienter leurs applications.

Références bibliographiques

1. Hussein M. Ali; Wafaa Almagribi and Mona N. Al-Rashidi. Antiradical and reductant activities of anthocyanidins and anthocyanins, structure–activity relationship and synthesis Food Chemistry 194 (2016) 1275–1282
2. Aberoumand A., A Review Article on Edible Pigments Properties and Sources as Natural Biocolorants in Foodstuff and Food Industry, World J.Dairy and Food Sci. , 2011, 6 (1), 71-78
3. Ronalds E. W., Tery E. A., Michael H. P., David R. S., Steven J. S., Charles F. S., Denise M. S., Peter S.: Handbook of food analytical chemistry, pigments, colorants flavor, texture, and bioactive food compoments. (2005). 606 pages.
4. Iva Fernandes, Ana Faria, Conceicao Calhau, Victor de Freitas and Nuno Mateus. Bioavailability of anthocyanins and derivatives. *Journal Of Functional Foods* 7 (2

5. Martin Philpott, Lynnette R. Ferguson, Kevin S. Gould, Philip J. Harris. Anthocyanidin-containing compounds occur in the periderm cell walls of the storage roots of sweet potato (Ipomoea batatas) (2009). *Journal of Plant Physiology* 166
6. Ana Anastácio, Isabel S. Carvalho. Phenolics extraction from sweet potato peels: Key factors screening through a Placket–Burman design (2013). *Industrial Crops and Products*. 43 99–105.
7. Lenucci, M. S., Cadinu, D., Taurino, M., Piro, G., and Dalessandro, G. Antioxidant composition in cherry and high-pigment tomato cultivars (2006), *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 2606-2613
8. Ho, S.C., Tsai, T.H., Tsai, P.J., Lin, C.C. Protective capacities of certain spices against peroxynitrite-mediated biomolecular damage (2008). *Food and Chemical Toxicology*. 46: 920-928.
9. Hodek, P., Trefil, P., Stiborova, M. Flavonoids-potent and versatile biologically active compound interacting with cytochromes P450 (2002). *Chemico-Biological Interactions*. 139: 1-21.
10. F. Tatsuzawa, M. Hosokawa, N. Saito and T. Honda. 2012. Three acylated anthocyanins and a flavone glycoside in violet-blue flowers of Saintpaulia 'Thamires' *South African Journal of Botany* 79; 71–76
11. Eugène Emile Nicoué, Sylvain Savard and Khaled Belkacemi. 2007. Anthocyanins in Wild Blueberries of Quebec: Extraction and Identification Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (14), 5626 -5635
12. Hanan M. Al-Yousef, Wafaa H. B. Hassan, Sahar Abdelaziz, Musarat Amina, Rasha Adel, and May A. El-Sayed. 2020. UPLC-ESI-MS/MS Profile and Antioxidant, Cytotoxic, Antidiabetic, and Antiobesity Activities of the Aqueous Extracts of Three Different Hibiscus Species. Journal of Chemistry, Article ID 6749176, 17 pages. https://doi.org/10.1155/2020/6749176
13. Arrounan Noba, Adama Hema, Elie Kabré, et al., 2020. Determination of The Radical Scavenging Activities and Identification of Anthocyanins from *Hexalobus monopetalus* Ripe Fruits *J. Pure App. Chem. Res.*, 11 (1), 54-70
14. Rémy K. Bationo, Constantin M. Dabiré, Adama Hema, Roger H. Ch. Nébié, Eloi Palé and Mouhoussine Nacro. 2022a. HPTLC/HPLC-mass spectrometry identification and NMR characterization of major flavonoids of wild lemongrass (Cymbopogon giganteus) collected in Burkina Faso
15. Sánchez-Ilárduya M.B., C. Sánchez-Fernández, M. Viloria-Bernal, D.M. López-Márquez, L.A. Berrueta, B. Gallo And F. Vicente Mass spectrometry fragmentation pattern of coloured flavanol-anthocyanin and anthocyanin flavanol derivatives in aged red wines of Rioja. ***Australian Journal of Grape and Wine Research*** **18**, 203–214, 2012.
16. Fumi Tatsuzawa, Norio Saito, Kenjiro Toki, Koichi Shinoda, Atsushi Shigihara and Toshio Honda. 2010. Acylated Cyanidin 3-sophoroside-5-glucosides from the Purple Roots of Red Radish (Raphanus sativus L.) 'Benikanmi'. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 79 (1): 103–107. 2010. www.jstage.jst.go.jp/browse/jjshs1.
17. Jeremy S. Barnes, Kevin A. Schug. 2011. Structural characterization of cyaniding-3,5-diglucoside and pelargonidin-3,5-diglucoside anthocyanins: Multi-dimensional fragmentation pathways using high performance liquid chromatography-electrospray ionization-ion trap-time of flight mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry 308; 71– 80
18. Fumi Tatsuzawa, Yushi Aiba, Tadayuki Morino, Norio Saito, Koichi Shinoda, Kazuhisa Kato, Kenjiro Toki and Toshio Honda. 2012. Copigmentation with Acylated Anthocyanin and Kaempferol Glycosides in Violet and Purple Flower Cultivars of Aubrieta × cultorum (Brassicaceae) J. Japan. Soc. Hort. Sci. 81 (3): 275–284. 2012. Available online at www.jstage.jst.go.jp/browse/jjshs1
19. Fumi Tatsuzawa, Rie Usuki, Kenjiro Toki, Norio Saito, Koichi Shinoda, Atsushi Shigihara and Toshio Honda. 2010. Acylated Pelargonidin 3-sambubioside-5-glucosides from the Red-purple Flowers of Lobularia maritima. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 79 (1): 84–90. Available online at www.jstage.jst.go.jp/browse/jjshs1
20. Marvi Kanwal Talpur, Farah Naz Talpur, Aamna Balouch, and al., 2018 Analysis and characterization of anthocyanin from phalsa (grewia asiatica). MOJ Food Processing & Technology 5 (3)
21. Toshlo Goto, Tadao Kondo, Hlrotoshl Tamura and Hlroyukl Imagawa. 1982. Structure of Gentiodelphin, an Acylated anthocyanin isolated from *Gentiana Makinoi*, that is stable in dilute aqueous solution. *Tetrahedron letters*, 23, (36) 3695-3698. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)88660-8
22. Gordon J. McDougall, Stewart Fyffe, Pat Dobson and Derek Stewart. 2007. Anthocyanins from red cabbage – stability to simulated gastrointestinal digestion. *Phytochemistry* 68; 1285–1294
23. Monalisa Santana Coelho de Jesus, Manuela Cristina Pessanha de Araújo Santiago, Sidney Pacheco and al., 2021. Acylated anthocyanins from organic purple-fleshed sweet potato.

CRIBLAGE PHYTOCHIMIQUE ET ÉVALUATION DES ACTIVITÉS ANTIOXYDANTES DES FEUILLES, TIGES ET RACINES DE *Euphorbia hirta* L. (Euphorbiacée) : UNE PLANTE MÉDICINALE DE CÔTE D'IVOIRE

Ouattara Logopho Hyacinthe[2], Bamba Souleymane[2], Timotou Adéyolé[1], N'guessan Patrick Audrey[3], Yoro Thierry Dezay[4], Kanga Yao[5], Diabagaté Dokologo[6], Kambiré Didjour Albert[1], Coulibaly Wacothon Karime[1], Zon Doumadé[1], Kablan Ahmont Landry Claude[1]

[1]*Département de Mathématiques-Physique-Chimie, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE, Daloa, Côte d'Ivoire.*
[3]*Laboratoire de Chimie Bio-Organique et des Substances Naturelles, UFR SFA, Université Nangui ABROGOUA, Abidjan, Côte d'Ivoire.*
[4]*Département de Biochimie-Génétique, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[5]*Département de Biologie-Végétale, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[6]*Département de Biologie-Animale, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire*

(*) : *Auteur de correspondance* : Ouattara Logopho Hyacinthe, oihy@gmail.fr / 0707056301

INTRODUCTION

Une grande partie de l'intérêt des recherches scientifiques actuelles porte sur l'étude de molécules anstioxydantes. Les composés antioxydants outre leur intérêt dans le traitement de certaines pathologies, sont aussi utilisés pour la conservation des denrées comestibles. *Euphorbia hirta* est une plante utilisée dans le traitement traditionnel de diverses pathologies **[1]**. Ainsi dans l'optique de conceptualiser un phytomédicament à portée antioxydante cette étude a été menée. Elle consiste à réaliser le criblage phytochimique et évaluer l'activité antioxydante des extraits hydro-éthanoliques des feuilles, tiges et racines de cette plante.

I- MATÉRIELS ET MÉTHODES

I.1- Matériel végétal

Les feuilles, tiges et racines de *E. hirta* ont été récoltés à Korhogo (nord de la Côte d'Ivoire) en octobre 2022. L'identification et l'authentification de la plante ont été faites par les botanistes de l'Université Peleforo GON COULIBALY (UPGC).



Photo: Parties aériennes de *E. hirta*

I.2- Méthodes

I.2.1- Extractions

La technique extractive par macération a été utilisée pour obtenir les extraits hydro-éthanoliques feuilles, tiges et racines de *E. hirta*. Les différentes fractions concentrées ont servi à réaliser le criblage phytochimique en tube et l'évaluation de l'activité antioxydante par spectrophotométrie **[2]**.

Pour les extraits sélectifs, un volume de 15 mL de chaque extrait hydro-éthanolique a été épuisé par fractionnements successifs avec (3 × 10 mL) d'hexane (C_6H_{14}), de dichlorométhane (CH_2Cl_2) et d'acétate éthylique (AcOEt). Les différentes fractions organiques sélectives concentrées ont été utilisées pour le criblage phytochimique par CCM et l'évaluation de l'activité antioxydante sur plaque CCM **[2]**.

I.2.2- Criblage phytochimique

Le criblage phytochimique a été effectué par les méthodes de coloration et de précipitation en tubes et par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) **[2]**.

I.2.3- Test de DPPH

Le pouvoir antioxydant des extraits évaluer d'abord par CCM, a été par suite mesuré par spectrophotométrie vis-à-vis des radicaux libres DPPH. Les derniers résultats du test DPPH sont exprimés en CI_{50} et comparés à la vitamine C prise comme molécule de référence.

II- RESULTATS ET DISCUSSION

II.1- Rendement des extractions

Les valeurs des rendements sont relativement élevés. Cependant celui des feuilles est meilleur que celui des tiges et encore plus que celui des racines comme l'indique la figure ci-après :

Tableau I : rendements de la macération hydro-éthanolique des organes

	EHF	EHT	EHR
Rendements	26,51±1,10	19,23±1,34	13,79±3,62

II.2- Criblage phytochimique

Les résultats groupés du criblage phytochimique de la détection des différents métabolites secondaires en tube et par CCM des extraits de feuilles, tiges et racines de *E. hirta* sont regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau II : détection des métabolites secondaires

	Polyph.	Flav.	Coum.	Sté-ter.	Sap.	Alca.	Tan.	A. phé.
EHF	+	+	+	+	-	-	+	+
EHT	+	+	+	+	-	-	+	+
HER	+	+	+	+	-	+	+	-

(+) ; présence ; (-) : absence ; Polyph : Polyphénols ; Flav. : Flavonoïdes ; Coum. : Coumarines ; Sap. : Saponines ; Alca. : Alcaloïdes, A. phé, : Acides phénoliques,

II.3- Activité antioxydante

Les différents extraits sélectifs montrent par CCM, un potentiel antioxydant dû en partie aux métabolites secondaires détectés qui se manifestent en jaune sur fond violet.

Les différents extraits hydro-éthanoliques présentent un potentiel antioxydant notable par spectrophotométrie quelle que soit la concentration de l'extrait.

Le tableau ci-dessous montre que CI_{50} (Vit C) < CI_{50} (EHF) < CI_{50} (EHT) < CI_{50} (EHR). Ainsi, le pouvoir antioxydant de l'extrait hydro-éthanolique des feuilles est supérieure à celui des tiges, qui est à son tour meilleur à celui des racines. Cependant la vitamine C présente une activité antioxydante supérieure à celle des 03 organes testés.

Tableau III : valeurs de CI_{50} (mg/mL) des différents extraits

	EHF	EHT	EHR	Vitamine C
CI_{50} (mg/mL)	0,06381	0,08312	0,26137	0,03664

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le criblage phytochimique révèle la présence des polyphénols totaux, stérols, terpènes, flavonoïdes, coumarines et tanins dans les trois organes. Les différents organes étudié possèdent des activités antioxydantes. Une étude basée sur l'évaluation de l'activité antioxydante par d'autres méthodes (ABTS, FRAP, ORAC et la toxicité est envisagée afin de conceptualiser un phytomédicament a portée antioxydante.

Références bibliographiques

[1] Kumar, Sunil, Malhotra, Rashmi et Kumar Dinesh (2010). *Euphorbia hirta* : sa chimie, ses usages traditionnels et médicinaux et ses activités pharmacologiques. *Revues de pharmacognosie*, 4 (7), 58.

[2] Ouattara L.H., Kabran M.G.R., Kadja A.B., Tano B.M., Mamyrbekova-Bekro J.A., Bekro Y.A. (2016). Etude phytochmique et activite anti-oxydante d'extraits de plantes de Côte d'Ivoire utilisees dans le traitement traditionnel des hemorroïdes. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 15(4): 881-893.

PLANTES ENVAHISSANTES AQUATIQUES DE CÔTE D'IVOIRE: ANTIOXYDANTS OU PHYTOREMÉDIATEURS?

Kabran Aka Faustin[1*], Ouffoué Koffi Sébastien[1], Kablan Ahmont Landry Claude[2], N'Kousse Mobio Donald[1], Koua Oi Koua[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et de Technologie, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
[2]*UFR des Sciences Biologiques, Université Péléforo Gon Coulibaly de Korhogo, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire.*
[*]***Auteur correspondant**: Kabran Aka Faustin (Kabranakafaustin@yahoo.fr)*

INTRODUCTION

Les plantes envahissantes sont pour la plupart originaires du bassin amazonien. Leur capacité de croissance et de propagation cause de gros problèmes de conservation avec des répercussions socio-économiques considérables. Elles se sont répandues aux Etats Unis d'Amérique puis ont envahi l'Afrique vers la fin du 19e siècle et elles continuent encore [1]. En Côte d'Ivoire, il existe plusieurs espèces de plantes envahissantes dont huit aquatiques [2, 3]. L'objectif de ce travail est de contribuer à la valorisation de quatre de ces espèces : *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Salvinia molesta* et *Sargassum natans*.

I. MATERIEL ET METHODES

I.1. Matériel

- Matériel végétal

Le matériel végétal est constitué de parties aériennes et de racines de *E. crassipes*, et de la plante entière de *P. stratiotes*, *S. molesta* et *S. natans*. Les récoltes ont été effectuées entre novembre 2018 et mai 2019 à Grand-Bassam.

- Appareillage

Les appareils utilisés sont: un analyseur de mercure DMA-80 de Milestone, un spectromètre à fluorescence atomique pour le dosage des métaux lourds et un spectrophotomètre Jenway 7315 Spectrophotometer pour la mesure de l'activité antioxydante.

I.2. Méthodes

- Extraction

Les organes de plantes séchés et pulvérisés ont été extraits par macération avec les mélanges Méthanol/Eau (9:1) et Acétone/Eau (9:1).

- Tri-phytochimique

Les grands groupes chimiques ont été mis en évidence par des réactions de coloration et de précipitation en tubes.

- Activité antioxydante

Le pouvoir antioxydant des extraits a été mesuré par la méthode de piégeage des radicaux libres (DPPH). Les résultats sont exprimés en CI_{50}. Les références utilisées sont la vitamine C et la quercétine.

- Dosage du mercure

20 à 30 mg d'échantillon solide séché ont été introduits dans la nacelle à échantillon de l'analyseur. L'échantillon est décomposé thermiquement dans un flux d'oxygène et les produits de combustion décomposés dans un lit de catalyseur chaud. Les vapeurs de mercure sont piégées sur un amalgamateur d'or et ensuite désorbé pour la quantification. La teneur en mercure est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à 254 nm.

- Dosage des métaux lourds

Les extraits sont insérés avec HNO_3 et H_2O_2 sous pression dans un vase clos chauffé par micro-onde et la solution diluée avec H_2O. Le dosage des métaux lourds est effectué par spectroscopie de fluorescence atomique.

II. RESULTATS

II.1. Tri-phytochimique

Le tri-phytochimique réalisé sur les extraits hydro-méthanolique et hydro-acétonique des plantes étudiées a permis de mettre en évidence la présence d'alcaloïdes et de saponosides dans tous les extraits étudiés. Par ailleurs, on note la présence de polyphénols dans les extraits de *S. natans* et de *S. molesta*, et d'indoles dans les extraits de *S. natans*. Les propriétés biologiques démontrées par ces métabolites secondaires ont permis de lier les activités biologiques décrites pour ces espèces à leur présence.

II.2. Activité antioxydante

L'évaluation de l'activité antioxydante des extraits hydro-méthanoliques et hydro-acétoniques des plantes aquatiques étudiées a montré que l'extrait hydro-acétonique de *S. molesta* est le plus actif (CI_{50} = 3,5 µg/mL) avec une activité supérieure à celle de la vitamine C (CI_{50} = 3,75 µg/mL). L'extrait hydro-méthanolique de cette même espèce a montré une activité relativement modeste (CI_{50} = 26 µg/mL), traduisant une meilleure extraction des composés antioxydants par le système Acétone/Eau (9:1). Cela a été également confirmé par les extraits de *E. crassipes* dont la fraction hydro-acétonique a montré une faible activité (CI_{50} = 130 µg/mL) alors que la fraction hydro-méthanolique s'est avérée inactive (CI_{50} > 200 µg/mL).

II. 3. Dosage des métaux lourds

13 métaux lourds ont été dosés dans les extraits des espèces étudiées. Les teneurs sont exprimées en milligramme de métal par Kilogramme de poudre de plante (mg/Kg).Les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'évaluation du potentiel antioxydant par la méthode au DPPH des extraits hydro-acétoniques et hydro-méthanoliques de *E. crassipes*, *P. stratiotes*, *S. molesta* et *S. natans* a montré une forte activité de l'extrait hydro-acétonique de *S. molesta* (CI_{50} = 3,5 µg/mL). Le dosage des métaux lourds par spectroscopie de fluorescence atomique a permis de mettre en évidence une forte teneur des plantes en éléments traces métalliques, d'où leur capacité phytoremédiatrice. Pour la suite, nous évaluerons l'influence de la présence des métaux lourds sur l'activité antioxydante.

Tableau 1: Dosage des macroéléments

	Mg	Ca	Na	K
E. crassipes (Racines)	5315,95	832,66	2564,73	30695,88
E. crassipes (P.aériennes)	11118,00	3460,99	4020,49	69836,32
S. molesta	7153,24	2180,43	16621,30	24097,84
P. striatiotes	13317,83	2716,66	7384,79	35816,15

Tableau 2: Dosage des oligoéléments

	Fe	Mn	Co	Cu
E. crassipes (Racines)	16751,95	5952,19	78,08	9,94
E. crassipes (P.aériennes)	1548,13	1033,83	9,17	4,94
S. molesta	3887,75	1463,89	183,25	4,58
P. striatiotes	7101,47	2479,76	50,16	8,61

Tableau 3: Dosage des métaux toxiques

	Cd	Pb	As	Cr	Hg (10^{-3})
E. crassipes (Racines)	3,99	10,92	8,11	13,61	91,8995
E. crassipes (P.aériennes)	0,86	9,07	7,10	23,41	60,1626
S. molesta	1,07	6,79	7,17	24,91	92,8476
P. striatiotes	0,39	3,33	10,32	25,16	101,3785
S. natans	-	-	-	-	15,5553

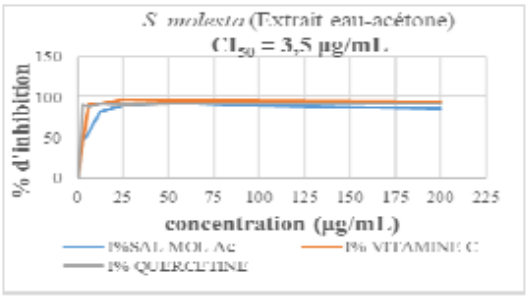


Figure 1: Courbes d'activité antioxydante de la vitamine C, de la quercétine et de l'extrait hydro-acétonique de *S. molesta*

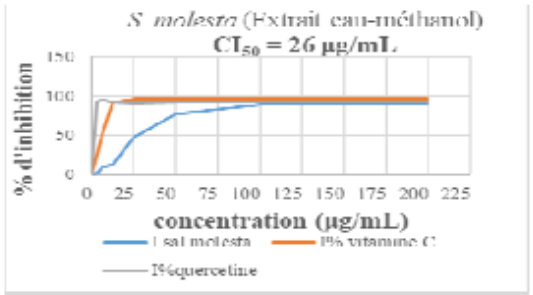


Figure 2: Courbes d'activité antioxydante de la vitamine C, de la quercétine et de l'extrait hydro-méthanolique de *S. molesta*

Références bibliographiques

[1]- Edwars D, Musil CJ. *Eicchornia crassipes* In South Africa, A General Review. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa*, 1975, 1 (1), 23-27.
[2]- Komoe K, Sankare Y, Fofie NBY, Bamba A, Sahr AG-S.Taxonomicstudy of twospecies of *Sargassum*: *Sargassum fluitans* (Borgesen) Borgesen and *Sargassum natans* (Linnaneus) Gaillon (brownalgae) collected in Côte d'Ivoire coasts, West Africa.*Nature and Science*, 2016, 14 (10), 50-56.
[3]- Neuba DFR, Malan DF, Koné M, Kouadio YL. Inventaire préliminaire des plantes envahissantes de la Côte D'Ivoire. *Journal of Animal & Plant Sciences*, 2014, 22 (2), 3439-3445.

Groupe Thématique 3:

Reseau des Sciences Agroalimentaires Ouest-Africain (ReSA

Diversité génotypique des espèces de bactéries lactiques isolées du tube digestif de deux espèces de termites *Macrotermes subhialinus* et *Macrotermes bellicosus*

Dezay Thierry Yoro[2*], Kokora Aya Philomène[1], Soumaila Dabonne[2], Nazaire Koffi Kouassi[3]

1Laboratoire de Biochimie-Génétique, UFR des Sciences Biologiques, Université Peleforo Gon Coulibaly, BP 1328 Korhogo, Côte d'ivoire.
2 Laboratoire de Biocatalyse et des Bioprocédés de l'Université Nangui Abrogoua (Abidjan, Côte d'Ivoire), 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire
3Laboratoire de physiologie et pathologie végétale, UFR Biosciences, Université Felix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

Resumé : Les bactéries lactiques par leur biodiversité présentent un grand intérêt dans l'industrie agroalimentaire. La connaissance de cette microflore des insectes pourrait conduire à l'identification de nouvelle source de microorganismes fermentaires. L'objectif de cette étude est de disposer d'une base de données sur la diversité de la microflore fermentaire symbiote du tube digestif des espèces *Macrotermes bellicosus* et *Macrotermes subhyalinus*. Les bactéries ont été isolées sur un échantillon de 600 insectes des deux espèces. Dans un premier temps, une caractérisation phénotypique basée sur des critères morphologiques et biochimiques a été effectuée suivie d'une caractérisation génotypique par la méthode PCR. Les résultats ont montré une charge de la microflore allant de 3,3±0,03 log UFC/g à 6,36±0,4 log UFC/g. Les bactéries lactiques isolées appartiennent aux genres Lactobacillus et Pediococcus repartis en six espèces : *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus fermentum*, *Lactbacillus plantarum*, *Pediococcus acidilactici*, *Pediococcus pentosaceus* et *Pediococcus sp* à la suite d'une analyse des séquences obtenues. Les espèces de bactéries lactiques isolées peuvent faire l'objet d'une recherche de certaines propriétés biotechnologiques notamment leur utilisation en fermentation contrôlée dans certains aliments.
Mots clés : Termites ; microorganismes fermentaires ; génotypique ; bactéries lactiques.

Genotypic diversity of lactic acid bacteria species isolated from the digestive tract of two termites *Macrotermes subhialinus* and *Macrotermes bellicosus*

Abstract: Lactic acid bacteria, due to their biodiversity, are of great interest in the food industry. The knowledge of this microflora of insects could lead to the identification of new sources of fermentative microorganisms. The objective of this study is to have a database on the diversity of the fermentative microflora symbionts of the digestive tract of *Macrotermes bellicosus* and *Macrotermes subhyalinus* species. Bacteria were isolated from a sample of 600 insects of both species. First, a phenotypic characterization based on morphological and biochemical criteria was performed followed by a genotypic characterization by PCR method. The results showed a microflora load ranging from 3.3±0.03 log CFU/g to 6.36±0.4 log CFU/g. The isolated lactic acid bacteria belong to the genera Lactobacillus and Pediococcus divided into six species: *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus fermentum*, *Lactbacillus plantarum*, *Pediococcus acidilactici*, *Pediococcus pentosaceus*, and Pediococcus sp because of sequence analysis. The isolated lactic acid bacteria species can be investigated for certain biotechnological properties, in particular their use in controlled fermentation in certain foods.
Key words: Termites; fermentative microorganisms; genotyping; lactic acid bacteria

1. Introduction

Le processus de fermentation intervient dans la préparation de nombreux aliments. Ce processus favorise la conservation et l'amélioration de la qualité nutritionnelle de l'aliment et est le fait de microorganismes. Les principaux acteurs responsables de la fermentation sont les bactéries lactiques (fermentation lactique) et les levures (fermentation alcoolique) **[1-2]**. Les bactéries lactiques sont le plus souvent utilisées pour la fabrication et la conservation d'aliments. Les principales fonctions de ces dernières dans la fabrication des aliments sont la production d'acides organiques et de composés aromatiques qui contribuent à l'élaboration des caractéristiques organoleptiques de certains produits fermentés **[3]**. Les bactéries lactiques sont aussi capables de produire des substances inhibitrices telles que le peroxyde d'hydrogène et les bactériocines **[4]**.

Cependant, les microorganismes utilisés lors de la fabrication des aliments traditionnels en Afrique en général, et en Côte d'Ivoire en particulier sont tous utilisés au cours d'une fermentation naturelle non contrôlée pour la plupart **[5]**. Ce qui inévitablement entraîne une variation significative de la qualité et

[2] **Corresponding author: E-mail:* dezay2014@gmail.com

de la sécurité microbiologique de ces aliments. Compte tenu de l'importance des produits fermentés industriels et traditionnels dans le monde, de la demande de ces produits sur le marché local et international liée à l'augmentation de la population mondiale, il s'avère nécessaire de diversifier les sources de microorganismes fermentaires afin de les rendre plus disponibles et contribuer à la problématique de l'inconstance de la qualité des aliments fermentés traditionnels.

De ce fait, ne serait-il pas opportun d'essayer d'autres sources de microorganismes fermentaires qui pourraient contribuer à la problématique de production des aliments fermentés traditionnels ? C'est dans cette optique que le tube digestif des termites reconnu pour sa grande activité enzymatique qui serait due à sa microflore **[6]** a été étudié. En effet, les termites possèdent une flore intestinale symbiote contenant des bactéries, des champignons (levures et moisissures) et des protozoaires leur permettant de se nourrir de matières végétales lignocellulosiques **[7]**. La symbiose la plus performante est réalisée par les termites de la sous famille des *Macrotermitinae* **[8]** dont font partie les *Macrotermes*, objets de cette étude. En effet, Brauman *et al.*, **[9]** ont montré que *Macrotermes subhyalinus* et *Macrotermes bellicosus* possèdent dans leur tube digestif, une grande diversité microbienne.

Ainsi, ce travail s'incrit dans le cadre d'une contribution à l'obtention d'une nouvelle source de microorganismes fermentaires. La présente étude vise donc à mettre en évidence la diversité de la communauté de bactéries lactiques du tube digestif des termites supérieurs *M. bellicosus* et *M. subhyalinus* de Côte d'Ivoire.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Matériel

2.1.1 Matériel biologique

Le matériel d'étude est constitué des trois castes (ouvriers, grands soldats et petits soldats) de deux espèces de termites, *M. subhyalinus* et *M. bellicosus* provenant des termitières issues des zones de Lamto (Toumodi, région centrale de la Côte d'Ivoire) et de Cocody (Abidjan, sud de la Côte d'Ivoire).

2.1.2 Matériel technique et chimique

Le matériel technique est constitué du matériel classique d'un laboratoire de microbiologie et de biologie moléculaire à savoir l'ensemble des milieux de culture, de réactifs de solvants et des amorces.

2.2 Méthodes

2.2.1 Echantillonnage

Après une identification basée sur l'aspect des termitières et la morphologie des deux espèces de termites par un entomologiste spécialiste des termites, 20 insectes de chaque caste d'ouvriers, de grands et de petits soldats (ce qui fait un total de 60 insectes par espèce de termites pour un total de 600 insectes pour 5 échantillons par caste) ont été prélevés avec précaution afin de ne pas endommager la termitière aussi bien chez *M. subhyalinus* que chez *M. bellicosus*. Les échantillons de termites ainsi prélevés ont été transportés vivants au laboratoire.

2.2.2 Traitement des échantillons

L'ensemble des 20 insectes de l'échantillon ont été désinfectés dans de l'éthanol 70 % (p/v) pendant 5 min, puis rincés à l'eau distillée stérile. Les termites ont été ensuite disséqués dans des conditions aseptiques à l'aide d'une lame inoxydable et d'une pince stérile, sous une hotte à flux laminaire verticale afin d'isoler le tube digestif. Le mélange homogène extrait des tubes digestifs des vingt insectes de l'échantillon a constitué l'exsudat pour la recherche de microorganismes symbiotiques selon la méthode décrite par Lefebvre **[10]**.

2.2.3 Analyse Microbiologique

2.2.3.1 Isolement et dénombrement des bactéries lactiques

Pour préparer la suspension mère, le tube digestif de chaque échantillon constitué de 20 termites a été prélevé dans des conditions stériles auprès de la flamme d'un Bec Bunsen. Ensuite, 1g de l'exsudat (ensemble des tubes digestifs) obtenu a été prélevé puis délayé dans 9 mL d'eau peptonée tamponée stérile (EPT) (AES Laboratoire, COMBOURG France). Le mélange ainsi obtenu a constitué la suspension mère (10^{-1}). Des dilutions décimales successives ont été effectuées de 10^{-2} à 10^{-11} à partir de cette suspension mère. Le dénombrement des bactéries lactiques a été réalisé selon la Norme AFNOR, NF V08-052. Le milieu MRS (Man Rogosa Sharp) a été utilisé pour la recherche et le dénombrement des bactéries lactiques.

2.2.3.2 Caractérisation moléculaire des souches de Bactéries lactiques

Extraction et purification de l'ADN génomique des souches

Pour l'extraction de l'ADN, les souches microbiennes isolées ont été cultivées sur une gélose spécifique (MRS) pendant 48 heures en anaérobiose pour la croissance des bactéries lactiques. Une colonie bien distincte est prélevée puis mélangée à 1 mL d'eau distillée stérile. Un Kit d'extraction et de purification (Instagen Matrix, Bio-Rad USA) a été ensuite utilisé en suivant les instructions du fabricant.

PCR du gène de l'ADNr 16S

Les réactions d'amplification des régions l'ADNr 16S ont été menées dans les conditions suivantes : 50 µL de chaque milieu réactionnel contenait 20 µL du Master Mix 1X (5PRIME Hot MasterMix 2,5X Dominique Dutscher, France), 1 µL d'ADN (environ 50ng), 0,2 µM de chaque amorce (16R1522 et 16F27) et de l'eau PCR pour compléter le volume réactionnel à 50 µL. L'amplification a été réalisée dans un thermocycler de type 2720 Thermalcycler (AB Applied Biosystem, Syngapore), programmé comme suit : une dénaturation initiale à 94°C pendant 2 min suivie de 36 cycles comprenant chacun une dénaturation à 94°C pendant 1 minute, une hybridation à 58°C pendant 30 secondes, une élongation à 65°C pendant 2 minutes et un cycle d'élongation pendant 7 minutes à 65°C marque la fin de la réaction. La qualité de l'amplification a été vérifiée par migration du produit de réaction sur un gel d'agarose à 1,5% à 90 V pendant 60 minutes. Le gel a été ensuite coloré 15 min au BET (bromure d'éthidium), rincé dans de l'eau distillée pendant 5 min. Les profils obtenus ont été visualisés sous lumière Ultra-Violette à l'aide d'une plaque UV (UVITEC, U.K.). Une photo du gel a été prise avec un appareil photo de type ALPHA DigiDoc RT (USA) et imprimé à l'aide d'une imprimante de type Digital Graphic printer (UP-D897 SONY, USA).

Séquençage des ADN amplifiés

Les ADNr amplifiés ont été ensuite séquencés afin de déterminer la position taxonomique des souches de bactéries lactiques et celle des levures. Le séquençage des souches a été réalisé sur les amplicons obtenus à la suite des différentes réactions de PCR. Après amplification de l'ADN 16S, les amplicons ont été envoyés à la société GATC-biotech (Allemagne) pour le séquençage. Les séquences obtenues ont été comparées à celles déjà répertoriées dans la banque de gènes du NCBI (National Center for Biotechnology Information) à l'aide de l'option 'BLAST search'. Le navigateur taxonomique du serveur NCBI (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast) a permis de retrouver l'affiliation des souches. Les pourcentages de similarité sont ensuite déterminés entre les séquences isolées au cours de cette étude. Les séquences ne sont considérées comme étant similaires que lorsqu'elles ont un pourcentage de similarité au moins égal à 97 %.

3. Résultats et Discussion

3.1 Dénombrement des microorganismes

Le dénombrement des microorganismes présents dans le tube digestif des deux espèces de termites a révélé la présence de bactéries lactiques. La charge moyenne en microorganismes des différentes castes des deux espèces de termites investiguées au cours de cette étude est présentée dans les figure 1et 2. La charge en bactéries lactiques diffère d'une espèce à l'autre et d'une caste à l'autre. Les grands soldats des deux espèces sont ceux dont la charge en bactéries lactiques est moins élevée ; elle est respectivement de 3,9 ± 0,02 log UFC/g chez *M. subhyalinus* et de 3,3 ± 0,03 log UFC/g chez *M. bellicosus*. Chez le petit soldat, cette charge est pratiquement la même chez les deux espèces de termites. Elle est respectivement de 4,56 ± 0,03 log UFC/g chez le petit soldat de *M. subhyalinus* et de 4,34 ± 0,03 log UFC/g chez le petit soldat de *M.bellicosus*. Le nombre de bactéries lactiques est cependant plus important chez les ouvriers des deux espèces de termites, soit 6,36 ± 0,4 log UFC/g chez *M. subhyalinus* et de 5,32 ± 0,3 log UFC/g chez l'ouvrier de *M. bellicosus*. La présence de ces germes peut s'expliquer par l'absence d'oxygène dans certains compartiments du tube digestif des termites. Selon certains auteurs, le tube digestif des termites doit être anaérobie pour permettre la croissance de bactéries anaérobies **[11]**. Cette affirmation peut expliquer la présence de bactéries lactiques dans le tractus intestinal des termites étudiés. Aussi, Adams et al., **[12]** ont-ils montré que la partie centrale du tube digestif des termites est anoxique.

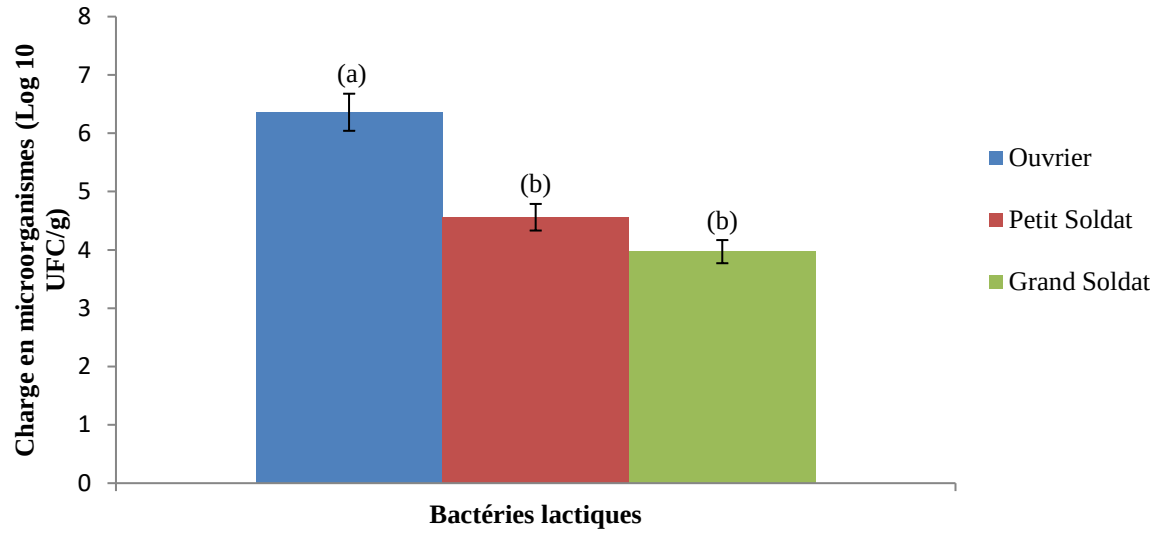


Figure 1 : Charges des microorganismes du tube digestif des castes de *M. subhyalinus* (Log UFC/g). Pour un même type de microorganisme, les histogrammes portant la même lettre alphabétique ne sont pas statistiquement différents (P > 0,05) (DUNCAN, multiple t-test)

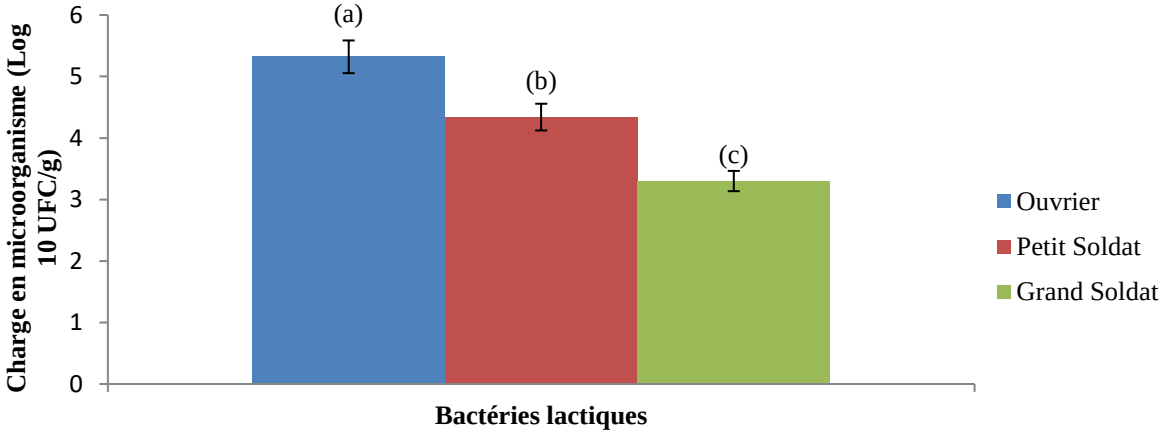


Figure 2 : Charges des microorganismes du tube digestif des castes de *M. bellicosus* (Log UFC/g). Pour un même type de microorganisme, les histogrammes portant la même lettre alphabétique ne sont pas statistiquement différents (P > 0,05) (DUNCAN, multiple t-test)

3.2 Analyse moléculaire

PCR du gène de l'ADNr 16S

Le couple d'amorces utilisé a permis l'amplification du gène l'ARNr 16S qui a conduit à une bande unique d'environ 1500 pb, caractéristique de la taille du gène codant pour l'ARNr 16S des bactéries lactiques (Figure 3). Aussi, plusieurs auteurs dont **[13-14]** Temmerman *et al.*, **[13]** et Bayane *et al.*, **[14]** ont-ils eu recours à l'amplification de la portion 16S de l'ADNr suivi du séquençage pour identifier des espèces bactériennes.

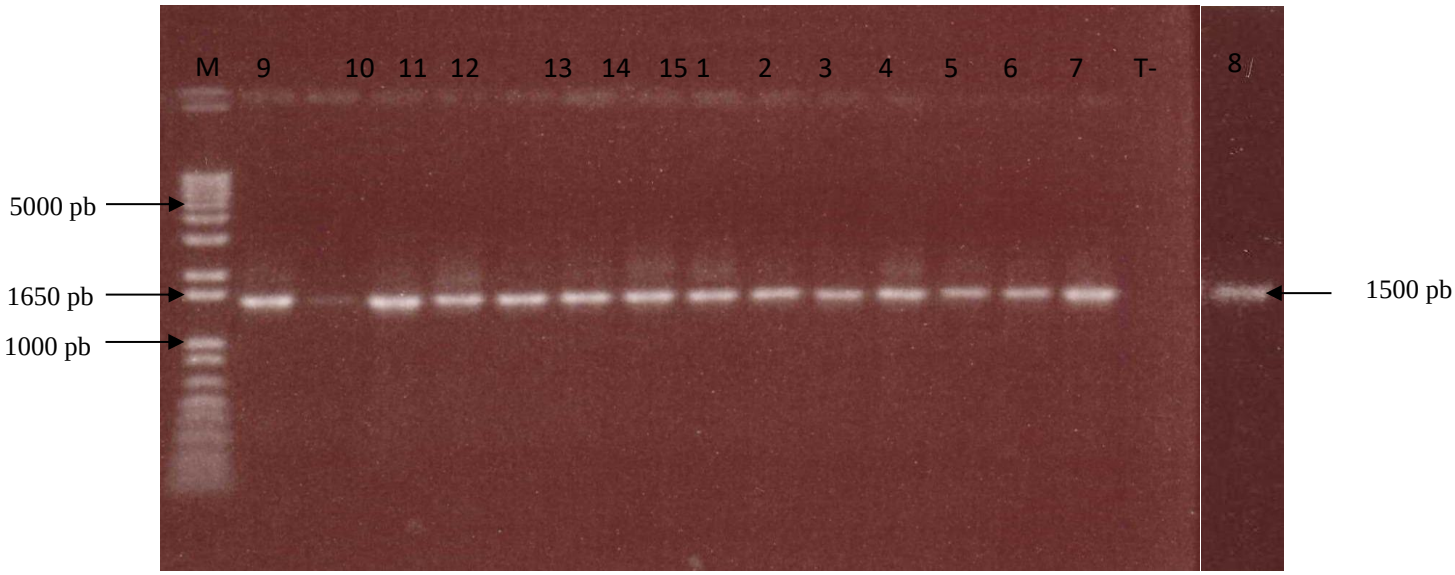


Figure 3 : Profil PCR obtenu après amplification du gène de l'ARNr 16S des isolats de bactéries lactiques.
M : Marqueur de taille (1kb DNA Ladder) ; T- : Contrôle négatif ;
Puits 1 à 15 : Profils PCR du gène codant pour l'ARNr 16S des isolats de 15 souches lactiques isolées de *M. bellicosus* et *M. subhyalinus*

Tableau 1 : Homologie entre les séquences nucléotidiques de l'ADNr 16S des espèces de bactéries lactiques isolées des deux espèces de termites et celles de la base de données de Genbank (NCBI)

Code des isolats	**Espèce correspondante de la base de données (Genbank)**	**Nombre de nucléotides comparé**	**Pourcentage d'homologie (%)**
S19	*Pediococcus pentosaceus* ATCC 25745	1124	99
S5	*Pediococcus pentosaceus* ATCC 25745	1124	99
S39	*Lactobacillus plantarum* NRIC 1594	1129	98
S4	*Pediococcus pentosaceus* ATCC 25745	1131	99
S2	*Lactobacillus brevis* ATCC 367	892	99
S7	*Pediococcus acidilactici* DMS 20284	1157	99
S14	*Pediococcus* sp NBRC 106014	1035	98
S31	*Pediococcus* sp NBRC 106014	1054	99
S18	*Lactobacillus brevis* ATCC 367	1145	99
S21	*Lactobacillus fermentum* IMAU 32520	1047	99
S52	*Pediococcus acidilactici* DMS 20284	1082	99
S25	*Lactobacillus brevis* ATCC 367	1112	99
S15	*Pediococcus pentosaceus* ATCC 25745	823	99

Espèces de bactéries lactiques identifiées par l'analyse de la séquence des ADNr 16S

Les analyses phylogénétiques ont confirmé l'appartenance des isolats issus du tube digestif des deux espèces de termites aux genres *Lactobacillus* et *Pediococcus* (Tableau 1). Il faut noter que chez *M. subhyalinus*, six espèces différentes de bactéries lactiques ont été identifiées au niveau des trois castes, ce sont : *Lactobacillus plantarum, Lactobacillus brevis, Lactobacillus fermentum, Pediococcus acidilactici, Pediococcus pentosaceus* et *Pediococcus sp*., avec des pourcentages d'homologie allant de 98% à 99%. Au niveau de *M. bellicosus*, cinq différentes espèces de bactéries lactiques ont été identifiées chez les trois castes à savoir, *Lactobacillus fermentum, Lactobacillus brevis, Pediococcus sp. Pediococcus acidilactici* et *Pediococcus pentosaceus* avec une fréquence d'homologie de 99% entre toutes les séquences comparées. **[11,12 - 15]** ont mis évidence à l'aide d'outils moléculaires, la présence de microorganismes chez les termites. De toutes les espèces de bactéries lactiques identifiées, *Lactobacillus fermentum, Lactobacillus brevis, Pediococcus pentosaceus, Pediococcus acidilactici* et

Pediococcus sp. ont été retrouvées à la fois chez les deux espèces de termites. Quant à l'espèce *Lactobacillus plantarum*, elle a été retrouvée uniquement chez *M. subhyalinus*. *Lactobacillus sp*. et *Lactobacillus plantarum* ont été également isolées du tube digestif d'autres animaux dont des crustacés tels que la crevette **[16-17]** a expliqué que le principal rôle de la flore microbienne des termites est de sécréter des enzymes leur permettant de dégrader les substances que le termite lui-même est incapable d'utiliser avec ses propres enzymes. Les séquences nucléotidiques issues de cette étude ont été déposées dans la base de données GenBank du NCBI sous les numéros d'accession KF806466 à KF806481 (http://www.ncbi.nlm.nih. gov/ genbank/).

4. Conclusion

Les analyses phylogénétiques ont confirmé l'appartenance des isolats issus du tube digestif des deux espèces de termites aux genres *Lactobacillus* et *Pediococcus*. Six espèces différentes de bactéries lactiques ont été identifiées au niveau des trois castes de *Macrotermes subhyalinus* à savoir, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus fermentum*, *Pediococcus acidilactici*, *Pediococcus pentosaceus* et *Pediococcus sp*. Au niveau de *Macrotermes bellicosus*, cinq différentes espèces de bactéries lactiques ont été identifiées chez les trois castes notamment, *Lactobacillus fermentum, Lactobacillus brevis, Pediococcus acidilactici, Pediococcus pentosaceus* et *Pediococcus sp*. Outre 4 espèces qui sont communes aux deux espèces de termites étudiées, *Lactobacillus plantarum* a été retrouvée uniquement chez l'ouvrier et le petit soldat de *Macrotermes subhyalinus*. Cette étude ouvre des perspectives de recherche pour la suite des expérimentations effectuées. Pour compléter ce travail sur les microorganismes fermentaires du tube digestif des deux espèces de termites, plusieurs voies sont à explorer : les souches de bactéries lactiques isolées peuvent faire l'objet d'une recherche de certaines propriétés biotechnologiques notamment leur utilisation en fermentation contrôlée de certains aliments. La recherche de bactériocines au cours de ce travail devrait être réalisées, ainsi que l'évaluation de leur activité sur matrice alimentaire. Etudier les potentielles propriétés probiotiques des espèces identifiées afin d'évaluer leurs effets bénéfiques sur la santé. Evaluer les différents acides organiques et composés volatiles.

5. Références Bibliographiques

[1] **Llaurado J. M. 2002**. Avaluaciô dels condicionants del most en el desenvolupament de la fermentaciô alcoholica a baixes temperatures. Thèse, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Espagne.

[2] **N'guessan K.F., N'Dri Y.D., Camara F. et Dje K.M. 2010**. Saccharomyces cerevisiae and Candida tropicalis as starter cultures for the alcoholic fermentation of tchapalo, a traditional sorghum beer. World Journal of Microbiology and Biotechnology. 26 : 693-699.

[3] **Mozzi F., Raya R.R. et Vignolo G.M. 2010**. Biotechnology of lactic acid bacteria: Novel applications. Blackwell. Publishing. 13.

[4] **Blandino A. Al-Aseeri M.E., Pandiella S.S., Cantero D. et Webb C. 2003**. Cereal-based fermented food and beverages. Food Research International. 36 : 527-543.

[5] **Vieira-Dalodé G., Jespersen L., Hounhouigan D.J., Moller P.L., Nago C.M. et Jakobsen M. 2007**. Lactic acid bacteria and yeasts associated with gowé production from sorghum in Bénin. Journal Applied Microbiology. 103 : 342-349.

[6] **Hinze B., Crailsheim K. et Leuthold R. H. 2002**. Polyethism in food processing and social organization in the nest of Macrotermes bellicosus (Isoptera, Termitidae). Insect. Sociology. 49:31-37.

[7] **Kumari R., Sachdev M., Prasad R., Garg A. P., Sharma S., Giang P. H. et Varma A. 2006**. Microbilogy of termite hill (mound) and soil. In: intestinal microorganisms of soil invertebrates. (Eds: Konig H. et Varma A.). Springer-verlag. Heidelberg, Berlin. pp. 351-371.

[8] **Guedegbe H.J. 2008**. Diversité, origine et caractérisation de la mycoflore des meules de *Macrotermitinae* (Isoptera, Termitidae). Thèse de doctorat en Écologie microbienne. Université de Paris Est (France).

[9] **Brauman A., Dore J., Eggleton P., Bignell D., Breznak J.A. et Kane M.D. 2001.** Molecular phylogenetic profiling of prokaryotic communities in guts of termites with different feeding habits. FEMS Microbiology and Ecology. 35: 27-36.

[10] **Lefebvre T. 2008**. Associations biologiques entre les termites du genre Nasutitermes et leur microflore actinomycétale: spécificité et évolution. Thèse de Doctorat, Université Paris Est. Ecole doctorale Science de la Vie et de la Santé. 168 p.

[11] **Graber J.R. et Breznak J. 2004**. Physiology and nutrition of Treponema primitia, an H2/CO2-acetonic spirochete from termite hindguts. Applied and Environmental Microbiology. 70: 1307-1314.

[12] **Adams L. et Boopathy R. 2005**. Isolation and characterization of enteric bacteria from the hindgut of Formosan termite. Bioresources Technology. 96: 1592-1598.
[13] **Temmerman R., Huys G. et Swings J., 2004**. Identification of lactic acid bacteria: culture-dependent and culture independent methods. Trends in Food Science and Technology, 15 : 348-359.
[14] **Bayane A., Roblain D., Dauphin D.R., Destain J., Diawara B. et Thonart P. 2006**. Assessment of the physiological and biochemical characterization of a Lactic acid bacterium isolated from chicken faeces in sahelian region. African Journal of Biotechnology. 5 (8) : 629 634.
[15] **Mackenzie L.M., Muigai A.T., Osir E.O., Lwande W., Keller M., Toledo G. et Boga I.H., 2007**. Bacterial diversity in the intestinal tract of the fungus-cultivating termite Macrotermes michaelseni (Sjostedt). African Journal of Biotehnology. 6 (6): 658-667.
[16] **Zhou, X., Smith J.A., Koehler P.G., Oi F.M., Bennett G.W. et Scharf M. E. 2007**. Correlation of cellulase gene expression and cellulolytic activity throughout the gut of the termite Reticulitermes flavipes. Gene. 395: 29-39.
[17] **Bignell D. E. et Eggleton P. 2000**. Termites in ecosystems. In : Termites : Evolution, sociality, symbioses and ecology. (Eds: Abe T., Bignell D.E. et Higashi M.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Netherlands. pp. 363-387.

La détoxification des graines d'hévéa (*Hevea brasiliensis*), une pratique qui pourrait contribuer au développement minier en Afrique

Bamba Soualiho[1*], Adima AMISSA Augustin[1], Jean-Claude N'Guessan YAO[1], Kouwelton Patrick Franck Olivier Kone[1], Ouattara Leygnima Yaya[1]

1.Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses de l'Environnement et des Energies Nouvelles, Institut National Polytechnique Felix HOUPHOUËT BOIGNY, Yamoussoukro, Cote d'Ivoire
Soualihobamba81@gmail.com*

Résumé
L'un des défis majeurs pour le développement minier de l'Afrique, est la production locale des intrants chimiques tels que le cyanure de sodium (ou de potassium). Pour l'instant, seul l'Afrique du sud relève ce défi grâce à l'implantation de son industrie Sasol. Car l'importation de ces produits chimiques dont l'accessibilité est réduite, entraîne une augmentation des coûts d'exploitation des minerais d'or et d'argent. Cependant la détoxification des graines d'hévéa (*Hevea basiliens*), délaissées en côte d'ivoire à des fins alimentaires et du cosmétique peut fournir 271240 kg de cyanure, surtout avec sa production de 75000 à 100000 tonnes/an. Cette toxine depuis lors, empêche également les extraits d'amande d'hévéa, en occurrence l'huile, malgré sa riche en acides gras essentiels (oméga 3 et oméga 6) de 59,27% (OCHO et *al* 2001). Dans ce travail, il s'agissait d'élaborer un procédé innovant, permettant de produire l'huile d'hévéa consommable, et de recyclage des cyanures. A cet effet, le dosage argentimétrie et spectrophotométrie, des cyanures totaux et libres de l'amande, après l'optimisation de l'hydrolyse biochimique des glycosides cyanogéniques, révèle une détoxification optimale des extraits et une quantité de 271240 kg d'HCN à recycler. Le procédé, ne laisse que 1,8mg/kg contre 2712,4mg/kg de la teneur en cyanures totaux.
Mots clés : *détoxification des graines d'hévéa ; glycosides cyanogéniques ; Cyanures de sodium ; exploitation aurifère*

Detoxification of rubber tree (Hevea brasiliensis) seeds, a practice that could contribute to mining development in Africa

Abstract
One of the major challenges for mining development in Africa is the local production of chemical inputs such as sodium (or potassium) cyanide. For the time being, only South Africa is meeting this challenge through its Sasol industry. This is because importing these chemicals, which are not readily available, increases the cost of mining gold and silver ores. However, the detoxification of rubber tree seeds (Hevea basiliens), which have been abandoned in Côte d'Ivoire for food and cosmetic purposes, can provide 27,240 kg of cyanide, especially with its production of 75,000 to 100,000 tonnes per year. This toxin since then, also prevents the extracts of rubber kernel, in this case the oil, despite its richness in essential fatty acids (omega 3 and omega 6) of 59.27% (OCHO et al 2001). In this work, the aim was to develop an innovative process to produce consumable rubber oil and to recycle cyanides. To this end, the silver and spectrophotometric determination of total and free cyanides in the kernel, after the optimisation of the biochemical hydrolysis of cyanogenic glycosides, reveals an optimal detoxification of the extracts and a quantity of 271240 kg of HCN to be recycled. The process leaves only 1.8mg/kg against 2712.4mg/kg of total cyanide content.
Keywords : detoxification of rubber seeds; cyanogenic glycosides; sodium cyanides; gold mining

1.Introduction

L'hévéa (*Hevea basiliens*) est une plante cultivée dans notre pays la Cote d'Ivoire, dans le seul but d'en extraire le LATEX pour produire du caoutchouc. Cependant, ces plantations fournissent, en moyenne 500 kilogrammes à l'hectare selon les données du Centre National de Recherches Agronomiques (CNRA). Et seulement 10% de cette production sont utilisés pour faire des plants [1], soit une production annuelle d'environ 75000 à 100000 tonnes de graines d'hévéa à valoriser en côte d'Ivoire [2]. Ces graines, restent au sol et polluent l'environnement en y déposant de l'acide cyanhydrique, une toxine qui infiltre également le sol et impacte négativement la faune ainsi que la flore [3],[4],[5]. Pourtant, l'amande de cette graine fournit 52 % d'huile, et de tourteau riche en protéine (38,7%) et 6 % de déchets divers [6]. Malheureusement elle contient environ 2712,4mg/kg d'acide cyanhydrique, une teneur qui est qu'a même élevée. De ce fait, ses extraits ont besoin d'être détoxifiée, avant leur utilisation en alimentation [7]. Surtout l'huile qui est siccative et riche en oméga 3 et oméga 6, des acides gras essentiels pour notre santé [8],[9]. Dans ce végétal, cette substance issue en grande partie du métabolisme secondaire de celui-ci, joue dans la plante un rôle antibactérien et antifongique naturel, servant de répulsifs contre les rongeurs, les insectes et les prédateurs [10],[11]. Cependant L'un des défis majeurs pour le développement minier de l'Afrique, est la production locale des intrants chimiques tels que le cyanure de sodium (ou de potassium). Pour l'instant, seul l'Afrique du sud relève ce défi grâce à l'implantation de son industrie Sasol. Car l'importation de ces produits

chimiques dont la production mondiale peine à couvrir tout le marché, entraîne une élévation des coûts d'exploitation des minerais d'or et d'argent.

C'est dans le but de valoriser ce sous-produit agricole par son huile que cette étude de détoxification est menée. Elle a permis de réduire la teneur d'acide cyanhydrique du broyat à 0,38mg/kg d'HCN avant l'extraction d'huile par soxhlets. L'analyse par HPLC de type WATERS ALLIANCE EMPOWER 3 (États-Unis), de l'extrait (**Figure e**) présentait un profil en acides gras essentiels de : 30,9% d'oméga-6 et 6,2% d'oméga-3 soit un ratio d'oméga 6/oméga approximative de (5/1) et une teneur (mg/100g) en vitamine E (78,2) ; vitamine A (55,2) ; vitamine B3 (54) ; vitamine B6 (30,3) et en vitamine B12 (26,8). C'est au regard de ces caractéristiques intéressant que l'étude de la toxicité aigüe et subaiguë des extraits d'huiles a été menée pour se rassurer de l'application de cette matière grasse dans le domaine alimentaire. Cependant la détoxification des graines d'hévéa (*Hevea basiliens*), délaissées en côte d'ivoire à des fins alimentaires et du cosmétique peut fournir 271240 kg de cyanure

L'acide cyanhydrique est la toxine qui empêche la plupart des amandes amères, d'être exploitées dans le domaine alimentaire, malgré leurs richesses en nutriments [12],[13]. En effet, l'ion cyanure simple CN- et l'acide cyanhydrique HCN sont les formes les plus toxiques par ingestion, par inhalation et par absorption cutanée des cyanures [14], [15].

Dans les amandes amères telles que celle de l'hévéa les cyanures sont débarrassés à l'état de cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique), lors du prétraitement de l'amande et de la dégradation séquentielle des glycosides cyanogéniques. A titre d'exemple : par le passé, le manioc cyanogène subissait le même sort, mais aujourd'hui grâce au procédé de détoxification des tubercules de ce manioc, ses sous-produits tels que *l'attiéké, le placali*, sont inscrits sur la liste dans aliments de grande consommation [16], dans les pays d'Afrique subsaharienne, et à travers le monde [17],[18]. Le prétraitement de l'amande (séchage solaire de la graine, de l'amande à l'étuve à 105°C, décorticage puis broyage) a éliminé 2077 mg/kg des cyanures totaux soit un rendement de détoxification de 35,96%. L'hydrolyse des glycosides cyanogènes, principalement l'amygdaline, suivi de la torréfaction du broyat par la vapeur d'eau a permis de débarrasser 624,02mg/kg des cyanures qui étaient bloqués à l'état de combinaison hétérosidique dans les glycosides cyanogènes.

L'hydrolyse des glycosides cyanogéniques se présente ainsi, comme une alternative pour détoxifier au mieux les extraits de ces amandes amères dans le contexte alimentaire [19]. L'amygdaline, principal glycoside de cette amande, par glycosidase, cède sa liaison osidique lors de l'émulsine [20]. Cette réaction d'hydrolyse biochimique est une hydrolyse enzymatique, utilisant l'enzyme naturelle qui se trouve dans l'amande elle-même (enzyme endogène). Néanmoins elle est aussi réalisable avec une enzyme exogène.

2. Matériel et méthodes

2-1. Matériel

2-1.1 Matériel végétal

Les graines d'hévéa « Hevea brasiliensis » ont été collectés sur les sites du Centre National de Recherches Agronomiques (CNRA) de man, Cote d'Ivoire. Après le séchage solaire et le décorticage des graines, les amandes (Figure a) ont été séché à l'étuve à 105°C, puis broyé (Figure b) pour être conservé dans des bouteilles étanches pour leur utilisation ultérieure.

2-1.2 Matériel animal

Les souris de laboratoire de souche Wistar ont été utilisées pour l'étude de la toxicité aigüe et subaiguë des échantillons d'huiles.

2-2. Méthodes

2-2.1 Elaboration de l'organigramme de détoxification des extraits

L'élaboration du procédé de détoxification des extraites d'amandes d'hévéa a été effectuée en évaluant la teneur de cyanures libres et cyanures totaux des différents échantillons, à l'issus des opérations suivantes : séchage solaire des graines et des amandes à l'étuve, de l'amande, l'optimisation de l'hydrolyse biochimique des glycosides par macération du broyat et la torréfaction du macérat par cuisson à la vapeur. Lors du prétraitement de l'amande (**Figure 1.a**, **1.b** et **1.c**), les différents travaux de détoxification ont été réalisés sur l'amande entière, le broyat d'amande et le broyat torréfié par cuisson à la vapeur d'eau. La composition chimique élémentaire du tourteau détoxifiée, ainsi que sa teneur en protéine a été déterminée au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) associée à analyseur par Energie Dispersive de rayons X (EDX) de type SH 4000 M.

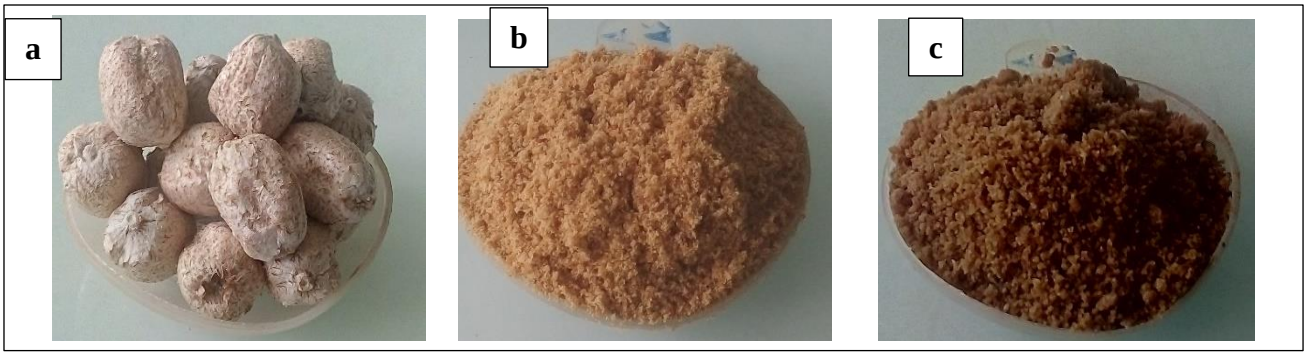


Figure 1 : Image de l'amande (**a**) ; du broyat détoxicifié **(b**) et du tourteau détoxifié (**c**)



Figure 2 : Image des extraits d'huiles ,huile d'hévéa détoxifiée (**e**) et huiles formulées (**f**)

2-2-1-2. Optimisation de l'hydrolyse biochimique des cyanoglycosides

L'optimisation a été faite par macération, en tenant compte, du ratio masse du broyat/ volume d'eau distillée, de la vitesse d'agitation et de la durée de l'agitation. Trois modèles isothermes à températures constantes de (50°C ;70°C et 90°C) ont été élaborés à cet effet, et le modèle Y90 (90°C) a été retenue après une étude comparative en 80 minutes. Lors de cette étude, les échantillons ont été dosés en suivant la méthode de Liebig Denigès, 1971 [21], [22], par une solution de nitrate d'argent (0,02N), en présente de solution d'ammoniac (10%) et une solution de KI (5%) jusqu'à trouble opalescente persistante. A ce niveau l'acide cyanhydrique entrainé a été piégé d'abord par une solution de soude (0,02N). La Teneur de HCN pour 100 g de matière sèche est déterminée par l'expression de l'équation **(1)**

$$\mathbf{T\ [\%] = \frac{V\ X\ 100\ X\ 0{,}0054}{m}} \qquad \textbf{Eqn. (1)}$$

V (volume de nitrate d'argent versé ml)

m (masse pesée de broyat en g)

2-2-1-3. Dosage des cyanures libres

La teneur des cyanures libres des différents échantillons a été déterminée au moyen d'un papier picro-sodé (**Figure 3.g**), préalablement confectionné, qui fournit des solutions colorées de cyanures de sodium (**Figure 3.h**), dosées par spectrophotométrie selon la méthode décrite par Rezaul Haque M et *al* 2002 [23], [24]. Ainsi la teneur en cyanures libres des échantillons a pu être quantifier après dilution (1/10). Le dosage spectrophotométrie a été réalisé à 540nm à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO (V-530).

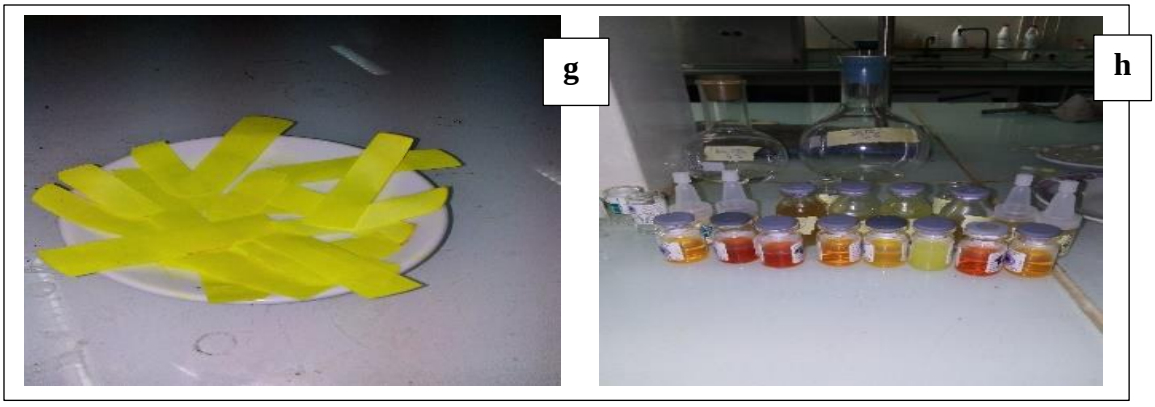


Figure 3 : Image du papier picro-sodé (**g**) et des échantillons (**h**) dosés par colorimétrie

La teneur d'acide cyanhydrique est calculée avec l'expression de l'équation **(2)**

$$HCN\ (mg/Kg) = 420*A*100/pe \qquad \text{Eqn. (2)}$$

A : absorbance à 540nm

Pe : poids de l'essai (g)

Le mécanisme d'obtention des échantillons pour ce dosage colorimétrique prévoit le schéma réactionnel (**schéma 1**) suivant :

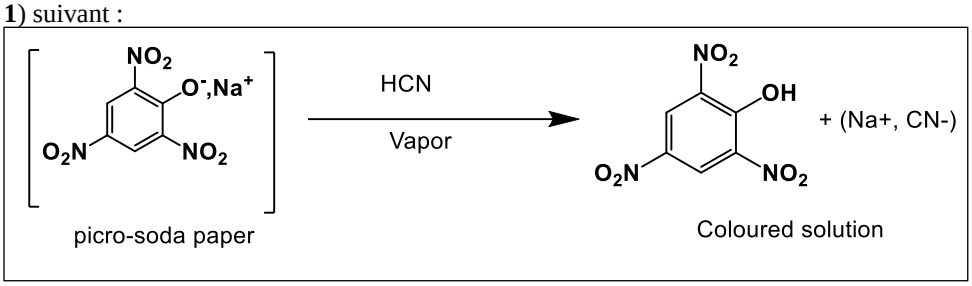


***Schéma 1** : obtention des solutions colorées de cyanure de sodium*

2-2-1-4. Dosage des cyanures totaux

Les cyanures totaux de l'amande d'hévéa ont été déterminés selon celle de la norme NT ISO 2164-1975 relative au dosage des hétérosides cyanogènes dans les légumineuses [25]. Cette étape basée sur l'hydrolyse acide des glycosides cyanogéniques permet de doser tout le cyanure contenu dans l'amande [26]. Le dosage des cyanures totaux, nous a permis d'apprécier chaque étape opératoire, grâce aux rendements d'HCN libéré. La teneur d'acide cyanhydrique par kilogramme d'échantillon (ppm) est calculée avec l'expression de l'équation **(3)** :

$$HCN\ (mg/kg) = 0{,}54\ (V2-V1)\ *500*1000/250M \qquad \text{Eqn. (3)}$$

V1 : volume en ml de thiocyanate d'ammonium versé lors de la prise d'essai

V2 : volume en ml de thiocyanate d'ammonium versé lors de l'essai à blanc

M : masse en gramme de la prise d'essai.

animaux ont été mis à jeun pendant 24 heures avant l'expérimentation. Après la période de jeun, les animaux ont reçu respectivement les différentes solutions à tester. Les rattes des différents lots traités ont reçu les différents extraits à la dose unique de 2000 mg/kg de PC et 5000 mg/kg de PC. Les animaux ont été observés individuellement et régulièrement au cours des premières 24 heures qui ont suivis. Après ces 24 heures, ils ont été suivis quotidiennement sur une période de 14 jours. Les observations ont porté sur la mobilité, la sensibilité au bruit et au pincement, l'alimentation, l'aspect des fessés et la respiration en suivant la méthode Bürger et *al*., 2005 [28].

2-2-2-2. Toxicité subaiguë

Elle a été réalisée conformément à la ligne directrice de l'OCDE 2001, n°407 [27]. Elle a consisté à administrer à des rats, l'extrait quotidiennement par voie gastrique, à des doses croissant avec quatre lots d'animaux, à raison

d'une dose par lot pendant 28 jours. Les doses à administrer pour cette étude sont les doses de 150 mg/kg et 300mg/kg de pc. Ainsi 7 lots de 3 rattes chacun ont été constitués et le lot témoin a reçu que l'eau distillée (1ml/100g). Les autres lots (6) ont reçu par voie orale la solution à tester (**Figure 2.f**). L'administration des produits a été faite quotidiennement et à la même heure sur toute la période d'expérimentation. Les observations ont porté sur l'état général, le comportement, les mouvements respiratoires, la prise de nourriture et l'aspect des fessés. Les animaux ont été pesés tous les deux jours.

- **Evaluation du gain de poids**

Les prises de poids des rats des différents lots ont été faites tous les deux jours pendant toute la durée de l'expérimentation. Les rats ont été mis en jeun à la veille du début et la fin des différentes expérimentations.

- **Collection d'échantillons**

A la fin de l'expérience, les animaux ont été mis à jeun pendant la nuit, pesés (pour calculer les gains de poids corporel), puis ont été anesthésié comme décrit par Badr El Saïd et *al*., 2015 [29]. Les organes à savoir les reins, le foie, le cœur et la rate ont été prélevés et pesés pour déterminer le poids relatif. Le sang a été prélevé par la technique de décapitation dans des tubes secs pour les analyses biochimiques. A cet effet, les métabolites dont l'urée et la créatinine ont été dosé pour évaluer l'intégrité du rein ; les enzymes évalués dont les transaminases hépatiques (ASAT-ALAT) pour évaluer l'intégrité du foie et les phosphates alcalins (PAL) pour évaluer l'intégrité du cœur.

2-2-3. Analyses statistiques

Pour l'optimisation de l'hydrolyse biochimique des glycosides réalisée par β-glycosidase , les resultats ont été soumis à des analyses de variances (ANOVA) réalisés avec le logiciel Stastica 7.0 en vue de comparer les moyennes. En cas de différence significative, le test de Newman-Keuls a permis d'identifier les moyennes responsables de la différence observée au seuil de 5%. Les influences des différents facteurs lors du plan factoriel à deux niveaux ont été hiérarchisées sur la base des p-values($p<0,05$), selon le prince de Pareto. La droite de régression ayant servir à la validation du modèle (essais au centre du domaine expérimental) présentait un coefficient de corrélation ($R=0,9779$) entre les réponses expérimentales et celles prédites. Pour l'analyse statistique des données lors de l'étude de toxicité des extraits d'huiles, elle a été faite avec le logiciel Graph pad Prism version 8.4.3 (686).

3. Résultats et discussion

3-1. Résultats de détoxification des extraits

La cyanogenèse de l'amande entière d'hévéa a permis d'établir l'organigramme de détoxification des extraits (**Figure 7**), qui présent un rendement de détoxification en cyanures de 99,94%, soit une teneur résiduelle de 0,38mg/Kg. L'optimisation de l'hydrolyse biochimique des glycosides, l'amygdaline en occurrence a fourni le modèle Y90 (**Equation 4**), modèle isotherme réalisé à 90°C qui réduire la teneur des cyanures libres de 620,4 à 0,38mg/kg dans les conditions de : (2g/30ml ; 80min et 60tr/min). L'analyse des données par la méthode de Pareto (**Figure 4** et **5**), réalisée à cet effet révélait que, les facteurs durés d'agitation et la masse volumique de l'émulsine sont les facteurs ayant une influence significative au-delà de la température, sur la base des p-values ($P<0,05$). Le facteur A(durée) présentait un poids statistique de 38,37% et le facteur C(masse/volumique) était en tête avec une contribution de 40,32% facteur C. Les travaux récents de Zuzana et *al* 2021 [20], montraient déjà que la beta-glycosidase pouvait être optimisées par activation des enzymes naturelles de l'amande amère.

Le dosage des cyanures totaux et libres lors de cette étude a montré que, l'amande d'hévéa « *Hevea brasiliensis* », le clone PB*260 de la zone ouest de la Cote d'Ivoire (Man), contiendrait une teneur en cyanures totaux pouvant atteindre (2712,3±1,6 mg/kg), et (620,4±2,1mg/kg) pour les cyanures libres, des teneurs qui sont très élevées, dans le contexte alimentaire. Ces données confirment que cette amande, ainsi que ses extraits exposeraient aux risques de toxicité aiguë voir même sévère en cas de consommation [30],[31]. Il paraît nécessaire d'alerter sur ses risques d'intoxication en cas de consommation des extraits d'amande d'hévéa. Cependant le présent procédé permet de produire des extraits dont la teneur en cyanures est inférieure à 0,38mg/kg, fourni ainsi des extraits consommables aux regard des normes du Codex Alimentarius 2019 [32], et selon l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) dans son statut de 2019 [33]. Dans le règlement de cet organisme qui serait appliqué en janvier 2023, pour certains aliments concentrés en glycosides cyanogènes tels que le manioc, le lin et les amandes amères la teneur en cyanures de leur farine devrait être : 50mg/kg pour le manioc cyanogène, 150mg/kg pour le lin et 35mg/kg pour les amandes. Nommions les tests de toxicité des extraits devraient pourvoir confirmer leurs utilisations dans le domaine alimentaire. Cependant la production industrielle des aliments ne devrait pas engager trop d'intrants chimique pour amoindrir les effets secondaires. La voie de la fermentation alcoolique est le plus souvent sollicitée dans la production des aliments [34].

L'analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) associée à analyseur par Energie Dispersive de rayons X (EDX) de type SH 4000 M du tourteaux détoxifié (0,38mg/kg d'HCN) a permis de connaitre l'influence du procédé sur sa teneur en protéine, et sa composition chimique élémentaire (**Figure 6**). Sa teneur en protéine était de 31,563g pour 100g du tourteau, une teneur qui, qualifierait cet extrait dans l'alimentation du bétail à cause du cout de production relativement faible. Les travaux de Gningnini Alain Kone en 2020 [35], sur ce matériel végétal

motivait déjà sa valorisation dans l'alimentation du bétail. Par ailleurs la teneur en acide cyanhydrique des régimes expérimentaux inférieures aux normes en alimentation animale prévues par l'Union Européenne se situé entre 2,6 à 55,4 mg/kg [33]. Dans tous les cas, la teneur irréductible par le présent procédé pourrait servir à combatte d'autre pathologie aux regards des activités biologiques intéressantes de certains glycosides [36].

Beaucoup d'études sur la β-glycosidase de l'amande douce (*amygdalus comminus L.*) sont trop anciennes, il reste donc difficile, voire même impossible la plupart des cas, d'utiliser ces résultats dans un but comparatif [37]. Cependant elles concordent sur le fait que l'émulsine d'amande permet d'hydrolyser ses glycosides [38], afin de libérer l'acide cyanhydrique. Cette hydrolyse biochimique favorise la synergie d'action de tous les enzymes endogènes de l'amande [39] [40], [41].

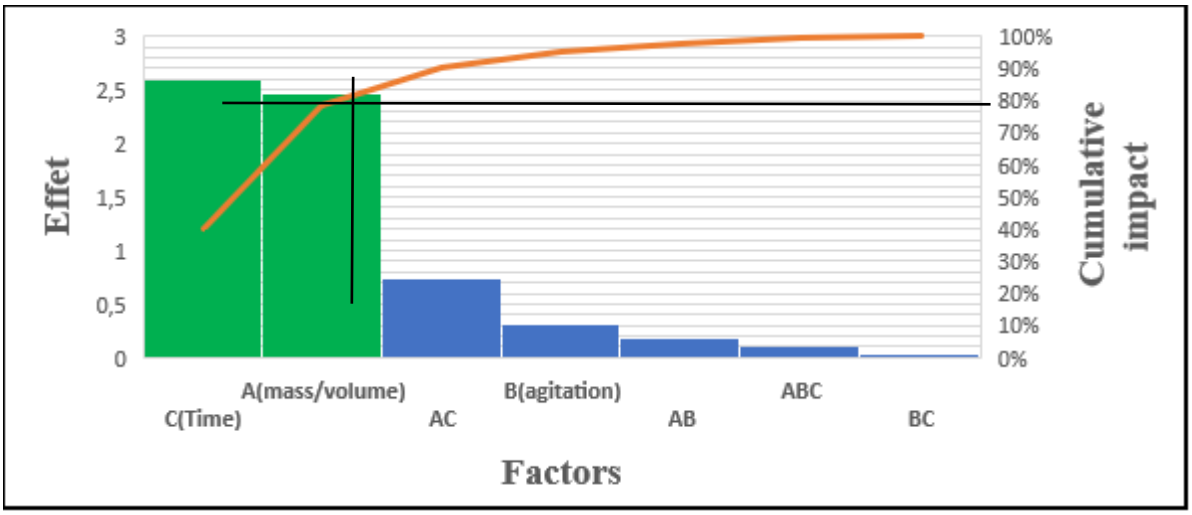


Figure 4 : Digramme de Pareto hiérarchisant les facteurs selon leur effet significatif

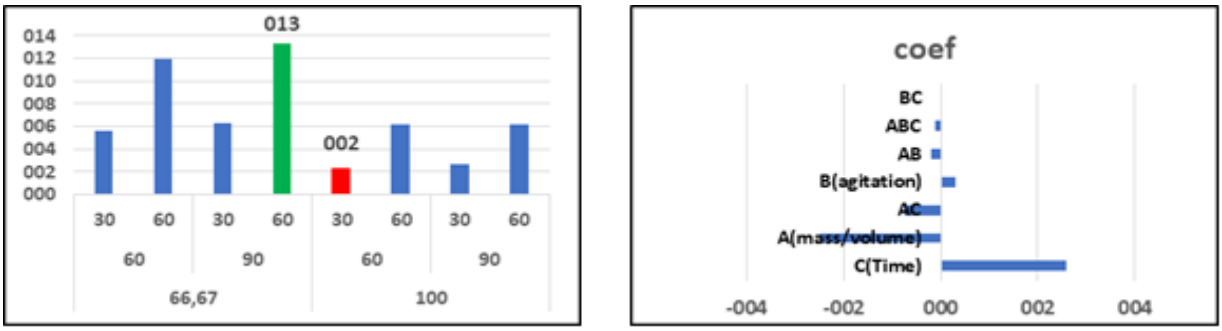


Figure 5 : l'influence des facteurs sur le domaine expérimental du modèle Y90

L'expression mathématique du modèle à l'issue des analyses statistiques des donnée est l'équation **(4)** :

$$Y90 = 6{,}8132875 - 2{,}4734375 * XA + 2{,}5989125 * XC. \qquad \textbf{Eqn. (4)}$$

L'analyse élémentaire de l'amande d'hévéa de la zone de man réalisée par spectroscopie MEB confirme son caractère oléagineux, et protéique, car les données montrent qu'elle est composée (62,97%) de carbone, (31,85%) d'oxygène et (5,05%) d'azote. Ces éléments sont observés à des Energies inferieures à 1Kev grâce à la dispersion d'énergie par les photons X.

L'organigramme de production des extraits détoxifié de la figure 4, s'appuie sur le procédé de fabrication des aliments dérivés du manioc, notamment l'attiéké. Il permettrait à n'importe quel citoyen lambda, de produire ses aliments à base de graines d'hévéa, fourni ainsi une valeur ajoutée à ce sous-produit agricole.

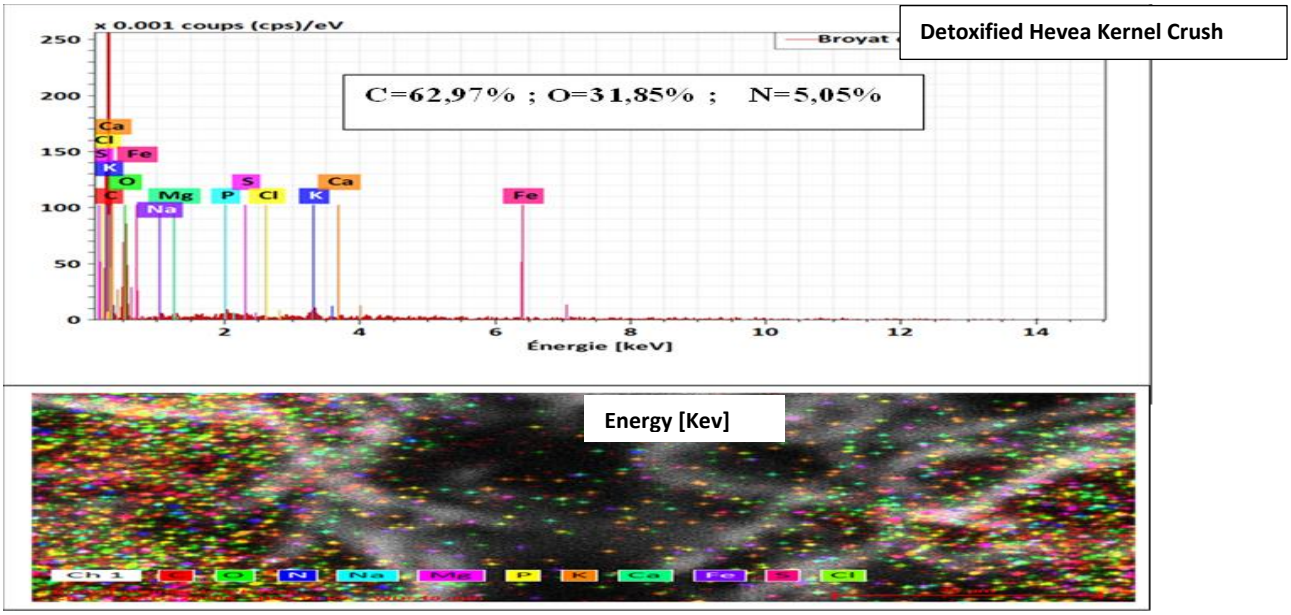


Figure 6 : *Spectre de l'analyse EDX couplé à l'analyseur MEB de type SH 4000 M*

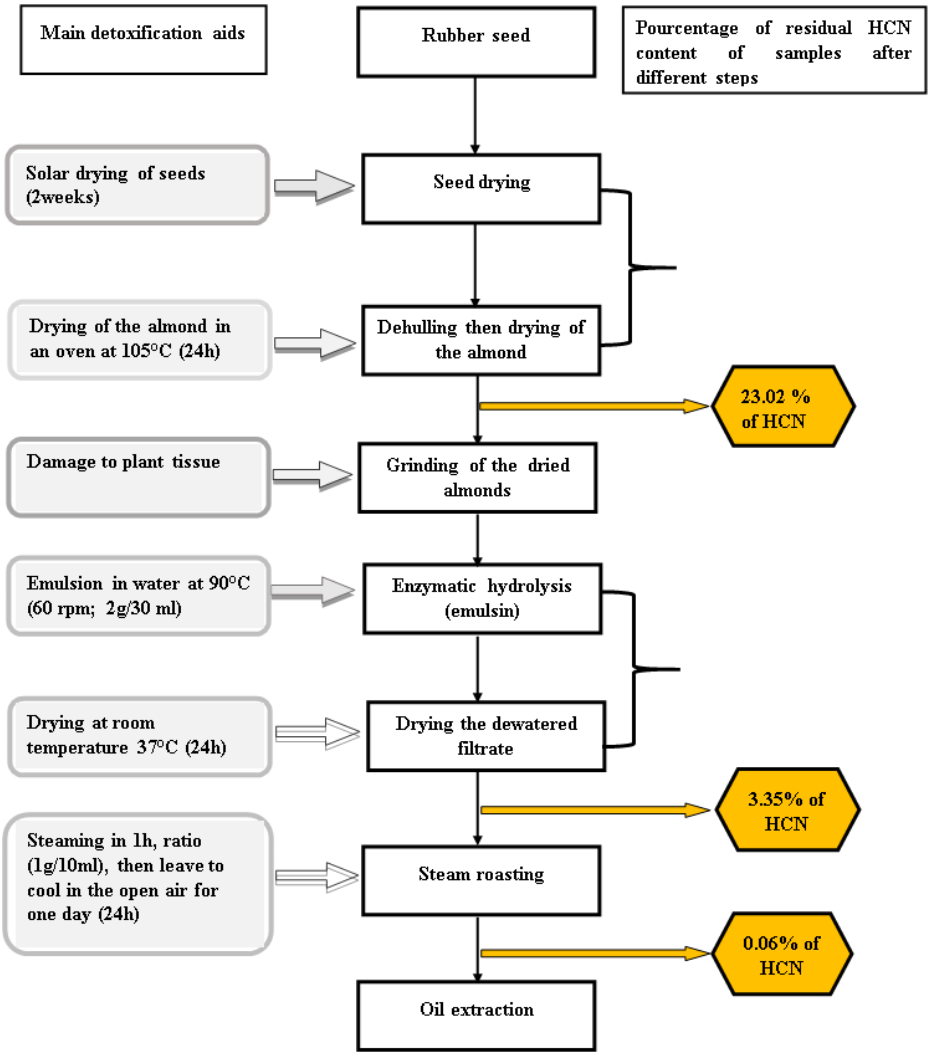


Figure 7 : *Organigramme pour la détoxification des extraits d'amandes amères*

3-2. Résultats de l'étude de la toxicité des extraits d'huiles

L'huile d'hévéa extraite a été combinée à l'huile de palme raffinée afin d'enrichir celui-ci en oméga-3. Les différents échantillons ont été soumis des tests de toxicité à cet effet.

3-2-2-1. Evaluation de la toxicité aiguë de l'huile d'hévéa extraite

Les tests de toxicité aiguë réalisés, conformément au protocole de l'OCDE **423 (OCDE, 2001)** ont permis d'affirmer que les huiles sont non toxiques par voie orale. L'administration unique de l'huile (**Figure 2.e**) aux doses de 2000 et 5000 mg/kg/pc aux rattes a révélé quelques changements de comportement des rattes tels que la diarrhée et les éternuements au niveau du Lot 5000 mg/kg/pc pendant les 4 premières heures d'observation. Les fèces observées sont humides et semblables aux fèces des animaux atteints de diarrhée. Cependant, 24 heures après l'administration de cette dose aux rattes, les fèces solides semblables à celles des rattes témoins. Néanmoins, l'administration unique des différentes doses de l'huile n'ont causé aucun mort chez les rattes pendant les deux semaines d'observation. Le tableau 1 résume les différents paramètres sur lesquelles les observations ont été faites. . L'absence de morts chez les rattes dans le lot de 5000 mg/kg/pc ainsi que l'absence de signe clinique indiquerait que l'huile n'est pas toxique à la forte dose de 5000 mg/kg/pc. Donc, la DL_{50} des huiles serait supérieur à 5000 mg/kg **(OCDE, 2001).** Il en résulte que l'huile HHT appartient à la catégorie 5 et serait considéré comme une substance non toxique par voie orale, selon le Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques **(OCDE, 2001).**

Au niveau du gain de poids des animaux après l'administration unique des solutions, il a été observé un faible gain de poids des animaux traités avec les différentes doses de l'huile par rapport aux rattes témoins. En outre, il a été observé des variations non significatives ($p>0.05$) entre les gains de poids des rats traités avec les différentes huiles HHD et les rats témoins. Chez les rattes témoins, les gains de poids sont passés de 4,02±0.43 et 25,43±2.5 grammes respectivement le deuxième jour et le 14ième jour de l'expérimentation. En outre, les gains de poids des rats qui ont reçu les différentes doses de l'huile sont passé de 2,73±0.57 à 20,86±2.02 grammes pour les rats qui ont reçu l'huile HHD à la dose 2000mg/kg/pc, de 0,95±0,2 à 18,42±1,5 grammes pour les rats qui ont reçu l'huile HHD à la dose de 5000mg/kg/pc. Le suivi de l'évolution pondérale au cours de la période des 14 jours d'observation, a permis de constater que l'administration de l'huile aux doses de 2000 et 5000 mg /kg/pc n'a influencé le gain de poids des rattes traitées durant les premiers jours après l'administration des différentes solutions effectivement, Koné et al. (2016 ; 2019) ont montré que les tourteaux détoxifiés d'hévéa incorporés dans l'alimentation des porcs n'ont pas été toxiques pour les cochettes, les porcelets et les pintades [42][43]. Ces résultats montrent que les amandes d'hévéa détoxifiés sont non toxiques pour les mammifères, ainsi que pour les pintades et d'autres volailles.

.

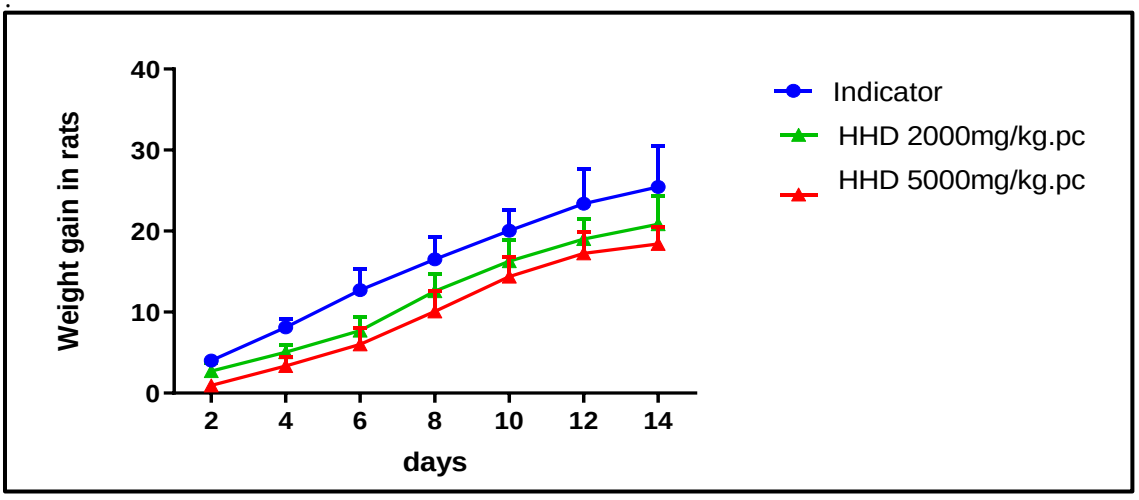


***Figure 8** : variation de poids des animaux au cours du traitement*

Tableau 1 : paramètre observés lors du traitement

	Treatment		
Parameters	**Control Lots**	**Lots 2000**	**Lots 5000**
Excitation	**N**	**N**	**N**
Stool condition (diarrhea)	**N**	**N**	**P**
Breathing disorder	**N**	**N**	**N**
Refusal of food	**N**	**N**	**N**
Number of deaths	**0**	**0**	**0**
Oral or nasal bleeding	**A**	**A**	**A**
Trembling	**N**	**N**	**N**
Coma	**A**	**A**	**A**
Sleepiness	**N**	**N**	**N**
Sneezing	**N**	**N**	**P**

3-2-2. Evaluation de la toxicité subaiguë des huiles formulées

Les résultats de la toxicité subaiguë des huiles sont repartis comme suit : le **c**omportement des animaux, l'évolution du poids corporel des animaux et l'analyse des constantes biochimiques du sang des animaux sacrifiés**.** Durant toute la période du traitement, aucune mortalité n'a été enregistrée ni dans le lot des témoins ni dans les lots des rats traités.

❖ **Evaluation de l'administration chronique des huiles sur le poids des animaux**

Les résultats de l'évolution pondérale des animaux des groupes traités sont présentés dans la **Figure 9**. L'analyse statistique n'a montré aucune différence significative ($p>0.5$) des taux de variation de la masse corporelle entre lot témoin et les lots traités au niveau des rattes, quel que soit la dose administrée. A l'issue du 28ème jour de l'expérimentation, le taux de variation de la masse corporelle chez les animaux était respectivement de 19.89±3.02g pour le lot témoin, 21.65 ±1.6 g pour le lot de HPR1, 20.71±1.05 g pour le lot HPR2, 15.96±1.79 g pour le lot HPCHD1, 16.98±1.08 g pour le lot HPCHD2, 15.25±1.71 g pour le lot HHD1, 19.67±3.09 g pour le lot HHD2. L'observation du gain pondéral chez les animaux traités par l'huile aux différentes doses indique que l'extrait. Ces résultats montrent que l'administration quotidienne de l'extrait pendant les 28 jours n'a pas affecté l'évolution de la masse corporelle des animaux et donc n'a pas perturbé la prise de poids des animaux. Cette absence de perturbation de la prise de poids des rats au cours du traitement reflète du bon fonctionnement de l'organisme [44].

❖ **Evaluation de l'administration chronique des huiles sur le poids relatif des organes**

L'évaluation du poids relatif des organes les plus ciblés par les produits dans le cas d'une toxicité tels que le foie, les reins, le cœur et la rate n'a révélé aucune différence significative ($p>0.05$) poids relatif entre le groupe témoin et les groupes traités par les différentes huiles. Les poids relatifs des organes des animaux témoins étaient de 0.36±0.00 pour le cœur, 0.69±0.04 pour les reins, 3.97±0.29 pour le foie et 0.306 ±0.02 pour la rate. Les poids relatifs des organes des rattes traitées étaient compris entre 0.35 ±0.00 à 0.4±0.19 (Cœur), 0 .61±0.03 à 0.704 ±0.03 (reins), et 3.7±0.33 à 4,07 ±0.19 (foie), et 0.39 ±0.01 à 0,52 ±0.05 (rate). L'absence de variation significative de poids relatif des organes des animaux traités par rapport à ceux des animaux témoins indique l'huile n'a pas affecté la masse relative des organes des rats. En effet, après l'exposition à une substance toxique, les altérations de la masse relative de ces organes reflètent la toxicité d'une substance [45].

Influences des huiles sur les paramètres biochimiques

Les analyses des paramètres biochimiques ne révèlent aucune différence significative entre les paramètres des rats du lot témoin et ceux des rats des différents lots de traitement tableau 2. Chez les rats témoins, les valeurs des paramètres à la fin de l'expérimentation ont été 0.306±0.01 g/L (urée), 4.666±0.33 mg/L (créatinine), 240±14.17 UI/L (ASAT), 63.666±7.75 UI/L (ALAT) et 134.33±50.4 UI/L (PAL). Les différentes valeurs d'urée,

créatinine, ASAT, ALAT et PAL des rats traités se situent respectivement dans les fourchettes de 0.33 ±0.04 à 0.46±0.07 g/L, 4.66 ±0.33 à 5.33±0.33 mg/L, 205.33 ±9.27 à 261.33 ±12.8 UI/L, 33±6.24 à 40±12.12 UI/L et 1003±16,86 à 1053±33,19 UI/L. Les différents traitements n'ont pas provoqué de variation significative (p>0.05) du taux d'urée et de créatinine par rapport aux rats témoins au cours de l'expérimentation. En effet, les transaminases sont présentes dans le foie, mais aussi dans le pancréas, et d'autres tissus. Elles sont synthétisées au niveau du cytoplasme des cellules de ces organes et déchargées dans la circulation, lorsque ces cellules sont endommagées [46]. Ces enzymes sont de ce fait, des importants indicateurs très sensibles de l'hépatotoxicité. Une diminution ou une libération excessive des taux d'ASAT et d'ALAT chez les rats signalait une possible pathologie hépatique [46]. Ces huiles ne contiennent pas de substances toxiques qui contribueraient à bouleverser l'intégrité tissulaire hépatique. Le PAL est une enzyme présente dans divers tissus, avec des concentrations plus élevées dans le foie [47]. Le taux de PAL élevé indiquerait une obstruction des canaux biliaires, des cirrhoses biliaires primitives ; des désorganisations de l'architecture hépatique [48]. La concentration de PAL observé chez les rats traités montre que l'extrait n'a pas affecté ces cellules. Au niveau des enzymes rénales, l'huile n'a induit aucune variation significative des concentrations d'urée et de créatinine des lots traités par rapport aux témoins. En effet l'urée et la créatinine sont les déchets métaboliques rejetés par les reins [47]. Tout phénomène ou substance capable de modifier ses fonctions, conduit à la modification des concentrations plasmatiques de l'urée et la créatinine [49]. Les résultats montrent que la plante n'aurait aucun effet sur les métabolismes de l'urée et de la créatinine. Par conséquent les huiles ne constitueraient pas un danger pour la fonction rénale et hépatique ne possèderait pas une quelconque toxine tel que l'acide cyanhydrique. En effet, selon les travaux de Nathalie Allibe et al 2016, une teneur en cyanures libres 317 µg/L dans le sang cardiaque suffirait pour entrainer la mort de l'individu et que cette mort surviendrait pour un taux de 1100 µg/L de cyanures libre dans le sang périphérique [40].
Cette huile d'hévéa n'a été pour l'instant à notre connaissance l'objet de d'étude de toxicité à des fins alimentaire. Cependant, certains travaux réalisés dans ce domaine quand bien même qu'ils ne sont pas trop récents à titre comparatif, justifient le fait que, les huiles testées ne sont pas toxiques pour être consommer sur la base des indices de toxicités qui découlent de ces travaux de recherches de : Debora et *al* 2013 ; Sacher et *al* 1991 ; James et *al* 2006 ; Abdel Fattach et *al* 2020 [47],[48],[50], [51].

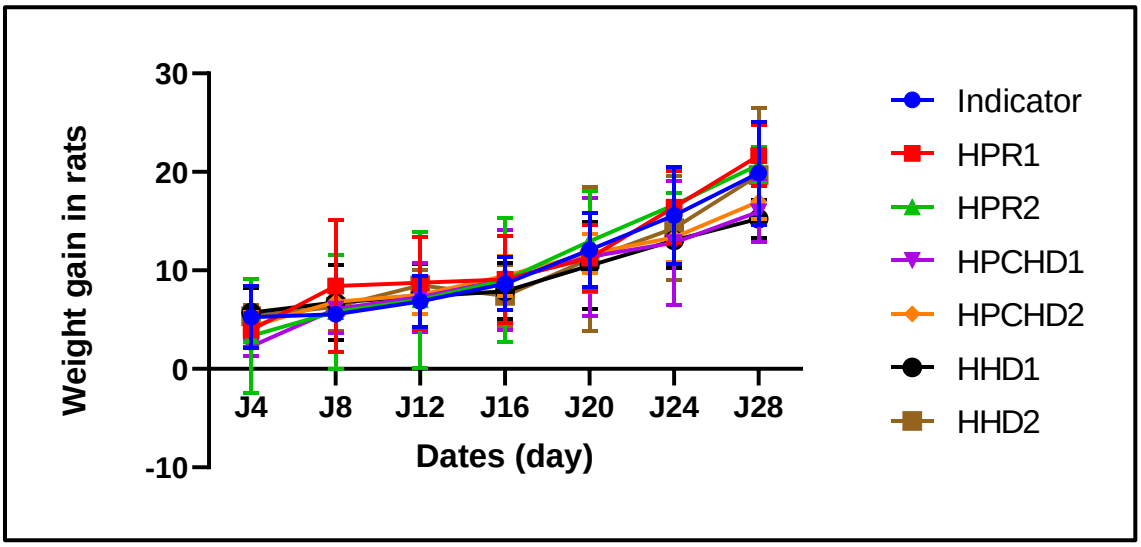


***Figure 9** : variation de poids des animaux au cours du traitement*

Tableau 2 : Poids relatif des organes (%)

	INDICATOR	HPR1	HPR2	HPCHD1	HPCHD2	HHD1	HHD2
HEART	0.36±0.00	0.40±0.01	0.37±0.01	0.35 ±0.00	0.38 ±0.03	0.4±0.19	0.39±0.02
RENAL	0.69±0.04	0.67±0.01	0.66±0.03	0.704 ±0.03	0.61±0.03	0.69±0.04	0.70 ±0.02
FOIE	3.97±0.29	3.85±0.26	4.07 ±0.19	3.750±0.12	3.7±0.33	3.67 ±0.38	3.93 ±0.17
RATE	0.306 ±0.02	0.48±0.04	0.39 ±0.03	0.52 ±0.05	0.41 ±0.16	0.48 ±0.03	0.39 ±0.01

Tableau 3 : Paramètres biochimiques évalués

	INDICATOR	HPR1	HPR2	HPCHD1	HPCHD2	HHD1	HHD2
UREA(g/L)	0.306±0.01	0.413±0.05	0.46±0.07	0.37 ±0.04	0.34 ±0.04	0.33±0.04	0.37±0.45
CREA(mg/L)	4.666±0.33	5.33±0.33	5.33±0.33	5.33±0.33	5 ±0	4.66±0.33	5±0
ASAT(UI/L)	240±14.17	213.66±30.12	211±12.16	261.33±12.86	205.33±9.27	265.66±46.67	207.33±11.46
ALAT(UI/L)	63.666±7.75	40±12.12	37±4.07	39.66 ±4.05	36±3.51	35.33±10	33±624
ALP(UI/L)	134.33±504	131±60.06	129.66±41.79	133±38.19	133±38.99	132 ±32.5	133 ±16.86

Conclusion

La détoxification des extraits d'amande amère à des fins alimentaires est possible. Elle peut se dérouler en suivants les étapes opératoires sus-évoquées qui tiennent compte des facteurs tels que : la température, la granulométrie du broyat, le ratio masse broyat/ volume d'eau. Car l'acide cyanhydrique qui se trouve bloqué à l'état de combinaison est libéré dans ces conditions qui optimise l'hydrolyse des cyanoglycosides. Dans le contexte du développement minier en Afrique, le présent procédé est utile à la production locale du cyanure de sodium (ou de potassium). Ce procédé de détoxification a permis de réduire la teneur résiduelle d'HCN du broyat jusqu'à une teneur 0,38mg/kg. Il prévoit également une production de 271240 kg de cyanure par an en cote d'ivoire. Aussi l'étude de la toxicité de l'huile d'hévéa qui découle du présent procédé de détoxification, révèle que cette huile peut être utilisée dans les domaines du cosmétique et de l'alimentation, ce qui permet de fournit une haute valeur ajoutée aux graines d'hévéa (déchets agricoles), dégradent l'environnement, lorsqu'elles ne sont pas retirées de nos plantations.

En perspective, la détermination des caractéristiques nutritionnelles et thérapeutiques de cette huile sont prévues, pour évaluer l'apport énergétique de cette matière grasse, ainsi ses effets sur les maladies métaboliques les plus fréquentes en Afrique sub-saharienne, notamment le diabète et l'hypertension.

Conflit d'intérêts

Les auteurs déclarent ne pas avoir de conflit d'intérêt en relation avec cet article

Références bibliographiques

[1] Kouakou N'G.D.V., Angbo-Kouakou C.E.M., Koné G.A., Kouame K.B., Yéboué F. de P., Kouba M. (2018). Enhancement of rubber kernel and cashew nut cakes in the diet of postweaning and growing pigs. *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop*, 71 (1-2) : 81-85, doi: 10.19182/remvt.31256

[2] Eka H.D., Tajul Aris Y., Wan Nadiah W.A. (2010). Potential use of Malaysian rubber (Hevea brasiliensis) seed as food, feed and biofuel. *Int. Food Res. J.*, 17 : 527-534.

[3] M. Bisson, J. Bureau, S. Deny, J. P. Lefevre, K. Tack. 2011. Cyanures et Dérivés. INERIS - Fiches de données toxicologiques et environnementales des substance chimiques p 17-40.

[4] P. Campo, D. Jargot, B. La Rocca, J. Passeron, F. Pillière et S. Robert. 2018. Cyanure d'hydrogène et solution aqueuses. Edition février 2018, P1-9. [Online] Available : http:// WWW.inrs.fr/Fichetox

[5] Ébauche d'évaluation préalable, Cyanures 2018. Environnement et Changement climatique Canada, *santé Canada Février 2018*, p2-83.

[6] Okoma Muriel, Kouadio Eugène, Ban Koffi Louis, Amoakon Evelyne. 2018. Les graines d'hévéa, un sous-produit à valoriser en Côte d'Ivoire. Le CNRA en 2018, p14-15.

[7] Kouakou N'G. D V, Coulibaly. S B M, Angbo-Kouakou. C E M, Ahongo. Y D, Assidjo. N E, Kouba M. 2019. Rabbit meat (Oryctolagus cuniculus L.) enriched in omega 3 with a feed containing euphorbia (Euphorbia heterophylla L.). *Rev. Elev. Med. Vet*. Pays Trop., **72** (3) : 107-113. Doi : 10.19182/remvt.31779.

[8] Ariadna Gomez-Vilarrubla, Berta Mas-Parés, Marta Díaz, Sílvia Xargay-Torrent, Gemma Carreras-Badosa, Mariona Jové, Meritxell Martin-Gari, Alexandra Bonmatí-Santané, Francis de Zegher, Lourdes Ibañez, Abel Lopez-Bermejób, Judith Bassols. 2021. Fatty acids in the placenta of appropiate- versus small-for-gestational-ageinfants at term birth. *Journal homepage : http://www.elsevier.com/locate/placenta. Placenta* **109** *(2021) 4–10.*

[9] Nisha S. Wadhwani, Kamini D. Dangat, Asmita A. Jashi, Sadhana R. Joshi. 2013. Maternal micronutrients and omega 3 fatty acids affect placental fatty acid desaturases and transport proteins in wistar rats. Prostaglandins, leukotrienes and Essential Fatty acids 88 (2013) 235-242.

[10] Friedman, M. (2006). Potato Glycoalkaloids and Metabolites: Roles in the Plant and in the Diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(23), 8655–8681.https://doi.org/10.1021/jf061471

[11] Yulvianti. M, Zidorn. C. 2021. Chemical Diversity of Plant Cyanogenic Glycosides : An Overview of Reported *Natural Products. Molecules 2021*, 26, **719**. https://doi.org/10.3390/ molecules26030719

[12] Atchibri. L O, Atcho. O, Kouakou. B, Keli. J. 2008. La graine d'hévéa appauvrie en acide cyanhydrique par la méthode de triple séchage offre un tourteau propre à la consommation de la poule pondeuse. Revue Africaine de santé et de productions Animales, 6 (3-4), 195-198.

[13] Berriozabalgoitia. A, Ruiz de Gordoa. J C, Amores. G, & Virto. M. 2022. Dietary fatty acid metabolism: New insights inPotential hazards of feeding albino rats on diet containing repeatedly boiled cooking oil: Clinicopathological and

Toxicological studiesto the similarities of lipid metabolism in humans and hamsters. *Food Chemistry : Molecular Sciences*, **4**, 100060. https://doi.org/10.1016/j.fochms.2021.100060.
[14] CEAEQ. 2016. Détermination des cyanures : Méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique – distillation manuelle. *https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300CN12*.pdf
[15] K. Oudjehani, G J. Zagury, L. Deschênes. 2002. Natural attenuation potential of cyanide via microbial activityin mine tailings. *Original paper*, *Appl Mirobiol Biotechnol* (2002) **58** :409–415. DOI 10.1007/s00253-001-0887-2.
[16] N'zué. B, Zouhouri. P G, & Sangaré. A. 2004. Performances Agronomiques De Quelques Varietes De Manioc (Manihot esculenta Crantz) dans trois zones Agro climatiques De La Cote D'ivoire. *Agronomie Africaine*, **16**(2), 1–7.
[17] Augustin Koffi YAO, Djary Michel KOFFI, Sika Hortense BLEI, Zaouli Bi IRIÉ et Sébastien Lamine NIAMKE. 2015. Propriétés biochimiques et organoleptiques de trois mets traditionnels Ivoiriens (*attiéké, placali, attoukpou*) à base de granulés de manioc natifs. *J. Biol. Chem. Sci*. **9**(3) : 1341-1353. Available online at http://ajol.info/index.php/ijbcs.
[18] Yéboué. K H, Amoikon. K E, Kouamé. K G, & Kati-Coulibaly S. 2017. 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. *Journal of Applied Biosciences*, **113**(1), 11184. https://doi.org/10.4314/jab.v113i1.7
[19] Trincone A. 2015. Uncommon Glycosidases for the Enzymatic Preparation of Glycosides. Biomolecules, 5(4), 2160–2183. https://doi.org/10.3390/biom5042160.
[20] Zuzana Mészáros, Pavlína Nekvasilová, Pavla Bojarová, Vladimír Kren, Kristýna Slámová. 2021. Reprint of : Advanced glycosidases as ingenious biosynthetic instruments. *Biotechnology Advances*
51 (2021) 107820. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107733.
[21] Liebig-Denigès. 1948. Recherche et détermination de la teneur en acide cyanhydrique dans les amandes amères. *Journal Officiel* paru 27février et 5-6 avril 1948. *Brunel, Traité pratique de Chimie Végétale*, Tome **5**, p540-543.
[22] Leibig-Deniges. 1971. Dosage de l'acide cyanhydrique. Meled. Landbouw Hogeschool: Wageningen **71**, 13p.
[23] M. Rezaul Haque, J. Howard Bradbury. 2002. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods. Food chemistry 77 (2002) 104-114.
[24] M. Rezaul Haque, J. Howard Bradbury 2004. Preparation of linamarin from cassava leaves for use in a cassava cyanide it. Food chemistry **85** (2004) 27-29. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.06.001.
[25] Norme internationale ISO 2164. Pulses-Determination of glycosidic hydrocyanic acid. Première édition-1975-09-15.
[26] Puskarczyk. E. 2006. Aspects toxicocinétiques, toxicodynamiques et thérapeutiques actuels de l'intoxication aiguë à l'ion cyanure [PhD Thesis]. UHP-Université Henri Poincaré.
[27] OCDE, 2001. Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques n°407 et 423 : Toxicité orale aiguë-méthode par classe de toxicité aigüe ; 14 p.
[28] Bürger. C, Fischer. D R, Cordenunzzi. D A, Batschauer de Borba. A P, Filho. V C, & Soares dos Santos. A R. 2005. Acute and subacute toxicity of the hydroalcoholic extract from Wedelia paludosa (Acmelabrasilinsis) (Asteraceae) in mice. *Journl of Pharmaceutical Sciences*, **8**(2): 370-373.
[29] Badr El Said El-bialy, Nahed Thabet Saleh, Reham Mohamed Abou-Elkhair. 2015.Potential hazards of feeding albino rats on diet containing repeatedly boiled cooking oil: Clinicopathological and Toxicological studies. International Journal of Advanced Research (2015), Volume 3, Issue 3, 134-147.
[30] Frédéric Lappostolle, Yves Lambert. 2020. Intoxication par les fumées d'incendie. *Medecine de catastrophe-Urgences collectives (2020)* ;**4**(2):133-137.
[31] Juliette Bloch. 2018. Amandes amères de noyaux d'abricots : à consommer avec beaucoup de modération. *Vigil 'Anses*, Anses, 2018, pp.4-5. Anses-01828406.
[32] Organisation Mondiale de la Santé. 2013. *CODEX ALIMENTARUIS 2013 sur la fabrication des aliments cyanogènes.pdf*.
[33] EFSA (European Food Safety Authority), 2018. Report for 2016 on the results from the monitoring of veterinary medicinal product residues and other substances in live animals and animal products. EFSA supporting publication 2018 : EN-1358. 75 pp. doi : 10.2903/sp.efsa. 2018.EN-1358.
[34] Amani. G, Nindjin. C, N'zué. B, Tschannen. A, & Aka. D. 2007. Potentialités à la transformation du manioc (Manihot esculenta crantz) en Afrique de l'Ouest. Actes du 1er Atelier International, p358.
[35] Gningnini Alain Kone. 2019. Effet de l'incorporation de tourteaux de graines d'hévéa (Hevea brasiliensis) ou de tourteaux d'anacarde (Anacardium occidentale) sur les performances de pintades (Numidameleagris) en Côte d'Ivoire. Science des productions animales. *Agrocampus Ouest,Français*. NNT : 2019NSARC143. Tel-02787338.
[36] Yuan Si, Xiao-Song Sha, Lei-Ling Shi, Hong-Yan Wei, Yue-Xian Jin, Guo-Xu Ma, Jing Zhang .2022. Review on Pregnane Glycosides and Their Biological Activities. *Phytochemistry Letters* 47 (2022) 1–17. https://doi.org/10.1016/j.phytol.2021.10.007.
[37] Cacho. J. 2012. Nouvelles acquisitions sur l'hydrolyse des composés glycosidiques dans le vin. Aromes Du Vin Aromas Del Vino,15. Universidad Zaragoza, pedro cerbuna 12, 5009 ZARAGOZA, Espagne. E-mail: jcacho@unizar.es.
[38] Silitonga. A S, Masjuki. H H, Ong. H C, Yusaf. T, Kusumo. F, & Mahlia. T M I. 2016. Synthesis and optimization of Hevea brasiliensis and Ricinus communis as feedstock for biodiesel production : A comparative study. *Industrial Crops and Products*, **85,** 274–286. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.017.
[39] Antonio Morata, Carmen González, Wendu Tesfaye, Iris Loira and Jose A. Suárez-Lepe. 2019. Maceration and Fermentation : New Technologies to Increase Extraction. DOI : https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814399-5.00003-7.
[40] Nathalie. A, Hélène. E, Florian. G, François. P, Amandine. F, Anne. B, Françoise. S, Virginie. S. 2016. Cyanides concentrations in post-morten samples : difficulties of interpretation. *Toxicologie analytique & clinique (2016)* **28**, 164-169. https://dx. doi.org/10.1016/j.toxac. 2016.03.001.
[41] Sirwal. I A, Banday. K A, Reshi. A R, Bhat. M A, Wani. M M. 2004. Estimation of Glomerular Filteration Rate (GFR). JK Science. (2004); **6**: 121–1.

[42] Gningnini Alain Kone.2019. Effet de l'incorporation de tourteaux de graines d'hévéa (Hevea brasiliensis) ou de tourteaux d'anacarde (Anacardium occidentale) sur les performances de pintades (Numida meleagris) en Côte d'Ivoire. Science des productions animales. Agrocampus Ouest. Français. ⟨NNT : 2019NSARC143⟩. ⟨tel-02787338⟩
[43] Koné. G. Alain, Kouakou. N'. G. D. Vincent, Angbo-kouakou. C. E. Monique, Kouamé. K. Bertin, Yeboue. F. de Paul, Kouba.M. 2016. Etude Préliminaire De La Valorisation Des Tourteaux D'hévéa, D'anacarde Et De Pourghère Chez Les Porcs Durant La Gestation Et La Lactation. European Scientific Journal, Vol 12, p1-12. doi: 10.19044/esj.2016.v12n30p11 URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2016.v12n30p11
[44] Combes S., Auvergne A., Darche B. & Lebas F. 2001. Evolution avec l'âge de la résistance mécanique des os chez le lapin. 9èmes journées de la Recherche Cunicole, Paris Nov.,15-18.
[45]Raza M., Al-Shabanah O.A., El-Hadiyah T.M. & Al-Majed A.A. 2002. Effect of prolonged vigabatrin treatment on hematological and biochemical parameters in plasma, liver and kidney of Swiss albino mice. *Scientia Pharmaceutica*, **70**: 135–145.
[46] Peirs C. 2005. Contribution à l'étude phytochimique de Galega officinalis L. (Fabaceae). Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de Pharmacognosie de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. 230p.
[47] Débora. L R P, Maria. S S C, Sonia. M F F, Marilene. O R B, & Antonio. C R B. 2013. Acute and sub-chronic pre-clinical toxicological study of Averrhoa carambola L. (Oxalidaceae). African Journal of Biotechnology, 12(40) : 5917-5925.
[48] Sacher. R A, & McPherson R.A. 1991. Widmann's Clinical Interpretation of Laboratory Test. *Pennsylvania, USA*, pp. 416–443. [49] Pocock G. & Richards C.D. 2006. Human Physiology. *The basis of Medicine* 225-246.
[50] James S. & Mitchel G. 2006. Physiology and disorder of water electrolytes and acid base metabolism. In Carl A. B., Edward R, David E. editors. Tietz Textbook of *clinical chemistry and molecular diagnostics*, 4th edition. NewDelhi, Elsevier Inc: pp 1747-1776.
[51] Mohamed Saleh AbdelFattah, Sherif EA Badr, Eid M Khalil1 and Ahmed Salah El said. 2020. Feed efficiency, some blood parameters and In- vitro chemoprevention of prickly pear (Opuntia ficus indica L.) seeds oil growing in Egypt. *Biological Sciences and Pharmaceutical Research* Vol.**8**(1). https://doi.org/10.15739/ibspr.20.002i

Caractérisation des propriétés physico-chimiques, fonctionnelles, des minéraux des farines FN, FW, FK de néré (*Parkia biglobosa*) provenant de Korhogo en Côte d'Ivoire

Niamke Arthur Michel[1]*, Diarrassouba Gnoh Minata[1], Djaman Allico Joseph[2]

[1]*Université Péléforo GON COULIBALY, UFR des Sciences Biologiques, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
[2]*Université Felix Houphouët BOIGNY, UFR Biosciences, 22 BP 582 Abidjan, Côte d'Ivoire*
E-mail de l'auteur correspondant : *michel68niamke@gmail.com*

Résumé : Le fruit de néré est connu dans le nord de la Côte d'Ivoire pour le soumbara qui est consommé. Malheureusement, la valeur nutritive de sa pulpe est méconnue et elle est jetée au profit de la graine. Cette étude contribue à la valorisation des fruits de néré. Après le décorticage des fruits, la pulpe est séchée au soleil, pilée, tamisée pour donner trois farines selon la provenance (FN, FW, FK). Les méthodes AOAC, 1990 [1], de Wolf, 1968 [2], de FAO, 2002 [3], de Meda *et al*., 2005 [4] ont permis d'obtenir respectivement selon la provenance une humidité de 5,4 à 7,6%, des oxalates (7,42 à 10,81mg/100g) en faibles quantités une teneur moyenne en fibres de 15,27%, une teneur élevée en glucides totaux (81,05 à 84%), une valeur énergétique élevée (360,4 à 369,13 Kcal/100g), des flavonoïdes (91,07 à 127,75mg/100g). Cette étude a montré une capacité d'absorption d'eau de 199,54 à 207,55%, une capacité d'absorption d'huile de 105,46 à 109,35%. L'étude des minéraux a montré la présence de potassium (0,01 à 0,054ppm), de calcium (0,094 à 0,131ppm), de fer (0,025 ppm). La consommation des farines est donc bénéfique pour les populations locales et elles peuvent être utilisées par les industries alimentaires.
Mots-clés : *Parkia biglobosa*, Propriétés physicochimiques, fonctionnelles

Characterization of the physico-chemical, functional and mineral properties of néré (*Parkia biglobosa*) FN, FW and FK flours from Korhogo in Côte d'Ivoire

Abstract: The fruit of the néré tree is known in the north of Côte d'Ivoire for the soumbara that is consumed. Unfortunately, the nutritional value of its pulp is not well known and it is discarded in favour of the seed. This study contributes to the valorisation of the néré fruit. After hulling the fruit, the pulp is sun-dried, crushed and sieved to give three flours depending on the source (FN, FW, FK). The methods of AOAC, 1990 [1], Wolf, 1968 [2], FAO, 2002 [3], Meda *et al*, 2005 [4], respectively, yielded a moisture content of 5.4 to 7.6%, oxalates (7.42 to 10.81mg/100g) in small quantities, an average fibre content of 15.27%, a high total carbohydrate content (81.05 to 84%), a high energy value (360.4 to 369.13 Kcal/100g) and flavonoids (91.07 to 127.75mg/100g),. This study showed a water absorption capacity of 199.54 to 207.55%, an oil absorption capacity of 105.46 to 109.35%. The study of minerals showed the presence of potassium (0.01 to 0.054ppm), calcium (0.094 to 0.131ppm), iron (0.025 ppm). The consumption of the flours is therefore beneficial for the local populations and they can be used by the food industries.
Keywords: Parkia biglobosa, Physicochemical properties, functional

1. Introduction

Les êtres humains dépendent fortement des ressources naturelles pour leur survie. Les fruits sauvages jouent un rôle important dans l'alimentation des populations surtout des populations rurales. Ces fruits sauvages issus des plantes tels que le néré, le baobab, le karité, le tamarinier etc. constituent une des principales sources de revenu monétaire et contribuent à améliorer la qualité de la ration alimentaire à travers l'apport en nutriments **[1]**. *Parkia biglobosa,* communément appelé néré, est une espèce ligneuse alimentaire des parcs arborés à utilisation multiple appartenant au genre *Parkia* et à la famille des légumineuses dont l'importance est bien reconnue tant au niveau régional qu'international **[2]**. Les fruits de *P. biglobosa*, en forme de gousses sont consommés non seulement pour leur pulpe farineuse et sucrée mais aussi et surtout pour leurs graines utilisées dans la préparation de condiments fermentés en Afrique de l'Ouest.

En raison de son importance alimentaire et de ses nombreux usages en pharmacopée traditionnelle africaine, le néré est un arbre parmi les plus respectés dans le système de production agricole dans de nombreux pays d'Afrique. Il est conservé et protégé dans des parcs arborés en association avec d'autres arbres utiles **[3]**. En Côte d'Ivoire, le néré se développe dans les savanes du Nord **[4]**.

Le néré est très connu pour ses nombreuses propriétés anti-blennorragiques, antinévralgiques, diurétiques, fébrifuges, toniques, antiseptiques et vermifuges. Ses graines riches en matières grasses

servent à fabriquer un fromage végétal pour assaisonner les sauces (*Soumbara*), ou comme succédané du café"**[4].** Les écorces et les racines de cette plante sont prescrites pour soigner la stérilité, les maladies vénériennes, la bronchite, l'hépatite et la lèpre. Les feuilles en bain de vapeur entrent dans le traitement des états fébriles et des parasitoses intestinales"**[4].**

Néanmoins la valeur nutritive de la farine de néré est méconnue par les populations dans le département de Korhogo, dans les localités comme Niofoin, Waragnéré, Kanoroba, malgré la présence de nombreux arbres et elle est peu utilisée en industrie.

Peu de travaux scientifiques ont concerné l'étude comparative des farines de Néré provenant de ces localités. L'étude actuelle vise à fournir des données concernant les propriétés physicochimiques, fonctionnelles et minérales des trois farines (FN, FW, FK) et de contribuer ainsi à la valorisation des fruits de Néré.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel biologique

Le matériel biologique utilisé est constitué essentiellement des gousses de néré (*Parkia biglobosa)* cueillies dans trois (3) grandes zones (Kanoroba, Niofoin et Waragnéré), dans le département de Korhogo, au nord de la Côte d'Ivoire, ayant un peuplement important en néré.

2.2. Méthodes

2.2.1. Echantillonnage

Pour chaque zone (Kanoroba, Niofoin et Waragnéré), 20 kg d'échantillon des gousses de néré ont été cueillies dans trois (3) endroits différents, ce qui fait 60 kg de gousses par zone. Pour chaque zone, les échantillons ont été mis ensemble dans des sacs de 100kg et ont été transportés à Korhogo pour la production de farines.

2.2.2. Production de la farine de néré

La farine de néré a été obtenue par différentes étapes :

Les gousses de néré ont été triées et décortiquées par zone. Après le décorticage, la pulpe jaune contenant des graines est obtenue. Elle est triée et ensuite conservée dans un sac avant le séchage. Pour chaque zone, la pulpe jaune obtenue, contenant les graines est séchée pendant deux (2) jours au soleil. La pulpe jaune séchée est pilée le troisième jour, par zone, dans un mortier avec un pilon à la main pour obtenir séparément la graine et la farine jaune de néré. Le tamisage a été effectué à l'aide d'un tamis de 2mm de diamètre, par zone, pour séparer la farine de la graine. Ainsi trois farines ont été obtenues selon la provenance. Les farines provenant de Niofoin, Waragnéré, Kanoroba sont codées respectivement FN, FW, FK. La farine obtenue est ensuite pesée à l'aide d'une balance pour connaitre le nombre de kilogramme obtenue pour chaque zone et enfin la farine est conservée dans des seaux en plastique.

2.2.3. Rendement de la farine de Néré

Le rendement de la farine pour chaque zone, est obtenu en divisant la masse de la farine obtenue après séchage, par la masse totale des fruits de néré récoltés par zone (60 Kg). Le résultat est multiplié par 100.

2.2.4. Détermination des propriétés physico-chimiques

2.2.4.1. Teneurs en humidité

La méthode de détermination de l'humidité est celle proposée par **l'AOAC (1990) [5].** L'humidité a été évaluée en séchant 5 g de farines FN, FW, FK dans un four (MEMMERT) à 105 °C pendant 24 heures.

2.2.4.2. Teneur en cendres

La teneur en cendres (matière minérale totale) a été déterminée selon la méthode décrite par **l'AOAC (1990) [5]** en incinérant cinq (5) grammes de chaque farine dans un four à moufle (PYROLABO) à 550°C pendant 12 heures.

2.2.4.3. pH

Le pH a été déterminé selon la méthode **AOAC (1990) [5].** Dix (10) grammes d'échantillon ont été dilués dans 100 ml d'eau distillée pendant 1 heure. La solution obtenue a été filtrée à

l'aide d'un papier filtre (Whatman). Le pH a été mesuré directement en immergeant l'électrode du pH-mètre (HANNA), préalablement calibrée, dans le filtrat obtenu.

2.2.4.4. Teneur en lipides

Les lipides ont été quantifiés à partir de 10 g de chaque farine par extraction au soxhlet en utilisant 300 ml de n-hexane pendant 7 h **[6].** Le mélange hexane-huile obtenu a été récupéré et séparé à l'aide d'un rotavapor (Heidolph). Le ballon, initialement taré et contenant l'huile, a été pesé pour déterminer la masse d'huile extraite.

2.2.4.5.. Teneur en protéines

Les protéines brutes ont été déterminées par dosage de l'azote total selon la méthode Kjeldhal **(AOAC, 1990) [5].** Ainsi, 1 g de chaque farine a été minéralisé en présence de catalyseurs Kjeldahl (sulfate de potassium K2SO4, sulfate de cuivre et acide sulfurique concentré H_2SO_4). Le minéralisât a été purifié par distillation. L'azote a ensuite été quantifié par titrage avec 0,1 N H_2SO_4. La teneur en protéines brutes des farines a été déduite de la teneur en azote en utilisant 6,25 comme facteur de conversion.

2.2.4.6. Teneur en fibres

La détermination de la teneur en fibres a été effectuée selon la méthode de **Wolff (1968) [7].** La détermination de la teneur en fibres brutes a consisté à traiter 2 g d'échantillon de farines FN, FW, FK avec 50 ml d'acide sulfurique 0,25 N et 50 ml d'hydroxyde de sodium 0,31 N et à filtrer la solution résultante sur du papier Whatman. Le résidu a été séché pendant 8 h à 105 °C puis incinéré à 550 °C pendant 3 h dans des fours. Le résidu final a été pesé comme fibres brutes et exprimé en pourcentage.

2.2.4.7. Teneur en glucides totaux et valeur énergétique

Les glucides totaux et la valeur énergétique sont déterminés suivant la méthode de calcul préconisée par la **(FAO, 2002) [8]**. Cette méthode prend en compte d'une part, les teneurs en humidité, en matière grasse, en protéines et en cendres et d'autre part, les coefficients énergétiques.

$$\boldsymbol{Glucides\ totaux}\ (\%) = \mathbf{100} - [\ \boldsymbol{P}\ (\%) + \boldsymbol{E}\ (\%) + \boldsymbol{L}\ (\%) + \boldsymbol{C}\ (\%)]$$

$$\boldsymbol{V}\ (\boldsymbol{kcal/100g}) = [(\mathbf{4} \times \boldsymbol{P}) + (\mathbf{9} \times \boldsymbol{L}) + (\mathbf{4} \times \boldsymbol{G})]$$

P : teneur (%) en protéines ; ***G*** : teneur (%) en glucides ; ***E*** : teneur (%) en eau ;
C : teneur (%) en cendres ; ***L*** : teneur (%) en lipides ; ***V*** : valeur énergétique (kcal/100g).

2.2.4.8 Teneur en oxalates

La teneur en oxalate a été déterminée à l'aide de la méthode standard de l'AOAC **(AOAC, 1990) [5].** Deux (2) grammes d'échantillons de farine FN, FW, FK ont été homogénéisés dans 200 ml d'eau distillée et additionnés de 20 ml d'acide chlorhydrique 6N (HCl). Le mélange a été chauffé dans un bain d'eau bouillante pendant 1 heure, refroidi et filtré. Cinquante (50) ml du filtrat ont ensuite été homogénéisés dans 20 ml d'acide chlorhydrique 6N et filtrés à nouveau. Le deuxième filtrat a été traité avec du rouge de méthyle (0,1%, w/v), de l'ammoniaque concentrée, chauffé et filtré. Le troisième filtrat a été bouilli, traité avec du chlorure de calcium (5%, w/v) pour la formation de cristaux d'oxalate de calcium, puis filtré à nouveau. Les résidus provenant des étapes de filtration ont été successivement lavés avec de l'eau bouillante distillée, séchés dans un four, dissous dans 10 ml d'acide sulfurique dilué et titrés avec une solution de permanganate de potassium 0,05N.

2.2.5. Teneur en composés phénoliques et activité anti-oxydante

2.2.5.1. Extraction des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont extraits au méthanol par la méthode de **(Singleton *et al.*, 1999)[9]**. Un (1) gramme d'échantillon de farine de néré est homogénéisé dans 10mL de méthanol 70 % (v/v). Le mélange obtenu est centrifugé à 1000 trs/min pendant 10 min. Le culot est récupéré dans 10 mL de méthanol 70 % (v/v) et centrifugé de nouveau. Les surnageants sont réunis dans une fiole de 50 mL et ajustés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2.2.5.2. Dosage des phénols totaux

La méthode de **(Singleton *et al.*, 1999)[9]** est utilisée pour le dosage des phénols totaux. Un (1) mL d'extrait méthanolique est introduit dans un tube à essai. Au contenu du tube, est ajouté 1mL de réactif de Folin-ciocalteu. Le tube est laissé au repos pendant 3min puis 1mL de solution de carbonate de sodium à 20 % (p/v) est ajouté. Le contenu du tube est complété à 10 mL avec de l'eau distillée. Le tube est placé à l'obscurité pendant 30 min et la lecture de la DO est effectuée à 745 nm contre un blanc. Une gamme étalon établie à partir d'une solution mère d'acide gallique (1 mg/mL) dans les mêmes conditions que l'essai permet de déterminer la quantité de phénols de l'échantillon.

2.2.5.3. Dosage des flavonoïdes

Le dosage des flavonoïdes a été effectué suivant la méthode décrite par **(Meda et *al.*, 2005)[10]**. Un volume de 0,5 mL d'extrait méthanolique est introduit dans un tube à essai. Au contenu du tube sont ajoutés successivement 0,5 mL d'eau distillée, 0,5 mL de chlorure d'aluminium à 10 %, 0,5 mL d'acétate de potassium 1M et 2 mL d'eau distillée. Le tube est laissé au repos pendant 20 min à l'obscurité et la densité optique (DO) est lue à 415 nm contre un blanc. Une gamme étalon établie à partir d'une solution mère de quercetine (0,1 mg/mL) dans les mêmes conditions que l'essai permet de déterminer la quantité de flavonoïdes de l'échantillon.

II.2.6. Propriétés fonctionnelles

2.2.6.1. Capacité d'absorption d'eau (CAE) et indice de solubilité dans l'eau (ISE)

La capacité d'absorption d'eau (CAE) des farines a été déterminée selon la technique (modifiée) de **Phillips *et al.* (1988) [11]** . Exactement 1 g de chaque farine (M_0) a été dissout dans 10 mL d'eau distillée contenue dans un tube à centrifuger. Ce mélange a été agité pendant 30 min par un agitateur puis maintenu dans un bain-marie à 37 °C pendant 30 min. Il a été ensuite centrifugé à 14674 xg pendant 15 min dans une centrifugeuse de marque ORTO ALRESA^R. Le culot obtenu (M_2) a été pesé, puis séché à 105 °C jusqu'à une masse constante (M_1). La CAE a été calculée à partir des relations suivantes:

$$CAE\ (\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100$$

2.2.6.2. Capacité d'absorption d'huile

La capacité d'absorption d'huile des farines a été déterminée selon la technique (modifiée) **de Eke et Akobundu, 1993 [12]**. Un échantillon de 1 g (M_0) de farine a été dissout dans 10 mL d'huile. Le mélange a été agité pendant 30 min à la température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique, puis centrifugé à 11886 xg pendant 10 min dans une centrifugeuse de marque Medibas centrifuge 2740. Le culot récupéré a été pesé (M_1). La capacité d'absorption d'huile (CAH) a été calculée à partir de la formule suivante:

$$CAH\ (\%) = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0} \times 100$$

2.2.7. Détermination des minéraux

La détermination des minéraux s'effectue par absorption atomique à flamme air-acétylène AAS 20 type VARIAN. La farine de néré est broyée jusqu'à 0,1mm. Une masse de 0,3 g de la farine est calcinée à 600°C pendant 5h dans un four jusqu'à obtention d'une cendre blanche. Après refroidissement, 5 mL d'acide nitrique 1N est ajouté puis évaporé à sec sur un bain de sable. Au résidu est ajouté 5mL d'acide chlorhydrique 1N et le tout est enfourné à nouveau à 400°C pendant 30 min. Une fois que le produit (résidu) calciné est récupéré du four, 10mL d'acide chlorhydrique à 0,1N est ajouté dans le creuset afin de récupérer le produit. Le mélange obtenu est directement versé dans une fiole jaugée de 50 mL. L'opération (lavage du creuset par 10mL de HCL à 0.1 mL) est répétée trois fois et la fiole est complétée jusqu'au trait de jauge. Laisser décanter et prendre le surnageant pour filtration avec un filtre à seringue de 0.36 µm. Les éléments contenus dans la solution sont ensuite dosés par AAS.

***NB** : Pour éviter les interférences des éléments Ca, K, 5 ml du chlorure de lantane est ajouté.*

2.2.8. Etudes Statistiques

Toutes les analyses ont été réalisées en triple essai, puis les données traitées à l'aide du logiciel Statistical Program for Social Sciences (SPSS version 20.0, SPSS for Windows, USA). Pour chaque caractéristique, les résultats ont été exprimés sous la forme de moyennes suivies de leurs écart-types comme paramètres de dispersion des données. Une analyse de variance à un facteur (ANOVA 1) a également été réalisée afin de tester l'effet de la farine sur les caractéristiques évaluées, au seuil de significativité statistique de 5%. Pour les moyennes statistiquement différentes, la classification a été effectuée avec le test de Student-Newman-Keuls.

3 resultats et discussion

3.1 Propriétés physiques

Les rendements de la farine sont de 9,17% ; 8,33% ; 7,5% respectivement pour les farines FN, FW, FK. La quantité de la farine est donc faible dans une gousse. La gousse et les graines représentent ensemble la quasi-totalité du poids du fruit.
L'humidité de la farine de Néré varie de 5,4% à 7,6% selon la localité. Elle est inférieure à l'humidité de la farine de couscous FT (11,22%), composée de maïs et de sorgho **[13].** Ces taux d'humidité sont en dessous du taux maximum de 15,5% défini par la Commission du Codex Alimentarius (**CAC, 1985) [14].** En effet, lorsque la teneur en humidité est élevée, il se produit une agrégation des particules de la farine réduisant ainsi sa qualité et sa fonctionnalité **[15].**

Tableau I : Propriétés physiques

Paramètres	FN	FW	FK	Moyenne générale	P-value
Couleur	Jaune	Jaune	Jaune		-
Rendement farine (%)	9,17±0,08c	8,33±0,13b	7,5±0,53a		0,002
Humidité (%)	5,4±0,36a	6,4±0,87a	7,6±0,63b		0,014
Cendres (%)	4,97±0,1b	4,21±0,18a	4,51±0,24a		0,006

Par ligne, les valeurs suivies de lettres différentes sont statistiquement différentes à 5%. P-value : valeur du test de probabilité statistique. Avec a < b<c ; P value < 0,05 (5%) donc la différence est significative

3.2 Propriétés chimiques

Le pH de la farine de Néré est légèrement acide, il varie de 5,24 à 5,32. Ce pH est inférieur à celui de la farine F1 de souchet (*Cyperus esculentus*) qui est de 6,14 selon **J. C. Yapi *et al.* en 2021[16]**. Le pH est le signe de l'acidité ou alcalinité de la farine et affecte grandement ses performances durant son utilisation dans le système alimentaire. Lorsqu'une farine a un pH inférieur à 4 cette farine est dite très acide ce qui dénote une importante fermentation et par conséquent une grande dégradation de l'amidon présent, ce type de farine ne serait donc pas approprié pour la panification **[17]**.
Les teneurs en lipides de la farine de Néré varie de 1,5 à 2,31%. Ces teneurs sont supérieures à celles obtenues par **Oulai (2014)[18]** (0,84% à 0,48%) lors de la cuisson de la pulpe d'*Artocarpus altilis*. Selon l'**Anses (2021)[19]**, les lipides jouent deux (2) rôles majeurs : un rôle de stockage d'énergie et un rôle structurel (entrent dans la composition des cellules).
Le pourcentage de protéine de la farine de Néré (4,12 à 5,06%) est inférieur à celui des farines FS, F40, F50 (6,23 à 7,57%) de jeunes pousses de rônier **[20].** Les protéines sont essentielles à l'organisme, elles jouent un rôle structurel (au niveau musculaire, voie cutanée) mais sont aussi impliquées dans un grand nombre de processus comme la réponse immunitaire (anticorps), le transport de l'oxygène dans l'organisme (hémoglobine) ou digestion (enzymes digestives) **[19]**.
La teneur en fibres totaux de la farine de Néré (14,83 à 15,35%) est supérieure à celle de la farine de soja lavées et séchée (FSLS) (5,20%) mis en évidence par **Djidohokpin en 2012[21]**. Cette farine pourrait constituer une source non négligeable de fibres alimentaires qui sont éliminées plus lentement de l'estomac et améliorent ainsi le transit intestinal. Les études ont montré une corrélation inverse entre la consommation des fibres alimentaires et le cancer du côlon. En effet, les fibres ont la capacité de se

complexer aux molécules cancérigènes, empêchant ainsi leur contact avec le colon et facilitant leur excrétion **[22]**.

Le pourcentage en glucides totaux de la farine de Néré (81,05 à 84%) est proche de celui de la farine de fonio (variété Namba) (87,49%) **[21].** La farine de Néré représente donc une source importante de carbohydrate. Il constitue une réserve énergétique qui pourra être utilisée lors de la glycolyse en formant les molécules d'ATP. Le pourcentage élevé de carbohydrate de la farine de Néré fait d'elle un aliment énergétique pouvant contribuer à la sécurité alimentaire dans les pays en développement **[23].** La valeur énergétique de la farine de Néré (360,47 à 369,13Kcal/100g) est supérieure à celle rapportée par **Cruz et *al*. (2011)[24]** qui est de 350Kcal/100g pour le fonio. La farine de Néré pourrait être utilisée en partie comme farines énergétiques dans les bouillies pour les nourrissons et enfants dont les besoins énergétiques varient de 547 à 1092 Kcal/jour **[25]**.

La teneur en polyphénols (319,15 à 400,09 mg/100g), en flavonoïdes (91,07 à 127,75 mg/100g) de la farine de Néré est supérieure à celles des farines FS, F40, F50 de jeunes pousses de rônier en polyphénols (243,45 à 280,44 mg/100g), en flavonoïde (68,46 à 83,03 mg/100g) **[20].** Ainsi en fonction des efforts fournis pour s'adapter aux conditions du milieu de la plante, la quantité d'antioxydant augmente ou diminue. Les flavonoïdes peuvent neutraliser les radicaux libres et réduire le risque de cancer en arrêtant la croissance cellulaire dans les tumeurs **[26].** La littérature actuelle suggère que la consommation à long terme d'une alimentation riche en polyphénols protège contre certains cancers, les maladies cardiovasculaires, le diabète de type 2 **[27].**

Les anti-nutriments comme les oxalates sont présents dans la farine de Néré. La teneur en oxalates (7,42 à 8,31 mg/100g) est inférieure à celle de la farine de la pulpe non cuite du fruit d'*Artocarpus altilis* (66,84 mg/100g)**[18].** Des teneurs élevées en oxalates dans l'alimentation peuvent mener à l'irritation de l'estomac et des reins (formation de pierres aux reins) **[28].**

Tableau II : Propriétés chimiques

Paramètres	**FN**	**FW**	**FK**	**Moyenne génerale**	**P-value**
pH	5,32±0,04a	5,24±0,05a	5,24±0,04a	5,27	0,113
Lipides (%)	1,5±0,2a	2,31±0,07c	1,78±0,04b		0,001
Protéines (%)	4,12±0,01a	4,28±0,05b	5,06±0,01c		0,000
Fibres (%)	15,62±0,54a	15,35±0,27a	14,83±0,29a	15,27	0,114
Glucides totaux (%)	84,003± 0,33c	82,80 ±0,69b	81,05±0,38a		0,001
Valeur Energétiques (Kcal/100g)	366,03±1,66b	369,13± 3,04c	360,4 ± 1,69a		0,009
Polyphénols (mg/100g)	319,15±0,65a	386,84±0,3b	400,09±1,11c		0,000
Flavonoides (mg/100g)	91,07±0,72a	103,34±0,55b	127,75±0,06c		0,000
Oxalates (mg/100g)	8,31±0,21b	10,81±0,77c	7,42±053a		0,001

Par ligne, les valeurs suivies de lettres différentes sont statistiquement différentes à 5%. P-value : valeur du test de probabilité statistique. Avec a < b<c ; P value < 0,05 (5%) donc la différence est significative

3.3 Propriétés fonctionnelles

La capacité d'absorption en eau (CAE) est un indice de la quantité maximum de l'eau qu'un produit alimentaire absorberait et maintiendrait **[29].** La farine de Néré a présenté une CAE comprise entre 199,54 à 207,55 %. Ces valeurs sont inférieures à celles du riz non cuit (225 %) et cuit (250 %) rapportées par **(Abulude, 2004)[30].**. Une capacité élevée permet d'ajouter plus d'eau à la pâte, améliorant ainsi sa maniabilité. De plus, la capacité d'absorption en eau est une propriété essentielle des pâtes et les produits de boulangerie car elle permet l'épaississement et l'augmentation de la viscosité des aliments **[31].**

La capacité d'absorption d'huile (105,46 à 109,35%) est largement inférieure à celles des farines de champignons comestibles qui sont comprises entre 450 – 480 % **[32].** La capacité

d'absorption en huile (CAH) est une importante propriété dans la conservation des aliments car elle empêche le développement du rancissement oxydatif **[33].** La CAH donne une indication sur la capacité de rétention de la saveur de la farine **[34].** Puisque cette farine a une grande capacité d'absorption d'huile, elle pourrait être un bon constituant lipophile et donc convenir à la préparation des saucisses, des potages et des gâteaux **[32]**.

Tableau III : Propriétés fonctionnelles

Paramètres	FN	FW	FK	P-value
Capacité d'absorption d'eau (%)	199,54 ± 0,04a	204,63 ± 0,02b	207,55 ± 0,07c	0,000
Capacité d'absorption d'huile (%)	105,46 ± 0,58a	109,35 ± 0,05b	109,21 ± 0,08b	0,000

Par ligne, les valeurs suivies de lettres différentes sont statistiquement différentes à 5%. P-value : valeur du test de probabilité statistique. Avec a < b<c ; P value < 0,05 (5%) donc la différence est significative

3.4 Détermination des minéraux

La teneur en magnésium de la farine de Néré (0,05 à 0,076mg/kg) est inférieure à celle des cacahuètes (1350 ppm) **[35]** La teneur en potassium de la farine de Néré (0,01 à 0,054mg/kg) est inférieure à celle du haricot blanc (16600ppm) **[36]** Le potassium est un minéral qui augmente le bien être cardiovasculaire tout comme le magnésium préconisé pour la prévention de certaines complications de l'infarctus du myocarde **[37].**
La teneur en phosphore (0,024 à 0,031mg/kg) de la farine de Néré est inférieure à celle du riz complet (2350ppm) **[38]**. La teneur en calcium de la farine de Néré (0,094 à 0,131mg/kg) est inférieure à celle de l'arachide (550 ppm) **[39].** Une alimentation riche en calcium et en phosphore est un facteur de prévention de l'ostéoporose et également un facteur de réduction des risques d'hypertension artérielle, de cancer du côlon et de la prostate **[40]**.
La teneur en fer de la farine de Néré (0,024 à 0,027 mg/kg) est inférieure à celle de la farine de la patate douce (10.97 ppm) révélé par **Ofori et *al.*, 2016[41].** Les valeurs en fer de la farine de Néré est en dessous de la limite de 15 mg/Kg fixée par l'OMS comme limite de fer dans la nourriture **[42].** L'anémie par carence en fer touche un tiers de la population mondiale. Cependant, un apport excessif de fer provoque le cancer colorectal **[43].**
La teneur en cuivre de la farine de Néré (0,020 à 0,129 mg/kg) est inférieure à celle de la farine de taro (6.63 ppm) révélé par **Ofori et al, 2016[41]**. Bien en deçà de la limite de 40 ppm fixée par l'OMS comme limite de cuivre dans les aliments **[42].** Le cuivre est un "oligo-élément essentiel *au fonctionnement de l'organisme.* C'est **un puissant** antioxydant, ce qui permet de lutter contre le stress cellulaire en cas de problèmes d'excès d'oxydation. Il permet **l'assimilation du fer,** qui lui-même permet la production des globules rouges **[44].**

Tableau IV: Les minéraux

Paramètres	FN	FW	FK	Moyenne générale	P-value
Magnésium (ppm)	0,050±0,004a	0,076±0,006c	0,066±0,004b		0,001
Phosphore (ppm)	0,030±0,003a	0,024±0,005a	0,031±0,003a	0,028	0,121
Potassium (ppm)	0,034±0,004b	0,010±0,002a	0,054±0,004c		0,000
Calcium (ppm)	0,094±0,006a	0,109±0,004b	0,131±0,009c		0,001
Fer (ppm)	0,027±0,003a	0,025±0,006a	0,024±0,004a	0,025	0,714
Cuivre (ppm)	0,109±0,01b	0,129±0,005c	0,020±0,004a		0,000

Par ligne, les valeurs suivies de lettres différentes sont statistiquement différentes à 5%. P-value : valeur du test de probabilité statistique. Avec a < b<c ; P value < 0,05 (5%) donc la différence est significative

.4 Conclusion et perspectives

Les trois (3) farines FN, FW, FK de néré ne présentent pas de différence significative au seuil de 5%, pour les teneurs de pH, de fibres, de phosphore, de fer. Tous les autres paramètres, sont significativement différents au seuil de 5%. Les fruits de néré (*Parkia biglobosa*) sont de potentiels aliments de base qui pourraient être employés dans l'alimentation pour combattre la faim et pour fournir une sécurité alimentaire. Les résultats de cette étude prouvent que les trois (3) farines (FN, FW et FK) sont une bonne source de carbohydrate et pourraient donc être utiles pour les besoins énergétiques de l'organisme. Le faible taux d'humidité des trois (3) farines (< 8%) permettrait de conserver les farines sur une longue période. Toutes les trois farines contiennent un taux de fibres bénéfiques pour la santé des populations. Ces trois farines sont aussi des sources de magnésium, de phosphore, de potassium, calcium, de fer, de cuivre, qui sont bénéfiques pour les populations. Les propriétés fonctionnelles des farines à savoir, la capacité d'absorption d'eau, la capacité d'absorption d'huile, suggèrent que les farines de néré conviendraient dans les formulations alimentaires (bouillies infantiles, la pâtisserie, les gâteaux…) pour lesquelles ces différentes propriétés seraient exigées.

En perspective, il serait important de mener des travaux de recherche suivants :

-Etudier les différentes propriétés des farines composées de la farine de néré et d'autres farines.

-Proposer une formulation d'aliment

5 Référence Bibliographiques

[1] Diawara B., Charles P., Léguet G., Niéyidouba L. (2007). « Potentialités nutritionnelles des produits de 16 espèces fruitières locales au Burkina Faso » Janvier-juin 2007, *Science et technique*, Sciences appliquées et Technologies p.40.

[2] Touré M, 2018. Le néré, un arbre du patrimoine de la Haute Guinée. *Belgeo*, Revue belge de géographie ISSN : 2294-9135.

[3] SINA Sibidou (2002) « *Parkia higlobosa* (Jacq) R. Br. Ex G. Don. Fiche de protabase Oyen, LP.A et Lemmens, R.H.MJ (Edition) PROTA (Plant Resources of Tropical Africa *1* Resources végétales de Afrique tropicales), Wageningen, Pays Bas »

[4] Kassi Y., Kadjo J. A., Kouakou, J-C. A., Méa A., Néné-Bi S. A., Ehilé E. E., 2008. Effet anti hypertensif d'un extrait aqueux d'écorce de tronc de *Parkia biglobosa* (Mirnosacae) sur la pression artérielle de lapin. *Sciences & Nature* 5 (2): 133-143.

[5] AOAC. (1990).Official methods preparations and juices. In Halrich K, Editor, Official methods of analysis of AOAC; food composition; additives, natural contaminants p967.21 [6] AFNOR. (1986). Collection of French standards. Quality control of dairy products. AFNOR, Paris – la defense; 1986

[7] Wolff J.P. (1968) Fat analysis manual. Azoulayed. Paris (France).; 519.

[8] FAO (2002). Report of the international rice commission. Twentieth session, Bangkok, Thaïland;. [9] Singleton VL, Orthofer R & Lamuala-RRM (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol*. 299: 152-178.

[10] Meda A, Lamien CE, Romito M, Millogo J & Nacoulma OG (2005). Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry*. 91: 571-577.

[11] Phillips R.D., Chinnan M.S, Branch A.I., Miller J. et Mewatters K.H. (1998). Effect of pre-treatment on functional and nutritional properties of cowpea meal. *Journal of food sciences* 53: 805-809

[12] Eke O.S. et Okobundu E.N.T. (1993). Functional properties of african yam bean (sphenostylis stenocarpa) seed flour as affected by processing. *Food chemical* 48: pp.337-340

[13] Fatoumata HAMA-BA , Pierre SILGA1 et Bréhima DIAWARA, 2016. Evaluation de la qualité et de l'acceptabilité de couscous à base de trois formulations de farines composites enrichies au soja (Glycine max) et au moringa (Moringa oleifera). *Int. J. Biol. Chem. Sci*. 10(6): 2497-2510.

[14] CAC. (1985). Codex Standard for Wheat Flour: Codex Stan 152-1985. Codex Alimentarius Commission. Italy: CAC Press.

[15] Aguilera J.M., Del Valle J.M. et Karel M. (1995). Caking phenomenon in amorphosus food powders. *Trends in Food Sciences Technology* 6: pp.149-155.

[16] J. C. Yapi , Z. A. B. Deffan , A. C. Koko , J. R. Diabagate , K. B. Kouame Kan , L. P. Kouame, 2021. Influence de La granulometrie sur les caracteristiques physicochimiques et techno-fonctionnelles des farines de souchet (*Cyperus esculentus* L.). *Agronomie Africaine Sp.* 33 (2) : 239 - 250

[17] Tortoe C., Akonor PT., Koch K., Menzel C. et Adofo K. (2017). Physicochemical and functional properties of flour from twelve varieties of Ghanaian sweet potatoes. *Internattional Food and Rescherc Journal.* 24(6): pp.2549-2556

[18] Oulaï S.F., (2014). Paramètres biochimiques et physico-fonctionnels des farines et des amidons du fruit à pain (*Artocarpus altilis*). Thèse. Université Nangui Abrogoua.160p
[19] Anses. (2021). Anses. Rôle des lipides et des protéines. Anses.fr; 2021.
[20] Niamke Arthur Michel, Assanvo Bomo Justine, Rouamba Taloute and Djaman Allico Joseph ; 2022. Study of the Physico-Chemical, Functional, Granulometric, Mineral and Antioxidant Properties of Three (3) Flours FS, F40, F50 OF Young Shoots of Roan (Borassus aethiopum Mart.) According to the Drying Method. *Journal of Experimental Agriculture International* 44(10): 15-28,
[21] Djidohokpin M. E. (2012). Aptitude des deux variétés de Fonio à la formulation d'aliment de complement. Mémoire. Université d'bomey-Calavi. 85p
[22] Chene C. (2003). Journal de l'ADRIANOR Agro-jonction n°33. Septembre-octobre 2003. Les fibres alimentaires pp.1-8.
[23] FAO (2001). La nutrition dans les pays en voie de développement. FAO Ed, Genève, 515p.
[24] Cruz J. F., Beavogui F., Dramé D., 2011. Le fonio, une céréale Africaine. Agricultures tropicales en poche. Quae / Cta / Presses agronomiques de Gembloux. Versailles, France, 175 p.
[25] Butte N.F. (1996). Energy requirement of ints. European *journal of clinical nutrition* 50 24-36 [26] Wang S, Moustaid-Moussa N, Chen L, Mo H, Shastri A, Su R, 2014. Nouveaux aperçus des polyphénols alimentaires et de l'obésité. *J Nutr Biochem.* 25 :1-18
[27] Fujiki H, Sueoka E, Watanabe T, Suganuma M. Prévention primaire du cancer par le thé vert et prévention tertiaire du cancer par la combinaison de catéchines de thé vert et de composés anticancéreux. *J Cancer Préc.* (2015) 20 :1-4.
[28] Savage G.P. (2002). Oxalates in human foods. *Proceedings of the Nutritional Society* 27 : 4-24
[29] Marero L.M., Pajumo E.M. and Librando E.C. 1988. Technologiy of weaning food formulation prepared from germinated cereals and legumes. *J. of Food Sci*. 53 : 1391 - 1395.
[30] Abulude F.O. 2004. Effects of processing on nutritional composition, phytale and functional proprieties of rice (Oryza saliva) flour. *Nigerian Food Joumal*, 22 : 97 – 104
[31] Falade K.O. et Okafor C.A. (2015). Physical, functional, and pasting properties of flours from corms of two Cocoyam *(Colocasia esculenta* and *Xanthosoma sagittifolium) cultivars*. *Journal of Food Science and Technoogyl*; 52(6): pp.3440–3448.
[32] Aremu M.O., Basu S.K., Gyar S.D., Goyal A., Bhowmik P.K. and Banik S.D. 2009. Proximate composition and fonctional properties of Mushroom flours from Ganoderma spp., Omphalolus olearius (DS) Sing. and Hebeloma mesophaeum (pers.) Quél. used in Nasarawa State, Nigeria. Mal. *J. of Nutr.* 15 (2) : 233 – 241
[33] Siddiq M., Ravi R., Harte J.B. and Dolan K.D. 2010. Physical and functional cbaracteristics of selected dry bean (Phaseolus vulgaricus L.) flour. LWT- J. Food Sci. and Technol. 43 : 232 - 237.
[34] Narayana K. and Narasimga R.N.M.S. 1982. Functional propertie of raw and heat processed winged bean flour. *J. of Food Sci*. 47 : 1534 - 1538.
[35] DE JONGH, 2021. Les aliments les plus riches en magnésium. (https://www.la-vie-naturelle.com/blog/post/aliments-riches-en-magnesium. Consulté le 29/05/2022
[36] Blancheton, 2018. 10 aliments riches en potassium (https://www.bioalaune.com/fr/actualite-bio/36216/aliments-riches-potassium. Consulté le 29/05/2022).
[37] Kannel W.B., (1997). Hazards risks and threat of heart disease from the early stages to symptomatic coronary heart disease and cardiac failure. Cardiovasc. Ds and ther. 1 1:199-212
[38] Daine, 2022. Phosphore. (https://www.doctissimo.fr/html/nutrition/vitamines_mineraux/phosphore.htm. Consulté le 29/05/2022
[39] DE JONGH, 2021. Découvrez les aliments les plus riches en calcium. (https://www.la-vie-naturelle.com/blog/post/aliments-riches-en-calcium/ Consulté le 29/05/2022
[40] Bonithon-Kopp C., Kronborg O., Giacosa A., Rath U. et Faivre J. (2000).Calcium and fiber supplementation in prevention of colorectal adenoma recurrence: a randomized intervention trial. The *Lancet*. 356,1300-1306.
[41] Ofori Hayford , Charles Tortoe, Paa Toah Akonor and Jonathan Ampah, 2016. Trace metal and aflatoxin concentrations in some processed cereal and root and tuber flour. *International Journal of Food Contamination* (2016) 3:15 DOI 10.1186/s40550-016-0038-2
[42] OMS, 1982. Evaluation of Certain Foods Additives and Contaminants (Twenty-Six Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report series, No. 683, Geneva; 1982.
[43] Senesse P, Meance S, Cottet V, Faivre J, Boutron-Ruault MC, 2004. High dietary iron and copper and risk of colorectal cancer: a case –control study in Burgundy, France. Nutr Cancer. 49:66–71.
[44] Hochberg Juliette, 2021 https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-nutrition/2753539-cuivre-bienfaits-effets-secondaires-carence-cure-effet-secondaire-surdosage-danger/ consulté le 18/05/2022

Caractérisation du procédé de séchage du gombo dans les régions du Haut-Sassandra et des Lacs

KOFFI Kouakou Levi Moïse[1*], KOUAME Kan Benjamin[1]

[1]*Laboratoire d'Agro-valorisation, UFR Agroforesterie, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire.*
[*]*Courriel de l'auteur correspondant: levidicklane@gmail.com*

Résumé

Contexte : Le gombo est un légume-fruit très consommé en Côte d'Ivoire. Pour le conserver, il est séché au soleil. Cependant, ce procédé demeure à l'échelle artisanal et peu de travaux y sont consacrés pour encadrer les producteurs.

Objectifs : Cette étude vise à caractériser le séchage du gombo dans deux régions de la Côte d'Ivoire.

Méthodologie : La méthode expérimentale repose sur une enquête auprès des producteurs de gombo dit « gombo baoulé ».

Résultats acquis : Il ressort que le séchage est essentiellement réalisé par les femmes (98 %). Après la récolte, les fruits sont séchés entiers (81 %) ou découpés (19 %), le même jour (22,6 %), le lendemain (75,5 %) ou des jours après (1,9 %). Toutefois, ceux-ci sont disposés sur diverses aires pour le séchage qui dure entre 3 et 11 jours en saison sèche mais va au-delà en saison humide. De plus, ce procédé prend fin lorsque les fruits peuvent facilement être cassés avec les doigts.

Conclusion et perspectives : Le séchage du gombo se fait selon un process dont la durée est fonction des aires, de l'étalement et de la saison. Pour réduire les pertes post-récoltes, les productrices doivent être encadrées et formées.

Mots clés : Gombo, séchage, aire de séchage, caractérisation.

Characterisation of the okra drying process in the Haut-Sassandra and Lacs regions

Summary

Context: Okra is a widely consumed fruit-vegetable in Côte d'Ivoire. To preserve it, it is sun-dried. However, this process is still carried out on an artisanal scale and little work has been done to support producers.

Objectives: The aim of this study is to characterise okra drying in two regions of Côte d'Ivoire.

Methodology: The experimental method is based on a survey of producers of okra known as "Baoulé okra".

Results: Drying is mainly carried out by women (98%). After harvesting, the fruit is dried whole (81%) or cut up (19%), on the same day (22.6%), the next day (75.5%) or several days later (1.9%). However, they are laid out in various areas for drying, which lasts between 3 and 11 days in the dry season, but longer in the wet season. What's more, the process ends when the fruit can be easily broken with the fingers.

Conclusion and outlook: Okra is dried using a process whose duration depends on the areas, the spread and the season. To reduce post-harvest losses, women producers need to be supervised and trained.

Keywords: Okra, drying, drying area, characterisation.

1. Introduction

Le développement économique de la Côte d'Ivoire, dès son accession à l'indépendance, est axé sur l'agriculture. Pour bénéficier, de ce secteur, l'état ivoirien a jugé bon d'accentuer son développement sur les principales activités que sont les cultures de rentes telles que le café, le cacao et l'hévéa [1]. Mais, les cultures vivrières et maraîchères qui constituent la base de l'alimentation directe des Ivoiriens, sont souvent mises à l'écart par manque d'investissements. Dans le souci de diversification des cultures, l'état ivoirien a consenti des efforts à l'appui aux producteurs de vivrier [2]. Parmi ces cultures vivrières, figure le gombo qui fait partie de la famille des Malvaceae.

Le gombo fait partie des légumes les plus consommés en Côte d'Ivoire, sous ses deux formes (fraîche et sèche) [3]. Il contient de nombreux éléments nutritifs (calcium, fer, protéines, vitamines A et C, phosphore, potassium et magnésium) qui sont des compléments alimentaires [4]. Aussi, toutes les parties du gombo (racines, tige, feuilles, fruits, graines) sont valorisées au plan alimentaire, médicinal, artisanal et même industriel [5]. Il possède de nombreuses vertus. Il revêt une importance économique considérable, susceptible de satisfaire de nombreux besoins [6]. Le prix du kilogramme varie de 700 à 1500 FCFA sur les marchés locaux Ivoiriens [7]. Avec une production annuelle d'environ 193 000 tonnes, le gombo se cultive partout en Côte d'ivoire sur des petites surfaces de terre, aux abords des cases ou même autour des bas-fonds [8 ; 9]. Cette culture est beaucoup plus développée dans les zones pré-forestières et forestières dont les régions du Haut-Sassandra et des Lacs qui bénéficient d'un réseau hydrographique très étendu [10].

La forte saisonnalité du gombo conduit à des périodes de surproduction (Mai à Novembre) suivies de périodes de pénurie (Décembre à Avril) avec souvent des périodes de rupture, en Mars et Mai [11]. Afin

de prolonger son utilisation, satisfaire la demande locale et diversifier leur source de revenus, les producteurs sèchent le gombo et le conserve tel quel ou le transforment en poudre. Cependant, l'on assiste à une organisation individuelle des maraîchers qui manquent d'encadrement, d'organisation particulière. Pourtant le séchage est une opération particulièrement importante, surtout, dans la conservation des légumes. De par son incidence directe sur la qualité du produit final, le séchage reste un facteur clé pour l'obtention d'un résultat satisfaisant. Force est de constater qu'en Côte d'Ivoire, ce procédé post-récolte demeure à l'échelle artisanale, entraînant des pertes post-récoltes. De plus, peu de travaux y sont consacrés pour encadrer les producteurs. Les pratiques du séchage solaire du gombo dans le centre du pays restent encore peu connues du monde scientifique, d'où l'intérêt de la présente étude. C'est pourquoi, cette étude vise à caractériser le séchage solaire du gombo dans le centre du pays afin d'enrichir la base de données en vue d'une optimisation de ce procédé pour réduire les pertes post-récoltes.

2. Matériel et méthodes

Matériel : Dans le centre et le centre-ouest du pays, deux variétés de gombo sont fréquemment cultivées. Il s'agit de la variété Koto dite « gombo Dioula » qui donne des fruits côtelés et la variété Tomi dite « gombo Baoulé » qui donne des fruits non côtelés (lisses) (Figure 1). Cette étude a porté essentiellement sur la variété Tomi qui est utilisée pour produire le « djoumgblé » (gombo séché), très prisé en Côte d'Ivoire.



A : Gombo Dioula (*Abelmoschus esculentus*)



B : Gombo Baoulé (*Abelmoschus caillei*)

Figure 1 : Variétés de gombo (A et B) couramment cultivées en Côte d'Ivoire.

Zone d'étude et population cible: L'étude a été réalisée à travers une enquête dans les régions du Haut-Sassandra et des Lacs, plus précisément dans les localités de Zoukougbeu, Boguedia, Bonoufla, Daloa (Bowaly, Amanikro), Gonaté appartenant à la région du Haut-Sassandra et celles de Zatta, Lolobo, Yamoussoukro, Attiégouakro appartenant à la région des Lacs. Elle s'est déroulée de Juin à Septembre 2020. Le choix de ces régions a été fondé sur les critères de production du gombo [12]. L'enquête a concerné toutes les personnes ayant des activités en relation avec le séchage du gombo et ayant au moins 18 ans.

Elaboration du questionnaire : Le questionnaire a été élaboré avec pour objectif de caractériser le séchage du gombo à travers la détermination des caractéristiques des acteurs, l'identification des aires de séchage et l'estimation de la durée de l'opération.

Technique d'enquête : La technique boule de neige a été utilisée. L'échantillonnage en boule de neige est une forme de plan d'échantillonnage par dépistage de liens où l'on demande aux individus faisant partie de l'échantillon initial d'identifier des connaissances sur le séchage du gombo [13]. A ces derniers, on demande d'identifier, à leur tour des personnes en lien avec l'activité, et ainsi de suite pour un nombre fixé d'étapes ou de cycles. Cette technique a été choisie car, elle est un moyen pratique de collecte rapide d'informations et s'avère être aussi un outil efficace de prise de décision [14].

Traitement des données : Les données quantitatives ont été traitées et analysées par les logiciel Sphinx Plus.V5. Les techniques de séchage ont été catégorisées par zone d'étude puis hiérarchisées.

3. Résultats et discussion

3.1. Acteurs pratiquant le séchage du gombo

Les personnes ayant une activité en relation avec le séchage du gombo ont été identifiées. Au total, 290 personnes ont été enquêtées et réparties en quatre groupes. Les paysans et commerçants constituaient

les groupes les plus importants avec respectivement des représentations de 58 % et 27 % des personnes. Ensuite, viennent les ménagères qui forment un groupe intermédiaire avec un effectif de 13 %. Enfin, le groupe faiblement représenté était composé par les élèves qui représentent 2 % des interviewés (Figure 2).

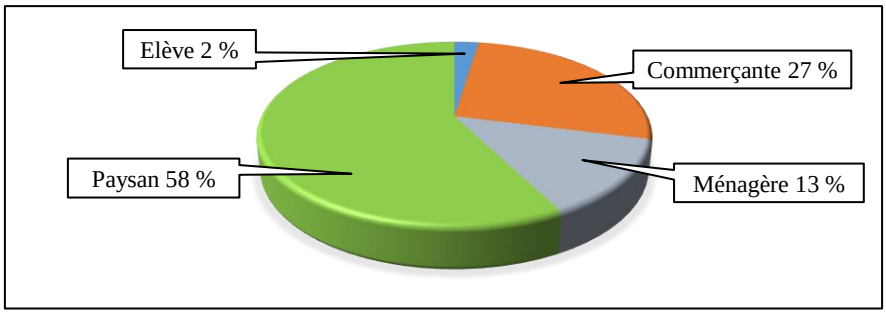


Figure 2 : Acteurs pratiquant le séchage du gombo

3.2. Sexe, âge et situation matrimoniale

Le sexe, la situation matrimoniale et l'âge des enquêtés sont présentés dans le tableau I. Les populations de l'échantillon d'étude qui pratiquaient le séchage du gombo étaient en majorité des femmes avec 98 %. Toutefois, ces acteurs étaient particulièrement des personnes mariées et des célibataires avec des pourcentages respectifs de 71 et 21. Les personnes interviewées étaient réparties en trois catégories selon l'âge. Les personnes dont l'âge est supérieur à 40 ans étaient les plus nombreux avec 49 % (Tableau I).

Tableau I : Sexe, âge et situation matrimoniale des interviewés

Acteurs	Sexe		Âge			Situation matrimoniale		
	Homme (%)	Femme (%)	18-30 (%)	31-40 (%)	40< (%)	Célibataire (%)	Marié (%)	Veuve (%)
Elève	29	71	100	0	0	100	0	0
Commerçante	0	100	6	47	47	12	82	6
Ménagère	0	100	10	38	51	26	64	10
Paysan	2	98	5	43	52	20	71	9
TOTAL	**2**	**98**	**9**	**42**	**49**	**21**	**71**	**8**

3.3. Niveau d'instruction des acteurs

Le tableau II montre le niveau d'étude des acteurs qui pratiquaient le séchage du gombo. Les élèves interviewés avaient tous un niveau d'étude secondaire (100 %) contrairement aux autres acteurs dont les niveaux étaient assez variés. Les ménagères et les commerçantes avaient en majorité le niveau primaire dont les pourcentages respectifs étaient de 56,4 et 50,6. Toutefois, les personnes non scolarisées n'étaient pas en marge de cette activité. La majeure partie des paysans (52,7 %) appartenaient à cette classe (Tableau II).

Tableau II : Niveau d'instruction des acteurs

	Niveau d'étude		
Acteurs	**Non scolarisé (%)**	**Primaire (%)**	**Secondaire (%)**
Commerçante	46,8	50,6	2,6
Elève	0	0	100
Ménagère	38,5	56,4	5,1
Paysan	52,7	44,9	2,4

3.4. Groupes ethniques des acteurs

La répartition des acteurs en fonction des groupes ethniques a révélé que le séchage du gombo est pratiqué par plusieurs ethnies en Côte d'Ivoire. Dans l'ensemble des localités parcourues, les paysans étaient en majorité représentés par des Baoulé (41,9 %) et les commerçantes étaient principalement des Malinké (48,1 %). Toutefois, il a été observé une participation non négligeable des Allogènes à cette activité (Tableau III).

Tableau III : Répartition des acteurs selon le groupe ethnique

Acteurs	Groupes ethniques						
	Baoulé (%)	**Bété (%)**	**Gnamboua (%)**	**Gouro (%)**	**Malinké (%)**	**Sénoufo (%)**	**Allogène (%)**
Commerçante	23,4	5,2	1,3	2,6	48,1	5,2	14,3
Elève	28,6	14,3	0	14,3	28,6	0	14,3
Ménagère	33,3	12,8	10,3	12,8	15,4	5,1	10,3
Paysan	41,9	4,2	4,2	3	19,2	6,6	21
Total	**35,5**	**5,9**	**4,1**	**4,5**	**26,6**	**5,9**	**17,6**

3.5. Stade de maturité, forme des fruits et début de séchage du gombo Baoulé

Le procédé séchage du gombo Baoulé était fonction de plusieurs paramètres. Le stade de maturité, la forme des fruits ainsi que le début du séchage sont résumés dans le tableau V. Les populations, pour la plupart, débutaient le séchage le lendemain de la récolte (75,5 %). Ils utilisaient généralement les jeunes fruits (81 %) qu'ils faisaient sécher tel quel (Tableau V).

Tableau V : Stade de maturité, forme des fruits et début de séchage du gombo

	Stades de maturités		**Formes utilisées**		**Début de séchage**		
	Jeunes fruits	Fruits matures	Découpé	Entier	Même jour	Lendemain	3-5 jours après
Proportion (%)	81	19	19	81	22,6	75,5	1,9

3.6. Aires de séchage du gombo et type d'étalement

Le séchage du gombo en Côte d'Ivoire est effectué sur différentes aires (Figure 3). Le tableau VI résume les fréquences d'utilisation des aires de séchage du gombo. L'aire de séchage la plus utilisée par les populations était les bâches noires disposées sur des aires cimentées (43,4 %) (Tableau VI).

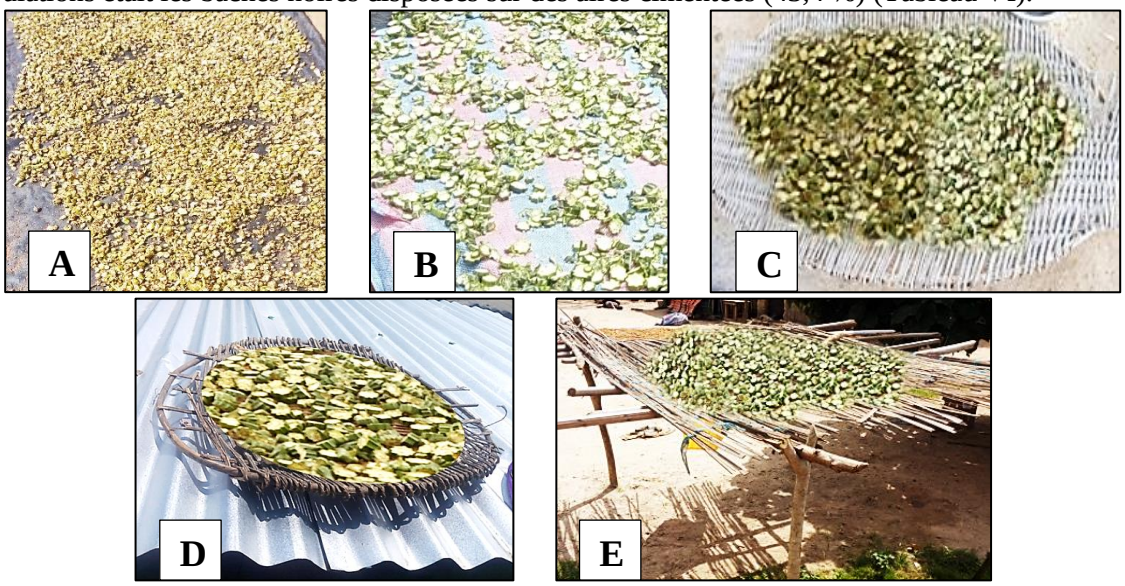


Figure 3 : Aires de séchage du gombo couramment utilisées en Côte d'Ivoire (A : Bâche noire ; B : Sac ; C : Claie sur aire cimentée ; D : Claie sur toit ; E : Claie haute).

Tableau VI : Fréquences d'utilisation des aires de séchage du gombo et type d'étalement.

	Aires de séchage				
	Bâche noire	Sac	Claie sur aire cimentée	Claie sur toit	Claie haute
Fréquence (%)	43,4	20,7	24,8	9,7	1,4

3.7. Durées de séchage

Durées de séchage en saison sèche

Le tableau VII présente la durée de séchage des fruits en saison sèche (période ensoleillée). Sur l'ensemble des personnes qui réalisaient le séchage avec des fruits découpés, près de 26,2 % n'arrivaient pas à déterminer la durée de séchage en saison sèche. Cependant, la majorité (48,7 %) a affirmé que le séchage des fruits découpés était approximativement compris entre 6 à 7 jours (Tableau VII).
Par ailleurs, les personnes qui utilisaient les fruits tels quels, estimaient que celui-ci durait un peu plus dans le temps. En effet, la majorité de ces personnes soutiennent que le séchage des fruits entiers allait de 10 à 11 jours en saison sèche. Toutefois, certaines personnes (9,8 %) n'arrivaient pas à estimer cette durée (Tableau VII).

Tableau VII : Durée de séchage du gombo en saison sèche.

Fruits découpés			**Fruits entiers**		
Non déterminée (%)	3 à 5 jours (%)	6 à 7 jours (%)	Non déterminée (%)	7 à 9 jours (%)	10 à11 jours (%)
26,2	25,1	48,7	9,8	22,6	67,7

Durées de séchage en saison humide
La durée de séchage des fruits du gombo était relativement longue en saison humide (pluie). Le tableau VIII présente la durée de séchage des fruits en saison humide. Qu'ils utilisent les fruits découpés ou entiers, la majorité des personnes interviewées n'arrivaient pas à déterminer avec exactitude la durée de séchage du gombo en saison humide. Cependant, la plupart des personnes (28,7 %) estimaient que l'opération pouvait s'effectuer sur 10 à 12 jours pour les fruits découpés. Toutefois, avec les fruits entiers, la majorité (47,3 %) soutenaient que le séchage en saison humide atteignait 16 à 18 jours (Tableau VIII).

Tableau VIII : Durée de séchage du gombo en saison humide.

Fruits découpés			**Fruits entiers**		
Non déterminée (%)	7 à 9 jours (%)	10 à 12 jours (%)	Non déterminée (%)	13 à 15 jours (%)	16 à 18 jours (%)
64,4	6,9	28,7	45,9	6,8	47,3

3.8. Fin de séchage
La figure 4 présente les signes par lesquels les producteurs déterminent la fin du séchage des fruits du gombo Baoulé. Il en ressort que l'ensemble des interviewés (73 %) estimaient que les fruits de gombo étaient qualifiés de sec lorsque ceux-ci pouvaient être facilement cassés avec les doigts. Toutefois, certains producteurs (27 %) se basaient sur le bruit caractéristique que les fruits secs produisaient pour déterminer la fin de l'opération (Figure 5)

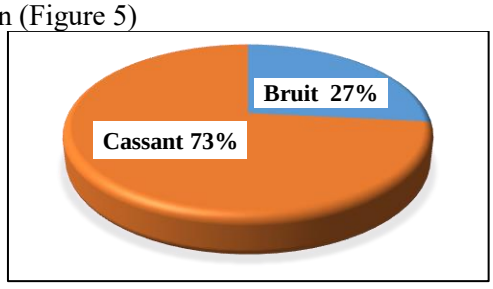


Figure 4 : Signes marquant la fin du séchage

3.9. Discussion
Parmi les activités post-récoltes du gombo, le séchage représente une étape très importante pour la conservation de ce légume-fruit. Les paysans, étant les acteurs les plus nombreux (58 %) des enquêtés, seraient donc à la base de la production du gombo. En effet, ces paysans sont de petits producteurs qui jouent un rôle essentiel dans la production nationale de légumes dont le gombo estimé à plus de 193 000 tonnes [9 ; 15]. Les personnes interviewées estimaient qu'après la récolte, la production était destinée à plusieurs effets : la vente à l'état frais, la consommation du ménage et au séchage (pour la conservation). La conservation du gombo permettrait donc de prolonger tant son utilisation, mais également de donner de la valeur ajoutée au produit. En effet, selon un rapport d'expertise, certains producteurs et

commerçantes de gombo estimaient que la transformation en produit sec serait plus avantageuse que la vente en frais car la valeur des produits séchés était supérieure à celle des produits frais déclassés [16].
La majorité des personnes qui pratiquent le séchage du gombo sont les femmes. Qu'elles soient célibataires, mariées ou veuves, elles ne manquaient à cette activité qui leur permet, tant de satisfaire leur besoin alimentaire de base que de participer aux charges familiales. Cela pourrait être lié au fait qu'en zones rurales, les potagers et les jardins sont le plus souvent tenus par les femmes qui y produisent les légumes. Dans le système traditionnel de production de légumes, les activités sont dévolues aux femmes et aux jeunes dans la famille [17]. Des chercheurs ont également fait ce constat lors d'une étude sur l'importance économique du gombo au Tchad. En effet, ils notent que la culture gombo représente une source de revenus importante pratiquée depuis le semis par près de 75 % de femmes [18].
La plupart des localités parcourues était des zones rurales ; ce qui pourrait justifier le nombre important de personnes non scolarisées. Ce constat est en accord avec des résultats de Célestin qui relève que c'est dans les zones rurales que les proportions des personnes n'ayant pas d'instruction sont les plus élevées [19]. La part importante que constituent les personnes non scolarisées pourrait impacter la qualité du gombo sec quant au non-respect de certaines étapes du process.
Le nombre important de Baoulé observé parmi les interviewés serait lié à l'appellation locale attribuée à ce légume. Selon les travaux de Fondio, les Baoulé restent attachés à leur gombo (gombo Baoulé) et les Malinké, Senoufo, Tagbanan, etc. au leur (gombo Dioula). La préférence des gombos selon l'ethnie semble indiquer qu'il y a un facteur culturel qui guiderait les consommateurs dans le choix des aliments [11]. Des travaux menés dans le V-Baoulé ont révélé que parmi les sauces les plus souvent consommées, figure la sauce à base de gombo frais ou sec. Cela signifierait que le séchage du gombo ferait partie des coutumes du peuple Baoulé d'où la part des paysans Baoulé parmi les acteurs [20].
Selon le rapport des travaux du cabinet ZECHLAB, il ressort que les zones rurales de la région du Haut-Sassandra concentre plus de 12 % des migrants qui sont pour la plupart des Burkinabés (75 %). Ceux-ci, pour la majorité, n'ayant aucun niveau d'instruction (56 %), exercent dans plusieurs secteurs d'activités principalement dans le secteur primaire (agriculture) (39 %) ou travaillent dans le commerce (23 %) [21]. Ce constat pourrait justifier la présence non négligeable des allogènes au nombre des acteurs qui pratiquent le séchage du gombo.
La fréquence d'utilisation des bâches et des claies dans le séchage du gombo est en conformité avec les résultats de Kouakou et *al*. [22]. En effet, les claies et les bâches noires sont couramment utilisées dans l'ensemble, même si quelques variations sont observées au niveau de leurs fréquences d'utilisation et donc de leur préférence [22]. Aussi, la préférence des bâches noires et des bâches en sac par les producteurs de riz de Yamoussoukro a déjà été signalée [23]. Toutefois, la forte utilisation des bâches noires pourrait s'expliquer en partie par son prix relativement bas qui en fait une aire de séchage à la portée de tous les producteurs [23]. De plus, les bâches dégagent le plus de chaleur ce qui sècherait les fruits plus rapidement, d'où la préférence du plastique noir [24].
Il importe de sécher les produits alimentaires immédiatement après la récolte. Ce qui n'est pas le cas. En outre, le non-respect des durées de séchage pourrait contribuer à la dépréciation de la qualité nutritive du gombo. En effet, le séchage représente une phase importante dans les opérations post-récoltes et influence la conservation du produit à partir d'un paramètre essentiel qui est la teneur en eau [24].
Les difficultés d'estimation de la durée de séchage pourraient être dues au faible niveau d'instruction des personnes interviewées. Quant à l'influence des saisons sur le séchage, elle serait due aux variations climatiques observées d'une saison à l'autre. En effet, en saison humide, l'humidité relative étant élevée, le procédé de séchage se trouve ralenti. Ceci pourrait expliquer les longues durées de séchage pouvant atteindre 18 jours selon les populations.

4. Conclusion

Cette étude a montré que le séchage du gombo de variété Tomi (*Abelmoschus caillei*) communément appelé gombo Baoulé étaient réalisé par différents acteurs. Ceux-ci avaient un niveau d'étude assez bas. Cette activité était essentiellement consacrée aux femmes, qu'elles soient célibataires, mariées ou même veuves. Le séchage du gombo baoulé était réalisé par plusieurs groupes ethniques vu son importance dans le bien-être alimentaire et socio-économique des populations. Toutefois, les Baoulés demeurent les principaux acteurs. Ils utilisaient principalement les jeunes fruits qu'ils séchaient tels quels sur différentes aires dont les fréquences d'utilisation étaient variables. Toutefois, les bâches en plastique noire étaient plus utilisées à cet effet. En outre, la durée de séchage était fonction de la saison et de la

forme du fruit. La fin du procédé s'observait généralement lorsque les fruits pouvaient être facilement cassés avec les doigts.

5. Bibliographie

[1]. Ministère de l'agriculture de Côte d'Ivoire. État des ressources phytogénétiques pour l'alimentation et l'agriculture. Second rapport national; 2009, Côte d'Ivoire.
[2]. Diarra, I. Dizoe, D.F. Sarka, C.G.L. et N'da, L. Pro-planteurs : Étude des Opportunités de Marché des cultures vivrières, rapport final, 2017, Côte d'Ivoire, pp 120.
[3]. Fondio, L. kouame, C. Djidi, A. et Traore, D. Caractérisation des systèmes de culture intégrant le gombo dans le maraichage urbain et périurbain de Bouaké dans le centre de la Côte d'Ivoire, Int. J.Biol. Chem. Sci., 2011, 5 (3) : pp 1178 – 1189.
[4]. Hamon, S. et Charrier, A., Large variation of okra collected in Benin and Togo. FAO/IBPGR, Plant Genetic Resources-Newsletter. 1985, 56; pp 52 – 58.
[5]. Maruis, C. Gerad, V. et Antoine, G. Le gombo, *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, une source possible de phospholipides. Agronomie et Biotechnologies, Oléagineux, Corps gras, Lipides, 1997, 4 (5) : pp 389 – 392.
[6]. Nana, R. Tamini, Z. et Sawadogo, M. Effet d'un stress intervenu pendant le stade végétatif et la phase de floraison chez le gombo. Int. J. Biol. Chem. Sci., 2009; 3 (5) : pp 1161 – 1170.
[7]. Conseil National de Lutte contre la Vie Chère. http ://Cnlvc.ci/2017.Cnlvc/2017/05/31/gombo. 2017, Côte d'Ivoire.
[8]. Fondio, L. Aïdara, S. Djidji, A. Zohouri, G. et Gnonhouri G. Diagnostic prophylactique du secteur maraîcher de la région d'Abidjan (Délégation Régionale Sud de l'ANADER) : Contraintes et ébauches de solutions. Rapport d'étude, CNRA, 2001, Bouaké, Côte d'Ivoire, pp 28.
[9]. FAOSTAT. http://fao.org/faostat/fr/#data/QCL; 2021.
[10]. Akassey P.R., Le guide de l'agriculture en Côte d'Ivoire. Tome IV, Edition PRAT/EUROPA, 1992, pp 286.
[11]. Fondio L., Contribution à la connaissance du développement du gombo Tomi : *Abelmoschus caillei* (A. Chev.) Stevels (Malvaceae) dans le Centre de la Côte d'Ivoire : Influence de l'apport d'eau et d'engrais en fonction des périodes de semis. Thèse de Doctorat, Université Felix Houphouët Boigny, Côte d'Ivoire, 2005.
[12]. Yao, A.B. Goula, B.T.A. Kouadio, Z.A. Kouakou, K.E. Kanté, A. et Sambou, S. Analyse de la variabilité climatique et quantification des ressources en eau en zone tropicale humide : cas du bassin versant de la Lobo au Centre-Ouest de la Cote d'Ivoire. Revue Ivoirienne des Sciences et Technologie, 2012, 19 : 136 – 157.
[13]. Goodman L.A. Snowball sampling. Annals of Mathematical Statistics, 1961, 20: 572 – 579.
[14]. Keita G. Performances zootechniques de reproduction et de croissance de la grenouille *Hoplobatrachus occipitalis* en milieu semi-contrôlé à Daloa (Centre-ouest ; Côte d'Ivoire), thèse de Doctorat, Université Jean Lorougnon Guédé, Côte d'Ivoire, 2023.
[15]. Hubert de Bon, Lassina, F. Patrick, D. Zana, C. et Yannick, B. Etude d'identification et analyse des contraintes à la production maraîchère selon les grandes zones agro-climatiques de la Côte d'Ivoire. Rapport d'expertise, 2019, Côte d'Ivoire, pp 140.
[16]. Tano, K. et Bancal, V. Etude des modalités de réduction des pertes après récolte dans les cultures maraichères en Côte d'Ivoire. Projet d'appui au développement des filières manioc et maraichers en côte d'ivoire (PRO2M), Rapport d'expertise, 2019, Côte d'Ivoire, pp 91.
[17]. MINADER., Plan National d'Investissement Agricole (PNIA) 2014-2020. Ministère de l'agriculture et du développement rural ; 2013, Côte d'Ivoire.
[18]. Alkhali, S. Sena, Y.G. et Simon, A., Importance économique et travaux de recherche sur le gombo. Réseau Africain pour le Développement de l'Horticulture, rapport d'expertise FAO, 2012, pp 10.
[19]. Langani, Y. Célestin, L.S. Dembélé, B. Ouédraogo, M. Ouoba, P. Kaboré, I. Namalgué, H.G. Sinaré, T. Ilboudo, F. Ndiaye, S. Barrère, M. GMboup, G. et Ayad, M., Enquête démographique et de santé Burkina Faso 1998 – 1999. Institut National de la Statistique et de la Démographie, 2000, Burkina Faso, pp 326.
[20]. Felix M.H. Etude biochimique et nutritionnelle des plantes alimentaires sauvages dans le sud du V-Baoulé, Côte d'Ivoire. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale Zürich, Suisse, 1992.
[21]. Mafou K.C. Le migrant en Côte d'Ivoire : Profil, perceptions, préférences et degré d'intégration. Rapport d'expertise, Friedrich-Ebert-Stiftung, ZECHLAB, Côte d'Ivoire, 2021.
[22]. Kouakou, B.J. Irié, B.Z. Dick, E. Nemlin, G. et Bomisso L. E. Caractérisation des techniques de séchage du cacao et influence sur la qualité de fèves commercialisées. Journal of Applied Biosciences, 2013, 64: pp 4813 – 4821.
[23]. Konan A., Modélisation des cinétiques du séchage solaire du riz paddy sous convection naturelle. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 2014.
[24]. Cruz, J.F., Troude, F. Griffon, D. et Herbert, J.P. Conservation des grains en régions chaudes. 2e édition, Centre d'Etudes et d'Expérimentation du Machinisme Agricole Tropical, 1988, pp 545.

Elimination du cyanure dans les épluchures de manioc

KOBENAN Kouakou N'guessan Stanislas[1]*, KOUAKOU N'goran David Vincent[1]

[1] *Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT – BOIGNY de Yamoussoukro, Laboratoire de Zootechnie Production Animale, BP 1093 Yamoussoukro, COTE D'IVOIRE.*
**Email : Stanislasbelo83@gmail.com*

Résumé
Le manioc (*Manihot esculenta*, Crantz) plante rustique, est un arbuste ligneux de la famille des Euphorbiacées. Les épluchures font partie des sous-produits de transformation du manioc. Ceux-ci contiennent une grande quantité d'acide cyanhydrique, substance toxique pour l'alimentation animale. L'objectif de cette étude est d'éliminer l'acide cyanhydrique dans les épluchures de manioc. Ainsi la méthodologie adoptée a consisté a collecté deux variétés d'épluchures de manioc fraiche (variété amer et doux) qui ont été broyé séparément avec un ferment, la pâte obtenue a été laissé fermenter. Par la suite, elle a été pressé et tamisé, la farine obtenue a été torréfié**.** Les résultats de cette étude montrent une réduction de 93,71% de la toxine au niveau des épluchures de la variété doux et une réduction de 95,21% pour la variété amère. La méthode de la fermentation combinée à la torréfaction permet une réduction de la toxine a des valeurs acceptables. Pour la suite des travaux, il serait judicieux de mener d'autres analyses complémentaires sur la farine d'épluchures de manioc afin de mieux juger de la qualité nutritionnelle de ce produit pour l'alimentation animale.
Mots Clés : farine épluchures manioc, acide cyanhydrique, qualité nutritionnelle

Removal of cyanide from cassava peels

Abstract
Cassava (Manihot esculenta, Crantz), a hardy plant, is a woody shrub of the Euphorbiaceae family. The peels are a by-product of cassava processing. They contain a large amount of hydrocyanic acid, a toxic substance for animal feed. The objective of this study is to eliminate hydrocyanic acid in cassava peels. Thus, the methodology adopted consisted in collecting two varieties of fresh cassava peels (bitter and sweet variety) which were ground separately with a ferment, the obtained paste was left to ferment. Subsequently, it was pressed and sifted, and the resulting flour was roasted. The results of this study show a reduction of 93.71% of the toxin in the peels of the sweet variety and a reduction of 95.21% for the bitter variety. The method of fermentation combined with roasting allows a reduction of the toxin to acceptable values. For further work, it would be advisable to carry out other complementary analyses on cassava peel flour in order to better judge the nutritional quality of this product for animal feed.
Keywords : cassava peelings flour, hydrocyanic acid, nutritional quality

1. Introduction

Le maïs, la source par excellence d'énergie traditionnelle pour les monogastriques, est de plus en plus concurrencé par l'homme et les industries agro-alimentaires, ce qui le rend moins disponible ou à des prix excessifs dans l'alimentation animale. Selon l'USDA en 2015, de septembre 2005 à septembre 2015 le prix du maïs a augmenté d'environ 71 %. Cette forte augmentation a contraint à la recherche de sources alternatives d'énergie pour remplacer une partie ou totalement le maïs dans l'alimentation des monogastriques. C'est dans cette optique que la farine de manioc a été incluse dans le régime alimentaire des monogastriques en substitution au maïs [1], [2] avec un avantage économique [3] –[5]. Cependant, la demande accrue du manioc pour des utilisations alimentaires et industrielles, principalement l'amidon peuvent menacer sa disponibilité future pour l'industrie de l'alimentation animale à des prix compétitifs [6]**.** Toutefois, lors de la transformation du manioc à usage alimentaire et industriel, de grandes quantités d'épluchures sont produites et celles-ci ont une faible valeur économique. De ce fait, la valorisation des épluchures, s'avère nécessaire pour limiter la concurrence alimentaire entre l'homme et les animaux, surtout que ces épluchures ont des valeurs alimentaires assez proches des tubercules [7]**.** Ainsi, une façon de valoriser efficacement les épluchures pourrait être de les utiliser comme ingrédients pour l'alimentation des monogastriques. Il existe des données publiées sur l'utilisation des épluchures de manioc comme matière première en remplacement du maïs dans la formule alimentaire des monogastriques, mais les résultats n'ont pas toujours été concluant [6]. Le taux d'incorporation de la farine d'épluchures diffère d'un auteur à l'autre à cause des facteurs antinutritionnels et toxiques (acide cyanhydrique) que contiennent les épluchures de manioc. En effet, à l'état frais les épluchures de racine

de manioc contiennent une grande quantité d'acide cyanhydrique (265,142 mg / kg) [8] toxique pour les animaux. Cette quantité varie selon le type de variété de manioc. La peau de la variété de manioc « amer » contient en moyenne 650 ppm de matière sèche et la pâte doit contenir 310 de ppm de MS de cyanure total ; les valeurs correspondantes pour les variétés « douces » étaient de 200 ppm de MS et 38 ppm de matière sèche respectivement [9]**.** De ce fait, la détoxification est une condition préalable pour l'utilisation des épluchures comme ingrédients pour l'alimentation animale. Ainsi, L'objectif de la présente étude est d'établir une méthode optimale de détoxification des épluchures de manioc permettant d'obtenir une farine de bonne qualité nutritionnelle.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel végétal

La matière première qui a été utilisée pour la réalisation de notre farine sont des épluchures de manioc qui découle de la transformation du manioc en attiéké (figure 1)



Figure 1 : Epluchures de manioc

2.2 Matériel technique

La fabrication de la farine d'épluchures de manioc a nécessité l'utilisation de plusieurs matériels notamment une bassine, une presse manuelle, un tamis, une poêle (figure 2).



Figure 2 : Matériel de fabrication de la farine (A, B, C)

2.3 Méthodes

2.3.1 Préparation de la farine d'épluchures de manioc

L'essai s'est déroulé à l'INP-HB de Yamoussoukro dans le mois de mars 2021. Les épluchures de manioc fraîches ont été collectées auprès des femmes transformatrices de manioc. La méthode de la fabrication de la farine d'épluchures de manioc a consisté à broyer les épluchures fraîches. La pâte obtenue a été **fermenter pendant 48h puis** presser afin d'extrait le maximum d'effluents. Le gâteau obtenu a été tamisé et torréfié pour l'obtention d'une farine saine.

2.3.2Dosage de l'acide cyanhydrique

Ce dosage a été effectué selon la méthode de [10]**.** 20 g d'échantillon ont été macérés dans 200 cm3 d'eau distillée pendant 3 à 4 h, suivi de la distillation pour recueillir le distillat sur 20 cm3 de solution de soude contenant 0,5 g de soude. Ensuite, 100 cm3 du distillat sont prélevés et 8 cm3 d'iodure de potassium (KI) à 5 % y sont ajoutés. Le dosage se fait avec une solution de nitrate d'argent (AgNO3 0,02N). Selon cette méthode, l'ion CN- tend à se combiner avec l'ion Ag+, pour former un précipité de cyanure d'argent AgCN. Ce précipité ne se forme pas dans un milieu ammoniacal. La fin de la réaction est obtenue lorsque tous les ions CN- ont réagi ; l'ion Ag+ se combine avec les ions I- de l'indicateur iodure de potassium (KI) et le nitrate d'argent (AgNO3) rend la solution opalescente. Soit à la quantité de AgNO3 en ml obtenue en fin de dosage, la quantité d'acide cyanhydrique (HCN) en mg d'échantillon est obtenue par la formule :

$$A \times 1{,}08 = \text{mg HCN}$$

2.4 Analyse statistique des résultats

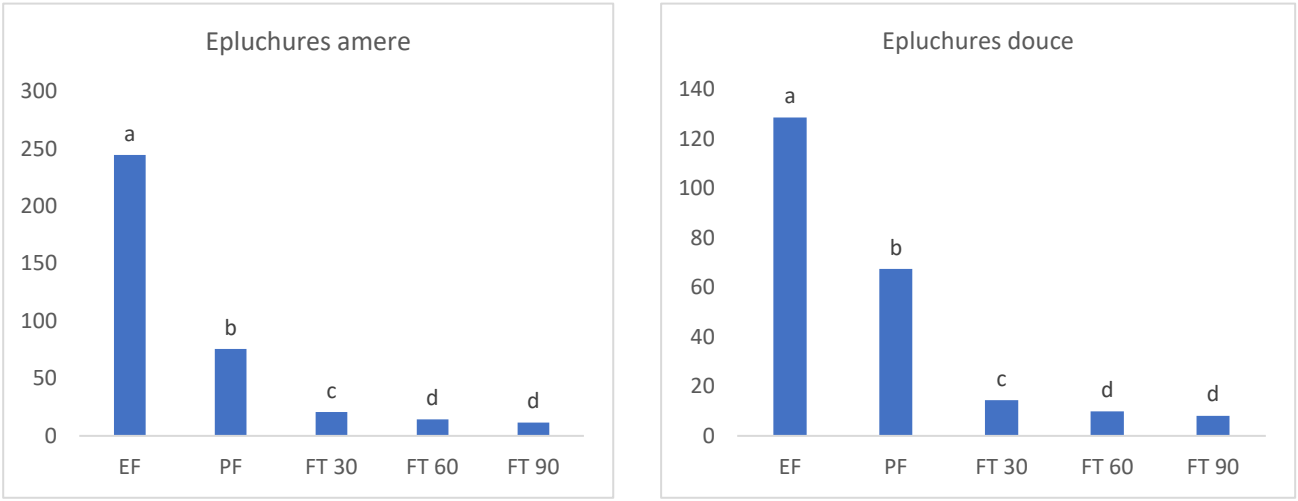
Les résultats ont été soumis à des analyses de variances (ANOVA) réalisées avec le logiciel Stastica 7.0 en vue de comparer les moyennes. En cas de différence significative, le test de Newman-Keuls a permis d'identifier les moyennes responsables de la différence observée au seuil de 5%.

3 Résultats

Teneur en cyanure dans les épluchures fraiches, la pâte fermentée et la farine torréfié

Les teneurs en anti-nutriment de deux variétés d'épluchures de manioc (amère et douce) sont illustrées à la figure 1.

Les teneurs en cyanure sont des moyennes ± écart type (n=3) ; les lettres différentes en haut de la barre



indiquent des valeurs significativement différentes selon le test de comparaison de Fischer à α= 0,05 (P<0,05) ; les barres avec la même lettre ne sont pas significativement différentes les unes des autres ; EF : Epluchure fraiche, PF : Pate fermentée, FT30 : Farine torréfié à 30°C, FT60 : Farine torréfié à 60°C, FT90 : Farine torréfié à 90°C.

Figure 1 : Teneurs totales en cyanure dans les deux variétés d'épluchures de manioc

Les résultats obtenus ont révélé que les épluchures de type de manioc amer contenaient une teneur élevée en cyanure, par rapport aux épluchures de type de manioc doux : la teneur en cyanure dans les épluchures de type de manioc amer est de 244,35±1,35 mg/kg tandis que celle obtenus à partir des épluchures de type de manioc doux est de 128,7±1,5 mg/kg.

3.2 Effet de la transformation sur la teneur en cyanure des épluchures de manioc

L'évaluation de la teneur en cyanure des épluchures de manioc a montré que la toxicité des épluchures diminuait significativement avec la transformation quel que soit la variété utilisée (Tableau 1). Après broyage des épluchures avec l'ajout du ferment (magnan), la teneur résiduelle en cyanure dans la pâte fermenté pendant 48H a diminué de 69,06% pour les épluchures de type amer et de 49,65 % pour les épluchures de type doux. Ensuite, après pressage et torréfaction à 30°C pendant 15 min de la pâte fermenté, la farine obtenue avait une teneur résiduelle en cyanure diminué de 72,61% pour les

épluchures de type amère et de 78,66% pour les épluchures de type doux. Aussi une diminution de la teneur résiduelle en cyanure de 80,95% et de 85,33% respectivement pour les épluchures de type amer et doux a été obtenu lorsque la farine est torréfiée à 60°C pendant 15 min. cependant aucune différence significative de la diminution de la teneur en cyanure n'a été observé entre la farine torréfiée à 60°C et 90°C pendant 15min.

Tableau 1 : Composition en anti-nutriments des épluchures de manioc fermentée obtenue par différentes méthodes de transformation.

Étapes de transformation	**Variété douce (Caman) mg/kg**	**Variété amère (Yacé) mg/kg**
Epluchures fraiche	128,7±1,5[a]	244,35±1,35[a]
Pate Fermenté	67,5±2,7[b]	75,6±2,7[b]
Farine Torréfiée 30°C pendant 15 min	14,4±1,5[c]	20,7±1,5[c]
Farine Torréfiée 60°C pendant 15 min	9,9±1,5[d]	14,4±1,55[d]
Farine Torréfiée à 90°C pendant 15 min	8,1±2,7[d]	11,7±1,55[d]

Les valeurs sont des moyennes ± écart type (n=3).
Les moyennes ne partageant aucune lettre d'une étape de transformation a une autre étape sont significativement différentes.

Discussion

La présente étude montre que la fermentation combinée à la torréfaction diminue la teneur en cyanure et modifie les caractéristiques biochimiques des épluchures de manioc qu'ils s'agissent du type amer ou doux.

La teneur en cyanure dans les épluchures dépend du type de variétés, du stade de maturité, l'état nutritionnel des plantes, les conditions saisonnières et climatiques et les pratiques agronomiques du manioc [11]. [12] ont trouvé une teneur de 265,142 mg/kg en HCN dans les épluchures de manioc fraiche, ce qui selon eux montre le potentiel toxique des épluchures de manioc [13] ont rapporté une teneur en cyanure dans des pelures fraîches de manioc de la variété « amère » de 710,98 mg/kg. Tewe et Iyayi (1989) ont montré que le niveau de HCN des épluchures des variétés de manioc fraîches « amères » contient entre 364,2 et 814,7 mg/kg, avec une moyenne de 650 mg/kg, par rapport au niveau moyen de 200 mg/kg pour le sucré variétés. La teneur en cyanure des épluchures de manioc fraiche des deux variétés était significativement plus élevée ($p<0,05$) par rapport aux farines d'épluchures obtenues par la méthode de la fermentation combinée à la torréfaction qui ont montré une réduction de la teneur en cyanure. La réduction de la teneur en cyanure des épluchures traités pourrait être due à l'effet synergique de la perte de glycosides cyanogènes sur l'hydrolyse par la linamarase au cours de la fermentation [14], l'évaporation du cyanure d'hydrogène pendant la torréfaction, les changements dans la formation texturale des tissus végétaux, la diffusion des vacuoles. les glycosides cyanogéniques liés lorsqu'ils entrent en contact avec la linamarase liée à la membrane, le clivage ou la macération des tissus végétaux qui exposent le glycoside cyanogénique à la linamarase au contact de l'eau par pression pendant le traitement du manioc [15], les activités métaboliques des micro-organismes inhérents [16], capacité des micro-organismes à sécréter des enzymes extracellulaires (amylase, xylanase et linamarase), augmentation de la masse cellulaire et formation d'un complexe hydrolytique force de liaison au composé cyanure.

4 Conclusion

La concurrence alimentaire entre l'homme et les monogastriques devient préoccupante en raison de l'augmentation de la population humaine et de l'utilisation commun de la source d'énergie (maïs). Pour pallier ce problème, il est donc nécessaire d'identifier d'autres sources alimentaires non-conventionnelles. Ainsi, l'utilisation de la farine d'épluchures de manioc en substitution au maïs est une voix alternative pour la résolution à ce problème. Mais plusieurs contraintes limitent son utilisation totale pour l'alimentation des monogastriques. Parmi elles, la teneur élevée en fibre et la faible teneur en protéine. Mais la principale contrainte est la présence de facteur toxique à savoir les glucosides cyanogènes. Diverses méthodes montrent la possibilité de réduire considérablement ce facteur limitant.

5. Bibliographies

[1]. Kreman, K. « Effets de l'utilisation du manioc comme source d'énergie alimentaire sur les performances de production de la poule locale du Cameroun », 2011.
[2]. Kana, J.R, Tadjong, R.N, Kuietche H.M, Tefack Y, Zambou H, et Alexis Teguia, « Valorisation des résidus de manioc en substitution du maïs dans la ration alimentaire du poulet de chair », Cameroun, p. 11, 2014.
[3]. Anaeto, M. et L. Adighibe, « Cassava root meal as substitute for maize in layers ration », *Rev. Bras. Cienc. Avic.*, vol. 13, nº 2, p. 153-156, juin 2011, doi: 10.1590/S1516-635X2011000200010.
[4]. Diarra, S.S.D. ; Sandakabatu, D. ; Perera, P. Tabuaciri et Mohammed, U. « Growth Performance, Carcass Measurements and Organs Weight of Broiler Chickens Fed Cassava Copra Meal-based or Com-mercial Finisher Diets in Samoa » p. 7, 2014.
[5]. Khan, S. H. « Sweet potato (Ipomoea *batatas* (L.) Lam) as feed ingredient in poultry diets », *World's Poultry Science Journal*, vol. 73, nº 1, p. 77-88, mars 2017, doi: 10.1017/S0043933916000805.
[6].Diarra, S. S. « Peel meals as feed ingredients in poultry diets: Chemical composition, dietary recommendations and prospects », *J Anim Physiol Anim Nutr*, vol. 102, nº 5, p. 1284-1295, oct. 2018, doi: 10.1111/jpn.12954.
[7]. Bindelle, J. et Buldgen, A. « Utilisation des plantes à tubercules ou à racines tubéreuses en alimentation animale », vol. 4, p. 8, 2004.
[8]. van de Ven, A. L. « Rapid tumoritropic accumulation of systemically injected plateloid particles and their biodistribution », *Journal of Controlled Release*, vol. 158, nº 1, p. 148-155, févr. 2012, doi: 10.1016/j.jconrel.2011.10.021.
[9]. O. O. Tewe, « Indices of cassava safety for livestock feeding », p. 9, 1994.
[10]. Liebig–Denige, « Dosage de l'Acide Cyanhydrique Meded. Landbouw Hogeschool: Wageningen », p. 71, 13p, 1971.
[11]. Manano, J., Ogwok, P., et Byarugaba-Bazirake, G. W. (2017). Chemical Composition of Major Cassava Varieties in Uganda, Targeted for Industrialisation. *Journal of Food Research*, *7*(1), 1. https://doi.org/10.5539/jfr.v7n1p1
[12]. Adriani, Y., Sukaya, S., Ratu, S., & Abun, A. (2012). The quality of fermented cassava tuber skin as herbivorous fish feed. *Lucrari Stiintifice–Seria Zootehnie*, *57*.
[13]. Olafadehan, O. A., Olafadehan, O. O., Obun, C. O., Yusuf, A. M., Adewumi, M. K., Omotugba, S. K., & Daniel, N. E. (2012). Influence of processing cassava peels on the hydrogen cyanide concentration, nutritive value and performance of growing rabbits. *Tropical Animal Health and Production*, *44*(2), 285-291. https://doi.org/10.1007/s11250-011-0016-x
[14]. Padmaja G. Détoxification du cyanure dans le manioc pour l'alimentation humaine et animale. *Crit Rev Food Sci Nutr*, **1995,** 35ÿ: 299-339
[15]. Asegbeloyin JN, Onyimonyi AE. L'effet de différentes méthodes de traitement sur le cyanure résiduel du gari. *Pakistan Journal of Nutrition*, **2007,** 6ÿ: 163-166.
[16]. Aro SO. Amélioration de la qualité nutritive du manioc et de ses sous-produits par la fermentation microbienne. *Afr J Biotechnol*, **2008,** 7ÿ: 4789-4797.

Impact de la formulation et du traitement thermique de nectars de pastèque (*Citrullus lanatus*) sur le lycopène

NIANE Khadim[1,2], Seid ALI Mahamat[3], AYESSOU Nicolas Cyrille[1,2], SOW Alioune[2,4], BALDE Samba[1,2], CISSE Oumar Ibn Khatab[2,5]

[1] *Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), ESP-UCAD, Dakar (Sénégal)*
[2] *Centre d'Etudes sur la Sécurité Alimentaires et les Molécules Fonctionnelles (CESAM-RESCIF), ESP-UCAD, Dakar (Sénégal)*
[3] *Université d'Abéché (Tchad)*
[4] *Université de Gaston Berger, Saint-Louis (Sénégal)*
[5] *Institut National de Sciences Agronomiques (INSA), Thiès (Sénégal)*

RESUME :
Très prisée par les consommateurs, la pastèque est riche en eau, mais également en micronutriments dont le lycopène, pigment responsable de la coloration rouge. C'est également un antioxydant très puissant qui présente de nombreuses vertus dont la prévention et le traitement de certaines maladies. La transformation en nectar des pastèques combiné avec un traitement pourrait occasionner plusieurs modifications dont l'altération coloration. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude sur la variation de la teneur en lycopène dans les nectars. Ainsi, des nectars de 12 °Brix et 15 °Brix ont été préparées à partir de trois variétés de pastèque (Sugar Baby, Crimson Sweet et Charleston Grey). Pour étudier la stabilité, deux barèmes de pasteurisation (85 °C/15 min et 95 °C/15 min) et un barème de stérilisation (105 °C/15 min) ont été appliqués aux différents nectars produits. Les résultats obtenus ont montré que la variété Sugar Baby est plus riche en lycopène (24,39 $mg.kg^{-1}$) avec un pH plus élevé (5,80). En outre, l'étude de l'évolution de la teneur en lycopène a montré, pour la variété Sugar Baby, une augmentation avec l'ajout de sucre et avec le traitement thermique (avec un maximum de 42,83 $mg.kg^{-1}$ pour $V_1F_2T_3$). Par contre, pour les variétés Crimson Sweet et Charleston, les valeurs maximales sont obtenues, en dehors des nectars bruts traités thermiquement, pour ceux formulés à 12 °B (10,46 $mg.kg^{-1}$ pour $V_2F_2T_3$ et 18,40 $mg.kg^{-1}$ pour $V_3F_2T_3$). Sans aucune conséquence sur la santé, la formulation combinée à un traitement thermique permettrait de préserver la teneur en lycopène des nectars de pastèque.
Mots-clés : Pastèque, *Citrullus Lanatus*, nectars, stockage, variété, micronutriment

1. Introduction

La pastèque (*Citrullus Lanatus*) est une plante de la famille des Cucurbitacées. Son fruit est une baie particulière, de forme sphérique, plus ou moins oblongue [1]. Sa chair qui peut être rouge, jaune, verdâtre ou blanche pèse généralement entre 4 à 16 kg mais des fruits de 120 kg sont observés [1]. Plusieurs composés bioactifs ont été déterminés et les effets bénéfiques démontrés par des études in vivo et in vitro [2]. La pastèque est, en outre, très riche en composés phénoliques, qui sont principalement des dérivés d'acide hydroxycinnamique et en lycopène qui donne à la pastèque sa coloration rouge caractéristique et sa puissante activité antioxydante [3,4]. Le lycopène, appartenant à la famille des caroténoïdes, est un pigment qui n'est présent naturellement que dans les tissus des plantes et des algues. C'est également un antioxydant très puissant de par sa capacité de jouer un rôle de piégeur de radicaux libres. Il possède, en outre, le taux d'extinction d'oxygène singulet le plus élevé de tous les caroténoïdes testés à partir de systèmes biologiques [5]. Le lycopène présente des effets bénéfiques sur de nombreuses pathologies dont les maladies cardiovasculaires, la prévention et le traitement de certains cancers tel que le cancer de la prostate [6-8]. Le jus de pastèque est produit commercialement avec un traitement thermique qui peut provoquer différents types de modifications telles que la coloration, la saveur ou encore d'autres attributs mais, néanmoins, des traitements non thermiques sont utilisés [9-13].
Ainsi, l'objectif de ce travail est d'étudier, d'une part, l'évolution de la concentration en lycopène au cours de la formulation de nectars de pastèque, et d'autre part, évaluer l'effet du traitement thermique appliqué sur la stabilité des produits.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Pour l'étude, trois variétés de pastèque cultivées au Sénégal ont été utilisées. Il s'agit des variétés Sugar Baby (Figure 1a), Crimson Sweet (1b) et Charleston Grey (Figure 1c).



Figure 1 : Variétés de pastèque : Sugar Baby (A), Crimson Sweet (B) et Charleston Grey (C)

2.2. Formulation

Séparément, les trois (3) variétés de pastèques (Sugar Baby (V1), Crimson Sweet (V2) et Charleston Grey (V3)) ont été découpées en morceaux et les pulpes rouges récupérées. Pour l'obtention de nectar brut ($V_1F_1T_0$ pour Sugar Baby, $V_2F_1T_0$ pour Crimson Sweet et $V_3F_1T_0$ pour Charleston Grey), la pulpe a été broyée à l'aide d'un mixeur à jus électrique (LOKI type LBL 201-C). Deux formulations, à 12 °Brix (F2) et à 14 °Brix (F3), ont été, ensuite, effectuées avec chaque variété. La quantité de saccharose ajoutée est fonction de la teneur en extrait sec soluble initiale et finale (tableau 1) désirée. Tous les produits formulés et ceux bruts ont été conditionnés dans des flacons en verre enroulés de papier aluminium.

2.3. Traitement thermique

Tous les produits formulés et bruts de chaque variété ont été stabilisés par traitement thermique. Pour la stabilisation, deux barèmes de pasteurisation (85 ± 0,2 °C/15 min et 95 ± 0,2 °C/15 min) et un barème de stérilisation (105 ± 0,2 °C/15 min) ont été choisis. La pasteurisation a été effectuée à l'aide d'un bain-marie (Memmert) et la stérilisation dans un autoclave. Pour la pasteurisation, un flacon témoin est utilisé pour suivre l'évolution de la température à cœur.

2.4. Codification des échantillons

La codification des échantillons a été effectuée à trois niveaux (Selon la variété V, la formulation effectuée F et le traitement thermique appliqué T). Ainsi, la dénomination de chaque échantillon a été présentée sous la forme VxFyTz avec :

- x égale 1, 2 ou 3 avec 1 pour Sugar Baby, 2 pour Crimson Sweet et 3 pour Charleston Grey ;
- y égale 1, 2 ou 3 avec 1 pour les produits bruts, 2 pour ceux à 12 °B et 3 pour ceux à 14 °B ;
- z égale 0, 1, 2 ou 3 avec 0 pour les produits sans traitement thermique, 1 pour ceux à 85 °C, 2 pour ceux à 95 °C et 3 pour ceux à 105 °C.

2.5. Méthodes analytiques

Pour l'étude, différentes analyses ont été effectuées. La teneur en extrait sec soluble (brix), qui s'exprime en $g.100g^{-1}$ de produit, a été déterminée à l'aide d'un réfractomètre numérique ATAGO PAL-α. Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre analogique (HANNA HI 223) avec une précision de 0,05 à 25 °C (Normes NF V76-122). Pour déterminer les paramètres de couleurs (L*a*b) des nectars, un colorimètre (CM-5, Konica Minolta Sensing Americas Inc., US) a été utilisé. Les différents composants de couleur permettent de définir le produit suivant l'espace tridimensionnel avec L* indiquant la clarté ou luminance qui varie du noir au blanc ; a* qui correspond au couple antagoniste vert-rouge et b* correspondant au couple antagoniste bleu-jaune. La teneur en lycopène a été déterminée en utilisant la méthode décrite par Benakmoum et al. [14]. Pour cela, une centrifugation de l'extrait avec un mélange Hexane/Acétone/Ethanol (50/50/1) est effectuée à 5 000 $trs.min^{-1}$ pendant 15 minutes. La phase organique obtenue a été récupérée avec de l'hexane, avant d'effectuer une mesure de l'absorbance à 472 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Shumadzu UVmini-1240).

2.6. Analyses statistiques

Les résultats des différentes analyses effectuées ont été soumis à un traitement statistique. En outre, les logiciels Statistica (version 7.1) et Minitab (version 17.3.1) ont été utilisés pour les analyses de variance (ANOVA) et les analyses corrélations corrélation (coefficients de corrélation de Pearson) au seuil de signification de 5 %.

3. Résultats et discussions

Les propriétés physico-chimiques et biochimiques des nectars bruts sont consignées dans le tableau 1. Les résultats de l'étude de corrélations entre les différents paramètres des produits bruts sont présentés dans le tableau 2. Les résultats de la teneur en lycopène des échantillons a permis d'obtenir les figures 2, 3 et 4.

3.1. Caractérisation des pastèques

Les résultats de caractérisation des trois variétés de pastèque sont consignés dans le tableau 1. Ce tableau montre globalement des différences significatives entre les pastèques. En termes de pH, il n'existe pas de différences significatives entre les variétés Crimson Sweet (5,20) et Charleston Grey (5,21). Ces valeurs sont supérieures au pH de pastèque avec graines obtenus par Perkins [15]. Par contre, des différences sont notées avec la variété Sugar Baby (5,80) qui est moins acide. Ce pH est identique à celui observé par Perkins [15] sur des variétés de pastèque mure sans graines. En outre, des différences significatives sont notées, pour la teneur en extrait sec soluble (Brix), entre les pastèques (9,17 $g.100g^{-1}$ pour Sugar Baby, 6,57 $g.100g^{-1}$ pour Crimson Sweet et 8,07 $g.100g^{-1}$ pour Charleston Grey). La richesse en extrait sec de la variété Sugar Baby peut également expliquer le pH élevé. Comme pour l'extrait sec, la teneur en lycopène présente des différences significatives pour toutes les variétés (24,39 $mg.kg^{-1}$ pour Sugar Baby, 6,23 $mg.kg^{-1}$ pour Crimson Sweet et 13,61 $mg.kg^{-1}$ pour Charleston Grey). La variété Sugar Baby présente la teneur en lycopène la plus élevée. La teneur en lycopène, la plus faible, obtenue avec la variété Crimson Sweet est le quart de celle de Sugar Baby. Cet écart important pourrait s'expliquer par les conditions de cultures mais également le degré de maturité des pastèques. Les concentrations de toutes les variétés de pastèque sont, par contre, très inférieures à celles obtenues par Adetutu [16] (45,38 $mg.kg^{-1}$) et Perkins [15] (43,4 $mg.kg^{-1}$ pour des pastèques avec graines et 71,2 $mg.kg^{-1}$ pour celles sans graines). Ces faibles concentrations peuvent s'expliquer, d'une part, par le degré de maturité des pastèques et, d'autre part, les conditions culturales.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques et biochimiques des nectars de pastèque bruts

Paramètres	Sugar Baby	Crimson Sweet	Charleston Grey
pH	$5,80 \pm 0,02^{a}$	$5,20 \pm 0,03^{b}$	$5,21 \pm 0,01^{b}$
Brix ($g.100\ g^{-1}$)	$9,17 \pm 0,15^{a}$	$6,57 \pm 0,06^{b}$	$8,07 \pm 0,06^{c}$
Teneur en Lycopène ($mg.kg^{-1}$)	$24,39 \pm 0,15^{a}$	$6,23 \pm 0,05^{b}$	$13,61 \pm 0,56^{c}$
L*	$43,04 \pm 0,30^{a}$	$42,88 \pm 0,22^{a}$	$43,17 \pm 0,17^{a}$
a*	$10,76 \pm 0,46^{a}$	$4,50 \pm 0,74^{b}$	$7,09 \pm 0,30^{c}$
b*	$3,15 \pm 0,22^{a}$	$- 0,93 \pm 0,36^{b}$	$2,00 \pm 0,71^{c}$
IB	$24,67 \pm 1,23^{a}$	$5,23 \pm 1,94^{b}$	$16,08 \pm 1,80^{c}$
ΔE	$0,00 \pm 0,00^{a}$	$7,48 \pm 1,30^{b}$	$3,91 \pm 0,62^{c}$

3.2. Analyses statistiques

L'étude de variance entre les paramètres physico-chimiques et biochimiques (Tableau 1) indique des différences significatives pour la variation de la coloration rouge (paramètre a*) pour toutes les pastèques (10,76 pour Sugar Baby, 4,50 pour Crimson Sweet et 7,09 pour Charleston Grey). Ces variations importantes du paramètre a* pourrait être confirmé la forte corrélation (tableau 2) avec la teneur en lycopène (0,98). Toutes les valeurs de a*, obtenues pour les pastèques, sont très inférieures à celles observées par Perkins [17] dont, entre autre, la variété Crimson Sweet (a* = 20,0). Ces différences sont également observées pour les écarts de couleur entre Sugar Baby et les autres pastèques (7,48 avec Crimson Sweet et 3,91 avec Charleston Grey). Les écarts obtenus dépassent le seuil minimal de perceptibilité de la différence de couleur par un observateur de 2,00 définit par Mokrzycki [18]. En outre, la très faible concentration en lycopène de la variété Crimson Sweet pourrait expliquer ce fort écart de couleur.

L'étude des corrélations (tableau 2) entre les différents paramètres analytiques montre globalement qu'elles sont significatives, excepté la luminance (L*) mais aussi entre b* et le pH. Le tableau montre

également que la concentration en lycopène augmente fortement par rapport au pH (0,89), au brix (0,97) et aux paramètres de couleur (0,98 pour a*, 0,91 pour b* et 0,97 pour IB). Ces fortes corrélations pourraient s'expliquer par les propriétés biochimiques des lycopène qui sont des caroténoïdes (pigments solubles). Par contre, la teneur en lycopène est inversement corrélée à la différence de couleur entre les pastèques (- 0,97). Cela peut s'expliquer, par le fait, que les écarts de couleur sont déterminés par rapport à la pastèque la plus riche en lycopène (Sugar Baby), et qu'une augmentation de la concentration des autres variétés tendrait vers les caractéristiques chromatiques de Sugar Baby (réduction d'écart de couleur).

Tableau 2 : Corrélations entre les paramètres biochimiques des nectars de pastèque bruts

	pH	**Brix** g.100g^{-1}	**Lycopène** g.kg^{-1}	**L***	**a***	**b***	**IB**	**ΔE**
Brix g.100 g^{-1}	**0,77** p 0,03							
Lycopène mg.kg^{-1}	**0,89** p 0,00	**0,97** p 0,00						
L*	**-0,30** p 0,47	**0,16** p 0,71	**0,02** p 0,97					
a*	**0,88** p 0,00	**0,96** p 0,00	**0,98** p 0,00	**0,11** p 0,79				
b*	**0,65** p 0,08	**0,96** p 0,00	**0,91** p 0,00	**0,41** p 0,32	**0,92** p 0,00			
IB	**0,79** p 0,02	**0,98** p 0,00	**0,97** p 0,00	**0,26** p 0,54	**0,98** p 0,00	**0,98** p 0,00		
ΔE	**- 0,83** p 0,01	**-0,96** p 0,00	**-0,97** p 0,00	**-0,23** p 0,59	**0,99** p 0,00	**-0,95** p 0,00	**- 0,99** p 0,00	

3.3. Etude évolution de la concentration en lycopène

La teneur en lycopène, des produits bruts et ceux formulés et ayant subis un traitement thermique, est déterminé et les différents résultats ont permis d'obtenir les figures 2, 3 et 4. Ces figures représentent l'évolution de la concentration en lycopène en fonction des caractéristiques des échantillons (variété, formulation et traitement thermique). Les variétés V1 (Sugar Baby), V2 (Crimson Sweet) et V3 (Charleston Grey) ont été formulées (F1 pour les produits bruts, F2 pour ceux à 12 °B et F3 pour ceux à 15 °B) avant d'effectuer le traitement thermique (T1 pour un traitement à 85 °C, T2 à 95 °C et T3 à 105 °C).

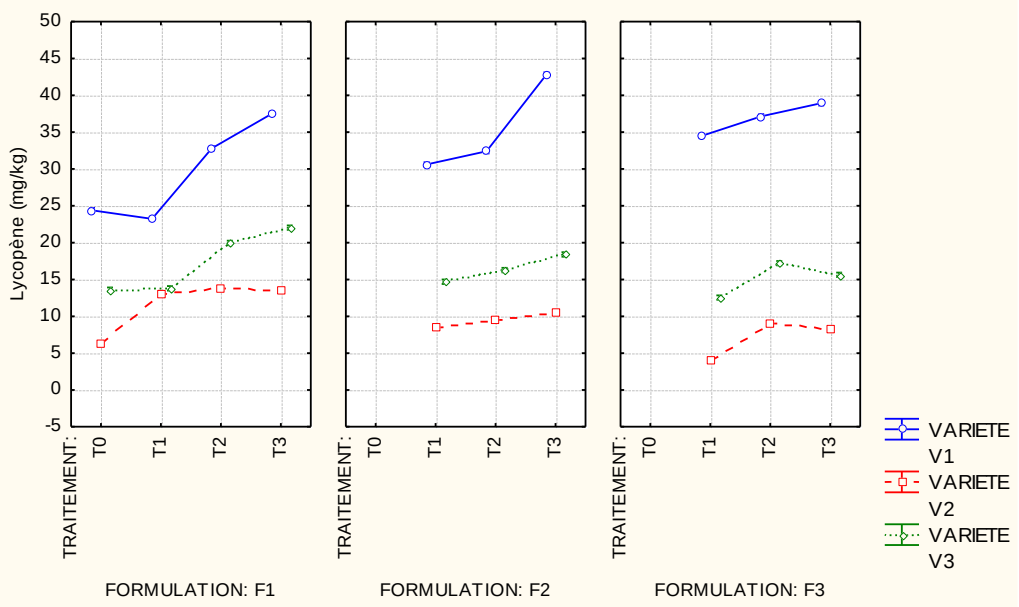


Figure 2 : Evolution de la teneur en lycopène en fonction du traitement pour chaque formulation

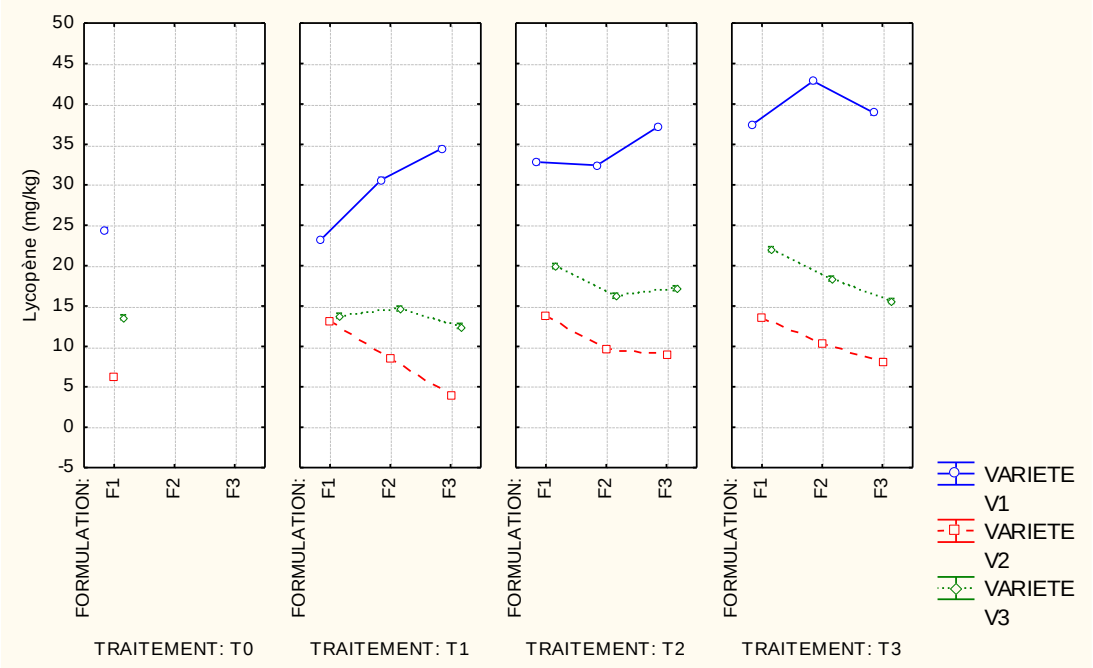


Figure 3 : Evolution de la teneur en lycopène en fonction de la formulation pour chaque variété

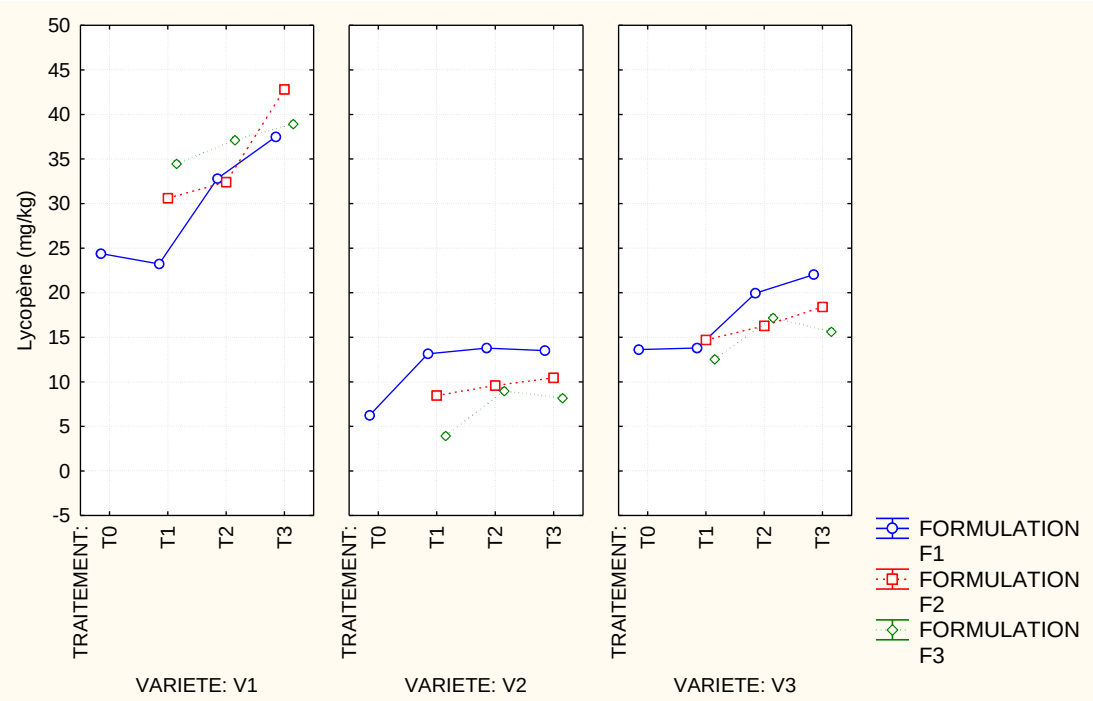


Figure 4 : Evolution de la teneur en lycopène en fonction des variétés pour chaque formulation

L'analyse de la figure 2 montre que, quelle que soit la formulation effectuée, il y'a une augmentation de la teneur en lycopène de Sugar Baby en fonction du traitement thermique (de 24,39 mg.kg^{-1} pour $V_1F_1T_0$ à 42,83 mg.kg^{-1} pour $V_1F_2T_3$). En outre, l'augmentation la plus importante est obtenue pour la formulation à 12 °B (F2) avec $V_1F_2T_1$ (30,61 mg.kg^{-1}) et $V_1F_2T_3$. Cette forte augmentation peut s'expliquer par le faible ajout de sucre qui aurait permis, avec l'effet de la chaleur de traitement, la libération du lycopène contenu dans chromoplastes de la pastèque [19, 20]. En effet, des études effectuées sur la tomate ont montré que le lycopène serait être stocké sous forme globulaire, tubulaire, sous forme de cristalloïdes entourés ou non de membranes, ou dissous dans des plastoglobules, gouttelettes lipidiques enfermant des caroténoïdes et des tocophérols [21, 22]. Une baisse de la concentration initiale en lycopène est également remarquée pour la pastèque brute pasteurisée à 85 °C/15

min (23,23 mg.kg^{-1} pour $V_1F_1T_1$). Cela pourrait s'expliquer, d'une part, par la rigidité de l'enveloppe des chromoplastes qui résiste au chauffage appliqué et, d'autre part, par la dégradation du lycopène en solution. Concernant la variété Charleston Grey (V3), une augmentation en fonction du traitement thermique est notée uniquement pour les produits bruts (F1) et ceux à 12 °B (F2). Une augmentation de concentration plus faible que ceux obtenus avec Sugar Baby est également notée. Cette augmentation pourrait s'expliquer par la concentration initiale en lycopène faible dans le nectar brut. La concentration maximale en lycopène obtenue après traitement thermique (22,03 mg.kg^{-1}) est inférieure à celle de nectar brut de Sugar Baby (24,39 mg.kg^{-1} pour $V_1F_0T_0$). Pour les produits formulés à 12 °B de la variété Crimson Sweet, une faible augmentation de lycopène a été notée. Pour ceux bruts, ayant subis un traitement thermique, une baisse de la concentration en lycopène a été observée au-delà de 85 °C. Pour les variétés Crimson Sweet et Charleston Grey, formulées à 15 °B, les concentrations les plus élevées ont été obtenues avec un traitement thermique à 95 °C. Ces résultats pourraient être dus à la faible concentration en lycopène des deux variétés de pastèques.

La figure 3 permet d'observer l'impact de la formulation sur le traitement thermique des pastèques. Ainsi, pour la variété Sugar Baby, une augmentation a été globalement observée pour les traitements thermiques à 85 °C et 95 °C. Pour le traitement à 105 °C, une dégradation de lycopène est constatée au-delà de 12 °B. Cela peut s'expliquer par la quantité de sucre ajouté, mais aussi par le traitement thermique assez élevé, pouvant causer une dégradation de lycopène. Pour la variété Crimson Sweet, il y a une augmentation de lycopène pour tous les produits bruts (de 6,23 mg.kg^{-1} pour $V_2F_1T_0$ à 13,14 mg.kg^{-1} pour $V_2F_1T_1$, 13,78 mg.kg^{-1} pour $V_2F_1T_1$ et 13,50 mg.kg^{-1} pour $V_2F_1T_1$). Par contre, une baisse importante de la concentration en lycopène est observée pour les tous les produits formulés (3,94 pour mg.kg^{-1} pour $V_2F_3T_1$, 9,00 mg.kg^{-1} pour $V_2F_3T_2$ et 8,18 mg.kg^{-1} pour $V_2F_3T_3$). Cette baisse peut s'expliquer par la faible concentration en lycopène de la variété Crimson Sweet. Concernant la variété Charleston Grey, il n'y a pas de tendance globale qui se dégage en fonction du traitement thermique. Pour le traitement thermique à 85 °C, l'augmentation maximale est obtenue avec les produits formulés à 12 °B. Par contre, pour les traitements à 95 °C et 105 °C, les concentrations maximales sont obtenues avec les produits bruts (19,95 pour mg.kg^{-1} pour $V_3F_1T_2$ et 22,03 pour mg.kg^{-1} pour $V_3F_1T_3$). Ces résultats peuvent s'expliquer, comme pour la variété Crimson Sweet, par la faible concentration teneur en lycopène du fruit.

La figure 4 montre l'impact de la formulation sur le traitement thermique pour chaque variété. Pour la variété Sugar Baby, il y a une augmentation de la concentration en lycopène en fonction de la formulation pour les traitements à 85 °C et 95 °C (de 24,39 mg.kg^{-1} pour $V_1F_1T_0$ à 34,48 mg.kg^{-1} pour $V_1F_3T_1$ et à 37,14 mg.kg^{-1} pour $V_1F_3T_2$). Pour le traitement à 105 °C, l'augmentation n'est plus observée au-delà de 12 °B. Cela peut s'expliquer par le fait que le sucre ajouté pourrait se présenter comme un frein à la libération de lycopène contenu dans les chloroplastes. Pour la variété Crimson Sweet, il existe une baisse significative de lycopène, quel que soit le traitement appliqué, pour les produits formulés à 12 °B et à 15 °B. Le même constat a été noté pour la variété Charleston Grey pour les traitements à 95 °C et à 105 °C. Ces résultats montrent que la quantité de sucre ajouté peut avoir un impact négatif sur l'augmentation du lycopène. Par contre, pour les nectars de charleston Grey traités à 85 °C (13,80 mg.kg^{-1} pour $V_3F_1T_1$, 14,69 mg.kg^{-1} pour $V_3F_2T_1$ et 12,54 mg.kg^{-1} pour $V_3F_3T_1$), il n'y a pas de différences significatives, par rapport au produit initial (13,61 mg.kg^{-1} pour $V_3F_1T_0$), pour toutes les formulations. Cela peut s'expliquer par le fait que le traitement utilisé est faible pour permettre, d'une part, par la rupture des enveloppes des chromoplastes et, d'autre part, par la dégradation du lycopène présente en solution.

En somme, il ressort que, pour la variété Sugar Baby, l'ajout de sucre mais également la température de traitement thermique favorise l'augmentation de la teneur en lycopène. A l'inverse, pour les variétés Crimson Sweet et Charleston Grey, l'ajout de sucre combiné au traitement thermique réduit la concentration en lycopène dans les nectars. En dehors des nectars bruts de Crimson Sweet et Charleston Grey ayant subi un traitement thermique, ceux formulés à 12 °B présentent les meilleures augmentations de concentration en lycopène.

4. Conclusion

L'étude effectuée a permis d'observer que la variété Sugar Baby, avec un pH plus élevé et une meilleure teneur en extrait sec soluble, est beaucoup plus riche en lycopène que les variétés Crimson Sweet et Charleston Grey. Par contre, il n'y a pas une tendance globale qui se dégage sur l'impact du traitement

thermique et de la formulation sur les nectars de toutes les variétés étudiées. Néanmoins, il en ressort que pour toutes les pastèques, une formulation à 12 °B combiné à un traitement thermique élevé (pasteurisation haute ou stérilisation) permettrait d'avoir une augmentation significative de lycopène. Il serait important d'effectuer une étude de la formulation de nectar afin d'obtenir une procédure généralisée de production.

5. Références Bibliographiques

[1] TEBBAKH Djaber et LOUAHEDJ Brahim. (2016). Etude comparative des taux de réussite des greffes chez la tomate (trois variétés hybrides greffées sur deux variétés de porte-greffes de tomate) ainsi que des taux de réussite des greffes de pastèque (trois variétés de pastèque greffées sur deux variétés de courge). Master en Agronomie : *Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem*. 120p.

[2] Perkins-Veazie, P., Davis, A., and Collins, J.K. (2012). Watermelon : From dessert to functional food. *Israel J. Plant Sci*., 60, 395–402

[3] Gil, M.I., Aguayo, E., and Kader, A.A. (2006) Quality changes and nutrient retention in fresh-cut versus whole fruits during storage. *J. Agric. Food Chem*., 54, 4284–4296.

[4] Rawson, A., Tiwari, B.K., Patras, A., Brunton, N., Brennan, C., Cullen, P.J., and O'Donnell, C. (2011). Effect of thermosonication on bioactive compounds in watermelon juice. *Food Res. Int*., 44, 1168–1173.

[5] Di Mascio P,Kaiser S et Sies H. (1989). Lycopene as the most effective biological carotenoid singlet oxygen quencher. *Arch. Biochem. Biophys*. 274 : 532-538.

[6] Rao, A.V., Ray, M.R., Rao, L.G. (2006). Lycopene. *Adv. Food Nutr. Res*. 51, 99–164.

[7] Charoensiri, R., Kongkachuichai, R., Suknicom, S. and Sungpuag, P. (2009). Beta-Carotene, Lycopene and Alpha-Tocopherol Contents of Selected Thai Fruits. *Food Chemistry*, 113, 202-207. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.074

[8] Maiani G., Caston M.J.P., Catasta G., Toti E., Cambrodon I.G., Bysted A., Granado-Lorencio F., Olmedilla-Alonso B., Knuthsen P., Valoti M., Bohm V., Mayer-Miebach E., Behsnilian D., Schlemmer U. (2009)**.** Carotenoids: Actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. *Molecular Nutrition & Food Research.* 53, S194-S218.

[9] Aguilo-Aguayo, I., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O. (2008) Avoiding non-enzymatic browning by high-intensity pulsed electric fields in strawberry, tomato and watermelon juices. *J. Food Eng*., 92, 37–43.

[10] Liu, Y., Hu, X., Zhao, X.Y., and Song, H. (2011). Combined effect of high pressure carbon dioxide and mild heat treatment on overall quality parameters of watermelon juice. *Innov. Food Sci. Emerg*., 13, 112–119.

[11] Zhang, C., Trierweiler, B., Li, W., Butz, P., Xu, Y., Rufer, C.E., and Zhao, X. (2010) Comparison of thermal, ultraviolet-C, and high pressure treatments on quality parameters of watermelon juice. *Food Chem.*, 126, 254–260.

[12] Oms-Oliu, G., Odriozola-Serrano, I., Soliva-Fortuny, R., and Martín-Belloso, O. (2009) Effects of high-intensity pulsed electric field processing conditions on lycopene, vitamin C and antioxidant capacity of watermelon juice. *Food Chem*., 115, 1312–1319.

[13] Feng, M., Ghafoor, K., Seo, B., Yang, K., and Park, J. (2013). Effects of ultraviolet-C treatment in Teflon®-coilon microbial populations and physico-chemical characteristics of watermelon juice. *Innov. Food Sci. Emerg*., 19, 133–139.

[14] Benakmoum A., Abbedou S., Ammouche A., Panagiotis K., Dimitrios G. Valorisation of low quality edible oil with tomato peel waste. *Food Chemistry* 2008; **110** :684-690.

[15] Perkins-Veazie, P. (2007). Carotenoids in Watermelon and Mango. *Acta Hortic*. 746, 259-264. DOI: 10.17660/ActaHortic.2007.746.28

[16] Adetutu A, Olorunnisola O. S., Owoade O. A. Nutritive Values and Antioxidant Activity of *Citrullus lanatus* Fruit Extract. *Food and Nutrition Sciences* 2015; **6**, 1056-1064. http://dx.doi.org/10.4236/fns.2015.611109

[17] Perkins-Veazie, P., Collins, J.K., Pair, S. and Roberts, W. (2001). Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. *J. Sci. Food Agric*. 81:983-987.

[18] Mokrzycki W. S., Tatol M. (2011). Colour difference ΔE - A survey. *MACHINE GRAPHICS AND VISION* ; 20, 4; 383-412, p. 30.

[19] Cooperstone JL, Ralston RA, Riedl KM, Haufe TC, Schweiggert RM, King SA, et al. (2015). Enhanced bioavailability of lycopene when consumed as cis-isomers from tangerine compared to red tomato juice, a randomized, cross-over clinical trial. *Mol. Nutr. Food. Res*. 59 : 658-69

[20] Hobson, G., Grierson, D. (1993). Tomato (Biochemistry of Fruit Ripening : Chapman & Hall), pp. 405–442.

[21] Egea, Barsan, Bian, Purgatto, Latché, Chervin, Bouzayen et al. (2010). Chromoplast differentiation: current status and perspectives. *Plant & cell physiology*, 51(10), 160111.

[22] Pudney, Gambelli & Gidley. (2011). Confocal Raman microspectroscopic study of the molecular status of carotenoids in tomato fruits and foods. *Applied Spectroscopy*, 65 (2), 127-134. DOI : 10.1366/10-06121

Identification des différents paramètres physico-chimiques des jus de fruits consommés

CISSE Mody[1,3] TRAORE Sanata[2], TRAORE Boubacar[2], KOÏTA S. M. Thérèse[2], SINGARE Mariam[1] , COULIBALY M. Seydou[1], KOUMARE Y. Benoît1 [1,3]

[1]*Laboratoire National de la santé de Bamako*
[2]*Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206*
[3]*Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.*

Resumé : Tout produit alimentaire de toute nature, doit présenter une garantie contre les risques susceptibles de porter atteinte à la santé de ces consommateurs. Les jus de fruits en tout premier lieu, sont des boissons dont la fonction principale est de désaltérer, d'apaiser la soif, avec un goût acidulé, agréable et très apprécié. Ces jus de fruits sont sensibles lors de la conservation, donc peuvent être altérés pendant cette période surtout si elle est longue. De ce fait nous nous sommes intéressés sur l'analyse physico-chimique des jus de fruit reçus au Laboratoire National de la Santé. Nous avons travaillé sur 35 lots de différents types de jus. C'est une analyse qualitative qui a porté sur les paramètres physico-chimiques : le pH, le degré brix, et l'extrait sec... Les résultats de notre étude ont montré qu'un seul échantillon de jus de fruit a un pH égal à 8,93 supérieur à la norme de pH <4. Tous les autres types de jus étaient conformes. Les différents contrôles de qualités des jus reçus presque que conforme aux normes édictées par ledit laboratoire. Réaliser des études microbiologiques pour se rassurer l'absence des germes pathogènes.
Mots clés : jus de fruits, conformité analytique, santé

Abstract
Any food product of any kind, must present a guarantee against the risks likely to harm the health of consumers guarantee against the risks likely to harm the health of these consumers. Fruit juices in the first place, are drinks whose main function is to quench thirst, with a pleasant and highly appreciated acidic taste. These fruit juices are sensitive during the conservation, therefore can be altered during this period especially if it is long. Therefore, we were interested in the physicochemical analysis of fruit juices received at the National Health Laboratory. We worked on 35 batches of different types of juice. It is a qualitative analysis that focused on the physico-chemical parameters: pH, brix degree, and dry extract...The results of our study showed that only one sample of fruit juice had a pH equal to 8.93 above the standard of pH <4. All other types of juice were in conformity. The various quality controls of the juices received almost that conform to the standards set by the said laboratory. Carry out microbiological studies to ensure the absence of pathogenic germs.
Key words: fruit juice, analytical conformity, health

1. Introduction :

Le jus de fruit est une boisson essentielle à l'apport des vitamines quotidiennement nécessaire à l'organisme. L'homme a toujours été amateur des fruits dans beaucoup de civilisation. Les fruits représentaient une denrée rare, en raison de la durée trop restreinte de la récolte. C'est pourquoi, l'homme ne tardera pas à trouver des procédés pour conserver ces fruits d'où la naissance de jus de fruit[1]. En effet, une consommation régulière de fruits et légumes garantie une alimentation riche en vitamines et minéraux. Cette consommation protège l'homme contre denombreuses maladies comme : les maladies cardiovasculaires, le diabète et l'excès de cholestérol [2]**.**

Cependant, la consommation quotidienne de fruits et de légumes préconisée sur le plan national de nutrition et santé, semble difficile à atteindre. Le frein lié à la consommation de ces produits, est leurcoût élevé, leur saisonnalité, leur fragilité et leur faible durée de conservation [3]**.** Les jus de fruits ont de nombreux avantages sur la santé grâce à leur propriété nutritionnelle, il aide également à maintenir un bon transit intestinal et ont une action dépuration et de détoxification du corps [4]**.** La qualité de ces jus dépend toutefois de plusieurs facteurs : la température, la contamination lumineuse et microbiologique qui modifie de manière significative les paramètres physico-chimiqueset la stabilité au stockage[5]**.** Cependant, quand les jus de fruits sont de mauvaise qualité, ils représentent un danger sur la santé des consommateurs. Ces jus consommés engrande quantité peuvent engendrer un risque accru de développer un diabète ou une maladiecardiaque. En effet, les sucres présents dans ces boissons (même 100% naturelles) restent très semblables aux sucres ajoutés en masse dans les jus. L'analyse des données de santé de plusieurs personnes semblent montrer qu'une surconsommation de jus de fruits peut mener à une augmentationdu risque de mort prématurée de 9 à 42% (Américain Médical Association). C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude sur l'évaluation de la conformité des jus de fruits à travers différents paramètres physico-chimiques réalisés au service de contrôle de qualité des alimentsau Laboratoire National de la Santé.

2. MATERIEL ET METHODES

MATERIEL :

Matériels et réactifs utilisés :

Becher ; Boite à pétri ; Compte-goutte ;Dessiccateur.
Solvant :Eau distillée ;
Etalons du pH (pH =4,00 et pH= 10,00)
Appareils : Balance analytique ; Etuve ; pH-mètre ; Refractomètre.

Echantillonnage :

Nous avons travaillé sur les boissons à jus de fruits au nombre de 35. Les échantillons que nous avons eu a analysés nous sont parvenus par les entreprises de différentes localités de Bamako pour le contrôle qualité physico-chimique.

METHODES :

Détermination du Brix :

Princpe :

La « valeur Brix » se rapproche du pourcentage de solides solubles dans l'eau, qui dans la plupart descas, reflète la quantité de sucre présente dans le jus exprimé en termes de pourcentage du contenu ensaccharose. Cette valeur est déterminée à l'aide d'un refractomètre portable (BELLINGHAM+STANLEY).

Mode opératoire :

Nous avons étalonné le réfractomètre avec l'eau distillée à température ambiante. La valeur 0 confirme l'étalonnage. Plaçons une quantité d'échantillon sur la surface du prisme. Puis abattre le deuxième prisme sur le premier. En appuyant sur la touche Read l'écran s'efface, quelques secondesplus tard la lecture s'affiche. Après s'effectue une mesure, l'échantillon doit être retiré et le prisme nettoyé. Le résultat est exprimé en pourcentage [6].

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une micropipette pour minimiser la perte de solution**.**

Expression des résultats :

Le Brix est donné par :

$$\text{Brix} = \frac{\text{MSS} \times 100}{\text{MS}}$$

MS : Masse de la Solution sucrée (g) ;
MSS : Masse de Substance Soluble dans MS (g).

Mesure du potentiel d'hydrogène (pH) :

Principe :

Le pH est une mesure quantitative de l'acidité ou de basicité d'une solution, c'est un paramètre qui permet de mesurer la concentration en ions H^+ dans une solution. Il s'agit d'une grandeur sans unité[7]**.** Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre **(HI 2211 pH/ORP Mètre).**

Mode opératoire :

Nous avons préalablement allumé le pH-mètre, puis étalonner avec les solutions tampons (pH=4, pH=10). Prélever comme prise d'essai un volume V de l'échantillon a analysé, suffisammentimportant pour l'immersion de l'électrode. On plonge ensuite l'électrode dans l'échantillon et directement s'affiche sur l'écran valeur de pH [8].

Rincer l'électrode avant et après chaque mesure, puis le séché.

Détermination de l'extrait sec :

Principe :

C'est la quantité de matière sèche contenus dans un liquide alimentaire

Mode Opératoire :

Prélever 10ml de l'échantillon dans une boite à pétri préalablement peser, placer l'ensemble dans l'étuve pendant 2H. Apres refroidissement dans le dessiccateur on a pesé l'échantillon pour déterminer la quantité de matière sèche en gramme [8].

Expression des mesures :
La quantité de matière sèche est donnée par la relation suivante :

$$\textbf{Extrait sec} = \frac{\textbf{P2 — P1 X 100}}{\textbf{10}}$$

P2 : Poids de l'échantillon après étuvage ;
P1 : Poids vide de la boite à pétri.

3. RESULTATS et DISCUSSION

Au cours de cette étude nous avons obtenus quelques résultats repartis dans différents tableaux.

Tableau I : Différents lieux de prélèvement des jus

LIEUX DE PRÉLÈVEMENT	EFFECTIFS	%
Nouvel Laiterie du mali	14	40,00
Unité de transformation (Bolibana)	6	17,14
Société d'orientation Africaine Banakabougou	5	14,29
Boisson rafraîchissante	10	28,57
Total	35	100

Dans ce tableau nous avons constaté que le plus grand nombre de jus provenait de la NouvelLaiterie du Mali (40%) suivit de la Boisson rafraîchissante (28,57%).

Tableau II : Répartition des paramètres physico-chimiques selon les jus de fruits (pH ; Degré Brix)

Echantillons	pH	Degré Brix en %	Conformité
JUS F1	3,68	7,39	Conforme
JUS F2	3,68	7,48	Conforme
JUS F3	3,67	7,45	Conforme
JUS F4	3,72	10,98	Conforme
JUS F5	3,17	6,06	Conforme
JUS F6	3,17	6,17	Conforme
JUS F7	3,88	1,17	Conforme
JUS F8	3,87	1,03	Conforme
JUS F9	3,94	1,17	Conforme
JUS F10	3,72	1,10	Conforme
JUS F11	8,93	8,93	Non Conforme
JUS F12	3,15	9,76	Conforme
JUS F13	3,48	12,21	Conforme
JUS F14	3,04	12,81	Conforme
JUS F15	3,21	13,48	Conforme
NORMES	<4	≤60	

Presque tous les jus analysés ont un pH normal c'est à dire inferieur a 4, sauf l'échantillon Jus F11(pH=8,93). Ce taux élevé des pH peut s'expliqué par le conditionnement de stockage des boissons.
Quant aux résultats du degré Brix, tous les échantillons sont tous conformes à la norme. Lesdifférentes valeurs étaient comprises entre 1.03 et 13.48 soit 100%.

Tableau III : Répartitions des échantillons selon l'extrait sec déterminé.

Echantillons	Poids avant étuve en g	Prise d'essai eng	Poids après étuve en g	Résultats en g
JUS F1	36,19	10	36,54	7,50
JUS F2	37,07	10	37,83	8,00
JUS F3	37,86	10	38,62	7,60
JUS F4	37,23	10	38,39	11,60
JUS F5	37,09	10	37,69	6,00
JUS F6	37,86	10	38,46	6,00
JUS F7	37,51	10	37,60	0,96
JUS F8	37,56	10	37,64	0,8
JUS F9	37,57	10	37,66	0,90
JUS F10	36,96	10	37,96	1
JUS F11	37,63	10	38,54	9,1
JUS F12	37,40	10	38,42	10,20
JUS F13	35,14	10	36,44	12,96
JUS F14	36,77	10	38,15	13,83
JUS F15	37,13	10	38,59	14,61

Les extraits secs des échantillons étaient conformes, donc peuvent être gardés longtemps sans risque de détérioration de couleur.

Tableau IV : Repartions des échantillons du nectar selon le pH le Degré Brix.

Echantillons	pH	Degré Brix en %	Conformité
JUS N1	2,94	10,62	Conforme
JUS N2	3,04	14,51	Conforme
JUS N3	2,80	11,92	Conforme
JUS N4	3,54	11,29	Conforme
JUS N5	2,98	13,48	Conforme
JUS N6	3,75	12,64	Conforme
JUS N7	3,65	11,82	Conforme
JUS N8	3,33	11,80	Conforme
JUS N9	3,22	13,10	Conforme
JUS N10	2,99	10,90	Conforme
NORME	<4	≤60	

Le taux des pH des échantillons de nectar de jus de fruit sont tous conformes à la norme (<4) soit 100% des jus analysés. Les résultats pour le degré Brix de tous les échantillons de nectar de jus de fruits analysés, sontconformes à la norme (≤60). Ils varient de 10.62 à 13.48.

Tableau V : Répartitions des échantillons du nectar de fruits Extrait sec

ECHANTILLONS	Poids avant étuve en g	Prise d'essai eng	Poids après étuve en g	Résultatsen g
JUS N1	36,19	10	36,54	11,34
JUS N2	37,07	10	37,83	15,68
JUS N3	37,86	10	38,62	12,81
JUS N4	37,23	10	38,39	12,08
JUS N5	37,09	10	37,69	14,47
JUS N6	37,86	10	38,46	13,25
JUS N7	37,51	10	37,60	15,66
JUS N8	37,56	10	37,64	12,54
JUS N9	37,57	10	37,66	13,89
JUS N10	36,96	10	37,96	8,15

Les extraits secs de nos échantillons sont tous conformes, donc peuvent être gardés longtemps sans risque de détérioration de couleur.

Tableau VI : Répartitions des lots de jus concentrés selon le pH et le Degré Brix

Echantillons	pH	Degré Brix en %	Conformité
JUS C1	2,75	12,42	Conforme
JUS C2	2,99	14,73	Conforme
JUS C3	2,82	13,91	Conforme
JUS C4	3,10	12,85	Conforme
JUS C5	2,93	13,52	Conforme
JUS C6	2,81	10,87	Conforme
JUS C7	3,40	12,48	Conforme
JUS C8	3,62	11,30	Conforme
JUS C9	2,85	9,26	Conforme
JUS C10	3,49	12,94	Conforme
NORME	<4	≤60	

Tous les concentrés jus de fruits sont conformes aux normes de pH<4) et de degré Brix (≤60), soit la conformité à 100% des résultats.

Tableau VII : Répartition des jus concentré selon l'extrait sec.

Echantillons	Pods avant étuve en g	Prise d'essai	Poids après étuve en g	Résultatsen g
JUS C1	36,74	10	38,11	13,74
JUS C2	36,71	10	38,44	17,30
JUS C3	32,24	10	33,80	15,55
JUS C4	37,53	10	38,94	14,14
JUS C5	37,40	10	38,65	12,53
JUS C6	35,12	10	36,25	11,34
JUS C7	36,61	10	38,08	14,72
JUS C8	37,53	10	38,88	13,50
JUS C9	37,93	10	38,60	14,68
JUS C10	37,13	10	38,53	14,05

Les extraits secs des échantillons sont conformes, donc peuvent être gardé longtemps sans risque de détérioration de couleur, après étuvage les échantillons nous on fournit des résultats qui varient entre11,34 à 17,30.

4. Conclusion

Notre étude réalisée au LNS dont le thème est « Identification des paramètres physico-chimique des jus de fruits reçus au laboratoire national de la santé » nous a permis de déterminer la qualité des jus de fruits de quelques unités de production de la ville de Bamako.
Les échantillons sont venus entre autre de la Nouvelle Laiterie (Moribabougou) soit 14 échantillons, l'Unité de transformation (Bolibana) 6 échantillons, Société d'orientation Africaine (Banakabougou) avec 5 échantillons, Boisson rafraîchissante Drigne (SOBRAM Dilakorobougou) soit 10 échantillons. Au totale 35 échantillons ont été analysés.
Les analyses ont porté sur le pH, le degré Brix et l'extrait sec. Les résultats ont montré que tous les lots des jus ont un pH qui respectait les normes (<4) sauf le JUS F11 qui avait un pH (8,93) supérieur à la normale.
Le degré brix et de l'extrait sec de nos lots de jus répondent tous à la norme (≤60) du LNS.
D'après les différents résultats nous pouvons dire que ces jus sont de bonne qualité, cela signifie que nous pouvons les consommer sans risque de danger pour notre santé.

Il est impératif que de tels contrôles soient tenus régulièrement dans le but de diminuer le risque de jus de mauvaise qualité pouvant entrainer un problème de toxi-infection alimentaire.

Références bibliographique

[1] Abbo, E.S.; Olurin, T.O and Odeyemi, G. (2006). Studies on the storage stabilityof soursop (Annona muricata L.) juice. African journal of Biotechnology, 5 : 1808-1812.

[2] FAO, 2004: Human energy requirements. Report of joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation. www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/007/y5686e00.htm

[3] Benaiche, (2001): Jus d'orange concentré : extraction et conservation. Procédés technologique de transformation et conservation.

[4] Codex Alimentarius, 2005, Codex General Standard for fruit Juices and Nectar.

[5] Mihajlovic B., Dixon, B.; Couture, H. and Farber, J. (2013). Qualitative microbiologicalrisk assessment of unpasteurized fruit juice and cider. International food risk analysis journal, 3: 1- 19.

[6] Kirati N. (2019), Influence des conditions de stockage sur la qualité physicochimique et microbiologique des jus de fruits frais non pasteurisés, Mémoire en vue de l'Obtention d Diplôme de Master en Science Alimentaires en 2019

[7] Ayod, W. (2017). Evaluation de la quantité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines : cas des puits de la région d'el-harrouch (wilaya de Skikda). Thèse de doctorat enMicrobiologie Appliquée. Université d'Annaba.

[8] Camara Mamadou M. (2020), Contrôle de la qualité physico-chimique et microbiologique des boissons non alcoolisées au laboratoire national de la santé, Institut des Sciences Appliquées, mémoire de licence professionnelle, Option : Transformation, ingénierie de la production alimentaire, p 35

Effet de deux matières premières locales sur les teneurs en quatre micronutriments contenus dans des formulations infantiles obtenues par la méthode de plan de mélange

TRAORE Sékou, KONE Kisselmina Youssouf, AKAKI Koffi David, SORO Doudjo [1]
[1] *Laboratoire des Sciences des Procédés Chimiques, Alimentaires et Environnementaux, UMRI58, INPHB*
sekou1.traore@inphb.ci
Groupe thématique 3(ReSAOA) : Sciences agroalimentaires

Résumé : Au-delà de six mois après la naissance, le lait maternel ne contient plus suffisamment de micronutriments pour répondre aux besoins nutritifs du nourrisson [1]. C'est la période souhaitée pour insérer les aliments de complément [2]. Afin de déterminer l'effet des composantes des aliments de complément formulés sur les teneurs en quatre micronutriments à savoir le fer, le zinc, le magnésium, et le sodium, trois types de matières premières locales ont servi à mettre en place suite à un plan de mélange différentes formulations. Ce travail a abouti à la mise en place de modèles permettant de prédire l'effet de chaque matrice sur les micronutriments dans les formulations proposées. Il ressort des résultats que les teneurs en fer et en magnésium sont plus influencées par la farine d'amandes de cajou déclassées avec comme coefficients 20,48 et 0,4922 pour respectivement le fer et le magnésium. Le souchet a indiqué l'effet le plus significatif pour le zinc et le sodium avec respectivement comme coefficient 5,92 et 18,82. Ces résultats indiquent l'effet positif de l'enrichissement sur les formulations [3]. En perspective une étude de l'effet des matières premières locales torréfiées sur les teneurs en ces micronutriments est envisagée.

Mots clés : plan de mélange ; amandes de cajou déclassées ; souchet ; mil.

[1] OMS/UNICEF. 2003. Alimentation complémentaire des jeunes enfants dabs les pays en développement. OMS : Genève ; 130-131.

[2] OMS, 2012 Maternel Infant and Young Child Nutrition Draft Comprehensive Implementation Plan Geneva http://apps.who.int/gb/ebwha/pdf_files

[3] Soro S Formulation d'Aliments Infantiles à Base de Farines d'Igname Enrichies au Soja, *African J. Food. Agric. Nutr. Dev.*, 2013 Vol. 13, no. 5 : 8313-8339.

Effect of two local raw materials on the contents of four micronutrients contained in infant formulations obtained by the mixing plan method

Abstract : Beyond six months after birth, breast milk no longer contains enough micronutrients to meet the nutritional needs of the infant [1]. This is the desired period for inserting complementary foods [2]. In order to determine the effect of the components of formulated complementary foods on the contents of four micronutrients, namely iron, zinc, magnesium, and sodium, three types of local raw materials were used to set up following a plan of mixing different formulations. This work led to the establishment of models to predict the effect of each matrix on the micronutrients in the proposed formulations. The results show that the iron and magnesium contents are more influenced by downgraded cashew kernel flour with coefficients of 20.48 and 0.4922 for iron and magnesium respectively. Tiger nut indicated the most significant effect for zinc and sodium with coefficients of 5.92 and 18.82 respectively. These results indicate the positive effect of enrichment on the formulations [3]. In perspective, a study of the effect of roasted local raw materials on the levels of these micronutrients is envisaged.
Keywords : mixing plan ; downgraded cashew kernels ; tiger nut ; millet.

1- INTRODUCTION

La population ivoirienne est victime du double fardeau de la malnutrition qui se caractérise par la surnutrition (obésité, surpoids) et la sous-nutrition (retard de croissance, malnutrition aiguë, insuffisance pondérale) [1]. La malnutrition survient généralement à l'âge de 6 mois quand le lait maternel seul ne suffit pas pour couvrir les besoins énergétiques de l'enfant [2]. Les aliments de complément sont les premiers aliments que le nourrisson consomme lorsque le lait maternel devient insuffisant pour subvenir à ses besoins. Cet aliment doit donc être nutritionnellement riche car conçu pour couvrir les besoins nutritionnels de l'enfant [2] à l'instar des farines commerciales.

En Côte d'Ivoire les aliments de complément sont généralement à base de céréales et de tubercules [3]. Le mil (*Pennisetum glaucum*) fait partie des céréales les plus cultivées dans les pays du sud. Cette céréale présente une valeur nutritive relativement supérieure à celle du riz, du blé et du maïs et est souvent utilisée pour la confection d'aliment de complément pour enfant [4]. Mais à l'instar de la plupart des produits céréaliers et des tubercules, le mil ne présente pas des teneurs en protéines et en micronutriments suffisants pour couvrir les besoins nutritionnels de l'enfant [5]. Une alternative de lutte contre la malnutrition est donc l'enrichissement de ces produits locaux [6]. Les légumineuses ont souvent été utilisées pour la fortification d'aliments de compléments. Parmi elles, l'amande de cajou**.** L'amande de l'anacarde est une source importante de nutriments. Cette légumineuse du fait de sa richesse en éléments nutritifs (micro et macronutriments) pourrait être utilisée pour la fortification de farines à base de mil [7]**.** La noix de cajou présente une bonne valeur nutritionnelle par sa teneur en protéine (20-24g/100g), en glucide (23-25g/100g), en en minéraux [8]**.** Cependant la teneur en minéraux pourrait aussi être renforcée par d'autres produits locaux tel le souchet. Le souchet se présente comme une alternative dans la fortification d'aliment de complément du fait de sa richesse en fibres et en minéraux [9]. Le souchet présente de forte teneur en cendre qui indique une présence importante des minéraux. Ce tubercule est plus riche en minéraux que les fruits, les légumes et les céréales souvent consommés. Une consommation régulière des aliments riches en minéraux est donc une garantie à la satisfaction des besoins journaliers en ces minéraux [10].

Dans ce travail, Il s'agit de déterminer la composition minérale de chaque produit agricole afin de prévoir d'éventuelles combinaisons pour la formulation d'aliment infantile de haute valeur nutritionnelle destinée aux enfants en âge de sevrage.

2- MATERIEL ET METHODES

2 – 1 Matériel

Trois matières premières locales ont été utilisées. Ce sont l'amande de cajou (*Anacardium occidental L.*) le souchet (Cyperus esculentus) et le mil *(Pennisetum glaucum*). Le mil et le souchet ont été obtenus sur le marché de la ville de Yamoussoukro (6°53'04.7'' Nord et 5°13'54.9''Ouest) au centre de la Côte d'Ivoire. Les amandes de cajou ont été fournies par l'usine école de l'Institut National Polytechnique de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire).

2– 2 Méthodes

2-2-1 Production de la farine de mil

500 g de mil achetés sur le marché sont triés lavés trois fois de suite. Les grains de mil ont été séchés dans un séchoir électrique à claies à 70°C pendant 17h. un Blender Philips Laboratoire (HR2811 modèle) de mailles 60 mm de diamètre a servi à tamiser les grains de mil. Le mil tamisé a été stocké dans des sachets en plastique hermétiquement fermé et déposé à la température ambiante.

2-2-2 Production de la farine d'amande de cajou déclassée

La production de la farine d'amande de cajou déclassée a été inspirée par la méthode décrite par [11] modifiée. Les amandes de cajou déclassées obtenues sont concassées à l'aide d'un broyeur semi-artisanal (*YIBU DE TYPE 30* chine). Les amandes concassées ont été passées à un séchoir électrique à claies à 70°C pendant 17H. Les amandes séchées sont broyées à l'aide d'un broyeur à tamis 200 microns. La farine d'amande obtenue est conservée dans des pots en plastique à la température ambiante

2-2-3 Farine de souchet

Les grains de souchets achetés au grand marché de Bouaké (ville située au centre de la Côte d'Ivoire) ont été triés pour les débarrasser des impuretés puis lavés plusieurs fois avec de l'eau propre. Les grains ont été ensuite séchés dans un séchoir électrique à claies et torréfiés à 100°C pendant 45 mn dans un torréfacteur ouvert. Les grains sont ensuite retirés et déposés dans un plateau en inox pour le refroidissement puis passés au broyage dans un broyeur à marteau. La farine de souchet obtenue est stockée dans des sachets en plastique pour la conservation en attendant les analyses.

2-2-4 Analyses minérales

Les analyses sont réalisées en triple afin d'en faire la moyenne pour la détermination du paramètre considéré.

La teneur en minéraux

Un gramme d'échantillon a été digéré pendant 3 heures dans un mélange de trois solutions. Ce sont les acides nitrique/ perchlorique/ sulfurique respectivement dans un rapport 9.2.1. Après filtration dans une fiole de 100 ml, la solution obtenue est passée au spectrophotomètre d'absorption atomique (modèle 703 Pelkin Elmes PE 3110, Norwalk USA). Une courbe étalon a été établie pour chaque minéral. La teneur en minéraux des échantillons a été déterminée à partir d'étalons standards. Un photomètre à flamme (Sherwood Flamme Photomètre 410, Sherwood) a permis la détermination des teneurs sodium.

2-2-5 Analyses statistiques des données

Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel statistica 7.1. Les résultats sont exprimés en moyenne ± écart-type de mesure en triple. Une analyse de variance (ANOVA) a été effectuée et la significativité des différences entre les échantillons de farines est déterminée au risque d'erreur de 5% selon le test de Duncan. Le logiciel a permis de réaliser le test de corrélation afin d'identifier d'éventuelles relations entre les paramètres physico-chimiques et entre les minéraux.

3- Resultats et discussion

Tableau I : Compositions minérales des matières premières (mil, souchet, amande de cajou)

	Mg (%)	Fe (ppm)	Na (ppm)	Zn (ppm)
MIL	0,240	10,310	82,477	2,040
SOUCHET	0,187	4,170	25,013	2,320
AMANDE DE CAJOU	0,428	7,630	34,590	2,490

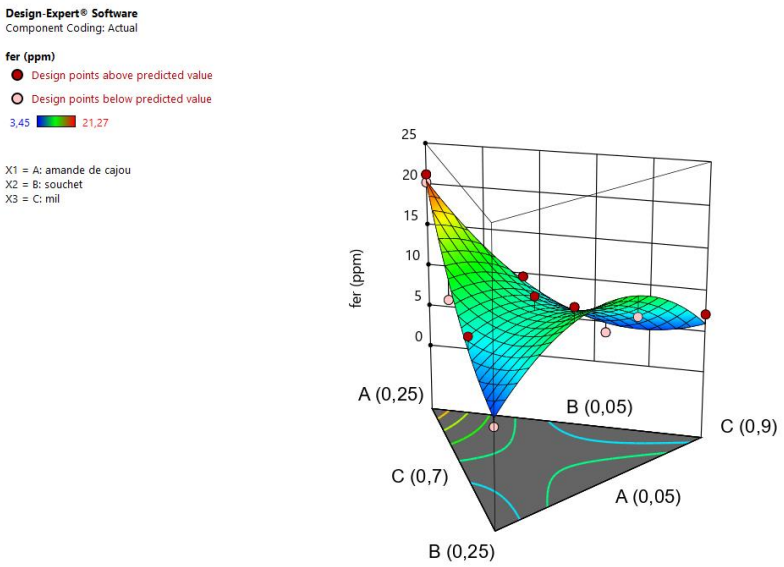
Tableau II : Composition minérale des mélanges de farines composites (g/100g)

ECHANTILLONS	A(%)	B (%)	C (%)	Mg	Fe	Na	Zn
M5A12S	5,00%	12,00%	83,00%	0,228	9,750	23,322	6,090
M5A25S	5,00%	25,00%	70,00%	0,217	3,450	18,815	5,920
M12A18S	12,00%	18,00%	70,00%	0,196	9,000	31,210	1,790
M25A5S	25%	5%	70%	0,476	20,310	18,619	5,370
M5A5S	5,00%	5,00%	90,00%	0,182	7,060	16,844	5,810
M18A5S	18,00%	5,00%	77,00%	0,217	9,750	16,562	5,700
M5A18S	5,00%	18,00%	77,00%	0,394	13,400	8,760	5,590
M12A12S	12,00%	12,00%	76,00%	0,202	11,070	24,731	1,930
M25A5S	25%	5%	70%	0,527	21,270	11,577	5,430
M18A12S	18%	12%	70%	0,227	9,740	16,844	5,610
M12A5S	12,00%	5,00%	83,00%	0,216	3,750	28,956	6,310

❖ FER :

Les valeurs en fer des mélanges varient entre 3,45 et 21,27 ppm. Les carences en micronutriments concernent plusieurs minéraux. Mais de tous ces minéraux la carence en fer représente la forme la plus courante. En 2012, cette carence en fer avoisinait 75% chez les enfants de moins de 5 ans, 54% chez les femmes en âge de procréer et 30% chez les hommes dont l'âge varie entre 15 et 49 ans. Certaines études ont montré que 80% des cas d'anémie chez les enfants étaient imputés à la carence en fer [12]. Le modèle choisi pour illustrer l'effet du fer dans les mélanges est le modèle quadratique. Le modèle est significatif à $p \leq 5\%$. Les valeurs de R^2 et de R^2 ajustés sont respectivement de 0,9254 et de 0,8508. Les interactions entre les différentes variables (farines de mil, farine de souchet et farine d'amande de cajou) ainsi que la réponse (fer) sont illustrées par la figure 3D. l'équation finale représentant l'effet des variables sur le fer est donnée dans l'équation 1. L'équation montre que des trois matrices c'est l'amande de cajou qui apporte la meilleure teneur en fer avec +20,48 comme facteur d'influence. [13] avaient rapporté des teneurs en fer de 0,65 mg pour 100g dans le souchet.

Figure 1 : Evolution de la teneur en fer en 3 D



$$FER = 20{,}48A+4{,}43B+5{,}53C-11{,}59AB-26{,}69AC+29{,}80BC \quad (1)$$

❖ ZINC

Les valeurs en zinc des mélanges varient entre 1,79 et 6,31 ppm. Le modèle choisi pour illustrer l'effet du zinc dans les mélanges est le modèle cubique. Le modèle est significatif à $p \leq 5\%$. Car la P value égale à 0,0195 donc inférieure à 5%. Les valeurs de R^2 et de R^2 ajustés sont respectivement de 0,999 et de 0,9993. Les interactions entre les différentes variables (farines de mil, farine de souchet et farine d'amande de cajou) ainsi que la réponse (zinc) sont illustrées par la figure 3D. l'équation finale représentant l'effet des variables sur le zinc est donnée dans l'équation 2 ; d'après l'équation le souchet se présente comme ayant influencé le plus la teneur en zinc dans le mélange. Cependant il faut noter que les trois farines ont des teneurs en zinc presque similaires.

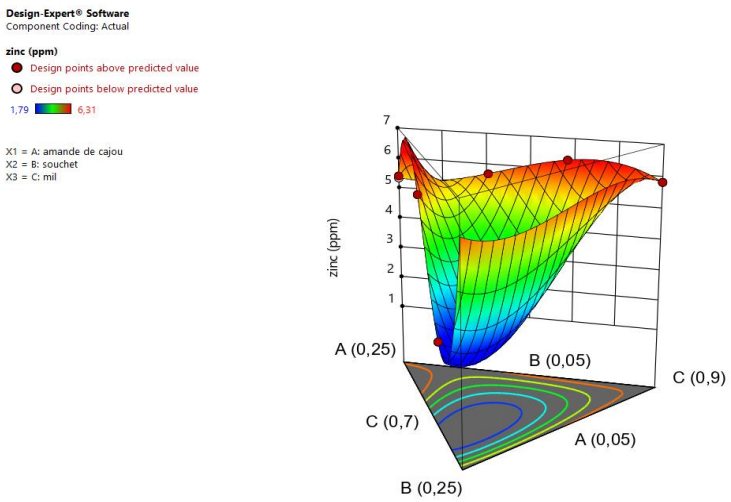


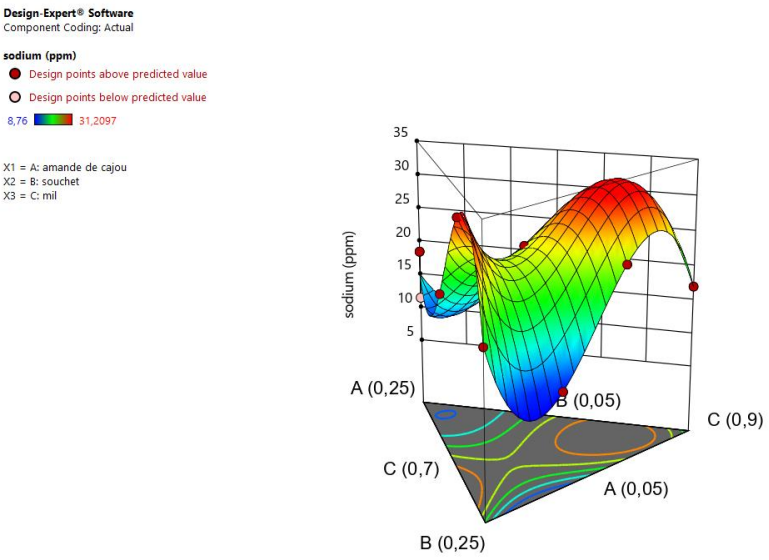
Figure 2 : Evolution de la teneur en zinc en 3 D

$$ZINC = 5,40A+5,92B+5,81C-8,62AB+1,76AC-0,1099BC-77,65ABC+29,13AB(A-B) -3,57AC(A-C) -3,90BC(B-C)$$

❖ SODIUM

Les teneurs en sodium des mélanges varient entre 8,76 et 31,20 ppm. Le modèle cubique a été le modèle approprié pour traduire l'effet du sodium dans les mélanges. Les valeurs de R^2 et de R^2 ajustées sont respectivement de 0,9473 et de 0,4728. Les interactions entre les différentes variables (farines de mil, farine de souchet et farine d'amande de cajou déclassée) ainsi que la réponse (sodium) sont illustrées par la figure 3D. L'effet des variables sur le sodium est représenté dans l'équation 3. L'équation bilan présente le souchet comme l'élément ayant impacté le plus la teneur en sodium dans le mélange.

Figure 3 : Evolution de la teneur en sodium en 3 D



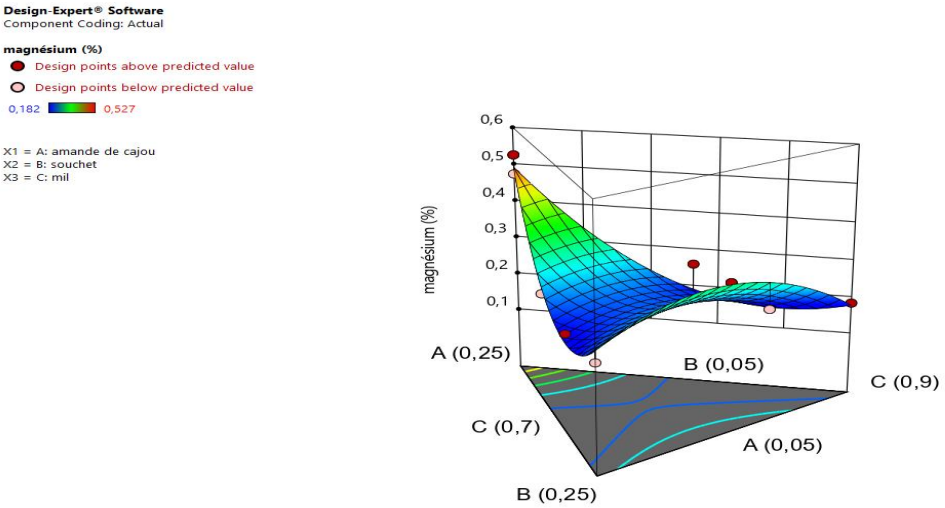
SODIUM = 15,10A+18,82B+16,84C+31,08AB+29,84AC-7,86BC+74,37ABC-97,08AB(A-B) -86,96AC(A-C) -111,02BC(B-C)

3

❖ MAGNESIUM

Les teneurs en magnésium des farines formulées se situent entre 0,182 et 0,476 %. L'effet du magnésium dans les mélanges est traduit par le modèle quadratique qui reste significatif à $p \leq 5\%$. Le magnésium est très important pour le système nerveux central. Il intervient comme récepteur nicotinique à l'acétlycholine, récepteur à l'acétylcholine couplé à la protéine G, récepteur au glutamate de type N-méthyl-D-asparate [14]**.** La supplémentation en magnésium diminuerait les séquelles motrices et visuelles chez les enfants prématurés [15].

. Les valeurs de R^2 et R^2 ajustés sont respectivement de 0,8797 et 0,7593. Les interactions entre les différentes variables (farines de mil, farine de souchet et farine d'amande de cajou déclassée) ainsi que la réponse (magnésium) sont illustrées par la figure 3D. l'effet des variables sur le magnésium est représenté dans l'équation 4. D'après l'équation bilan les farines d'amande de cajou déclassée et de souchet ont eu plus d'effet dans l'évolution de la teneur en magnésium.



4

MAGNESIUM = 0,4922A+0,2469B+0,1762C-0,7085AB-0,5293AC-0,4251

4- CONCLUSION

Le mil est souvent utilisé comme aliment de base pour les enfants en âge de sevrage. Cependant bien que présentant des valeurs nutritives assez appréciables dans certains minéraux tels que le fer 10,310 ppm, le calcium 0,949 % et le sodium 82,477 ppm et bien d'autres minéraux, cette céréale ne contient pas les éléments nutritifs nécessaires demandés dans les farines infantiles. Pour être utilisée comme aliment de base pour les enfants en âge de sevrage le mil doit être associé à d'autres matières premières locales telles que l'amande de cajou et le souchet. Ces aliments pourront ainsi jouer le rôle de fortifiants du fait de leur richesse en protéine et en sels minéraux. Avec une teneur en cendre de 2,36 ±

0,53%, l'amande de cajou apparait comme un bon fortifiant pour la formulation d'aliments infantiles. Le choix du souchet comme fortifiant se justifie par sa bonne teneur en cendre qui est de 2,34 ± 0,04%.

Références bibliographiques

[1] EDS-MICS, "Enquête Démographique Et De Santé et à Indicateurs Multiples (EDS-MICS)," pp. 2011–2012, 2013.
[2] OMS, "Rapport sur la santé dans le monde : 2003 : façonner l'avenir," p. 213, 2003.
[3] Kouassi A., Kunimboa A. A., ADOUKO A. E., Gnahé D. A., Grodji G. A., Kouakou B. D. et Dago G.., "Comparaison des caractéristiques nutritionnelles et rhéologiques des bouillies infantiles préparées par les techniques de germination et de fermentation," vol. 9, no. April, pp. 944–953, 2015.
[4] M. Vital, "Comité De L' Agriculture," *Millets Sorgum Forgot. foods Futur. Foodtank, 2018 [en ligne]*, pp. 1–9, 2018.
[5] Fofana I., "Présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Félix HOUPHOUËT - BOIGNY Spécialité : Biochimie - Sciences des Aliments," 2018.
[6] OMS, "Principes directeurs pour l'alimentation des enfants de 6 à 24 mois qui ne sont pas allaités au sein," p. 44, 2005.
[7] Songré-ouattara L. T., Gorga K. et Savadogo A., "Evaluation de l ' aptitude nutritionnelle des aliments utilisés dans l ' alimentation complémentaire du jeune enfant au Burkina Faso," no. November, pp. 41–50, 2016.
[8] Akinhanmi T. F. et Atasie V. N., "Volume 2, Issue 1, 2008 Chemical Composition and Physicochemical Properties Of Cashew nut (," *J. Agric. Food Environ. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–10, 2008.
[9] Umelo M. C., Uzoukwu A. E. et Odimegwu E. N., "PROXIMATE , PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY EVALUATION OF ICE CREAM FROM BLENDS OF COW MILK AND TIGERNUT (Cyperus esculentus) MILK," vol. 1, no. 4, pp. 63–76, 2014.
[10] Ban-Koffi A. K. et NEMLIN G.J. et LEFEVRE S. "Caracterisation Physico-Chimique et potentialités thérapeutiques du pois sucré (cyperus esculentus L. CYPERACEAE)," vol. 17, no. 1, pp. 63–71, 2005.
[11] Sze-Tao K. W. C. et Sathe K. S., "Functional properties and in vitro digestibility of almond (Prunus dulcis L.) protein isolate," *Food Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 153–160, 2000.
[12] Anonymat 1, "ANALYSE DE LA SITUATION NUTRITIONNELLE EN CÔTE D ' IVOIRE Rapport Juillet 2015" .
[13] Oladele A. K. et Aina J. O., "Chemical composition and functional properties of flour produced from two varieties of tigernut (Cyperus esculentus)," vol. 6, no. 21, pp. 2473–2476, 2007.
[14] Marret S. et Ancel P., "Protection cérébrale de l ' enfant né prématuré par le sulfate de magnésium &," *La Rev. Sage-Femme*, vol. 16, no. 4, pp. 262–278, 2017.
[15] Durlach J., "Magnésium et grossesse : fréquence et importance de la déficience magnésique gravidique," no. 4, 2000.

Choix d'un meilleur prétraitement à appliquer à la pomme de cajou pour l'élaboration d'une compote

Dégni Marie Bianoun Louise[1]*, Soro Doudjo[2], Awa-N'Goran Zita[3],

1 UMRI 58, INP-HB
2 UMRI 58, INP-HB
3 UMRI 58, INP-HB
**degnimarielouise@gmail.com*

Résumé : La de noix de cajou en Côte d'Ivoire (leader mondial) se place deuxième derrière le cacao [1] et le faux fruit est valorisé principalement par la transformation en jus [2] alors qu'il existe plusieurs sous-produits inexploités : vin, confiture, compote etc…[3]. L'objectif est de trouver le meilleur prétraitement pour formuler une compote. Ce sont 26 compotes ayant subi différents prétraitements (saumurage) issues d'un plan factoriel mixte qui ont été soumis aux panels pour des tests descriptif, de classement et hédonique. Le test de Friedman a montré une différence très hautement significative entre les descripteurs (pValue<0.0001). Le test de Kruskal-Wallis a permis de noter des différences significatives au niveau de l'astringence, et des différences très hautement significatives pour la texture, les couleurs, la salinité, du gout sucré, la sensation en bouche, l'appréciation générale. Le profil sensoriel a montré des niveaux d'astringence inférieure à cinq pour les quatre compotes du test hédonique. En définitif, la compote 707 dont le prétraitement est « sans saumurage et préparé avec la peau » a été retenue. Ce prétraitement pourrait servir à formuler une compote à base de pomme de cajou.
Mots clés : Pomme de cajou ; prétraitements ; compote.

Choice of a better pre-treatment to apply to cashew apples for the elaboration of a compote

Abstrat: The cashew nut industry in Côte d'Ivoire (world leader) is second only to cocoa [1] and the fake fruit is mainly valorised through processing into juice [2], while there are several untapped by-products: wine, jam, etc [3]. The objective is to find the best pre-treatment to formulate a compote. Twenty-six compotes that had undergone different pre-treatments (brining) from a mixed factorial design were submitted to the panels for descriptive, ranking and hedonic tests. The Friedman test showed a highly significant difference between the descriptors (pValue<0.0001). The Kruskal-Wallis test showed significant differences in astringency, and very highly significant differences in texture, color, saltiness, sweetness, mouthfeel, and general appreciation. The sensory profile showed astringency levels below five for all four compotes in the hedonic test. In the end, compote 707 with the pre-treatment "without brine and prepared with the skin" was selected. This pre-treatment could be used to formulate a cashew apple-based compote.

1. Introduction

La de noix de cajou en Côte d'Ivoire (leader mondial) se place deuxième derrière le cacao [1]. La pomme de cajou représentant 9 à 10 fois le poids de la noix, cela correspond à plus de 9 millions de tonnes de pommes de cajou. La quasi-totalité de cette production est perdue sur les lieux de récolte car la pomme de cajou n'est quasiment pas exploitée industriellement en Côte d'Ivoire. Il reste à la Côte d'Ivoire de relever le défi du faible niveau de transformation estimé à 6%. Cette matière première présente pourtant un fort potentiel nutritionnel.

La pomme de cajou est très juteuse (85 à 90% d'eau), sucrée (7 à 13% de glucides), légèrement parfumée et acide [4]. Elle est aussi très riche en vitamine C et en polyphénols. Enfin elle contient des quantités non négligeables de [5]. La principale voie de valorisation envisagée est la transformation en jus [2] alors qu'avec sa grande richesse en sucres réducteurs (glucose et fructose), elle pourrait servir à faire des conserves au sirop ; des gelées, des fruits confits, du vin, l'alcool, du vinaigre ; des confitures ; des compotes qui sont d'autres voies de valorisation quasi inexploitées [3]. C'est le cas de la compote de la noix de cajou dont le procédé reste méconnu. De par sa richesse en sucres réducteurs (fructose) [2], il serait possible d'utiliser la pomme de cajou dans la préparation de compote sans ajout de saccharose afin de la rendre accessible à un grand nombre de consommateur y compris les diabétiques. Néanmoins, dans le cas de la pomme cajou, cette transformation se heurte au problème d'astringence à cause de la présence de tannins condensés. Le pédoncule de la pomme est en effet très riche en tannins qui lui confèrent une astringence particulièrement forte[]. Cette astringence semble provenir essentiellement des membranes cireuses de la peau. Ainsi Le développement de procédés de transformation respectueux de la qualité nutritionnelle de la matière première représente un enjeu important pour valoriser ce fruit. C'est donc à juste titre que « Choix d'un meilleur prétraitement à

appliquer à la pomme de cajou pour l'élaboration d'une compote » seront étudiés dans le cadre de ce projet.

2- Matériel et Méhodes

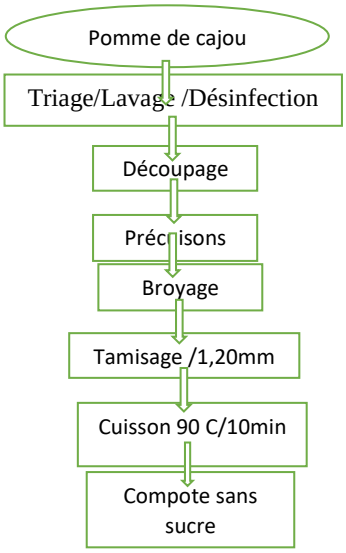
Afin de répondre au premier objectif spécifique qui est d'élaborer des formulations de compote à base de la pomme de cajou

- **Mise en place d'un plan d'expérience pour le choix du prétraitement à appliquer sur la pomme de cajou**

Domaine expérimental

Facteurs		Niveaux			
		-2	-1	+1	+2
Avec ou sans peau	X_1	Sans	--	--	Avec
Concentration de sel (g)	X_2	0	15	30	45
Durée de séjours (jour)	X_3	0	1	2	3

- **Diagramme de fabrication de la confiture et de la compote**



- **Evaluation sensorielle de la compote obtenue**
- **Choix du prétraitement à appliquer sur la pomme de cajou**

2.1. Matériel végétal

Les pommes de cajou utilisées proviennent de Yamoussoukro, capitale politique de la Côte d'Ivoire, située entre la zone forestière et la zone de savanicole. Elles seront soit récoltées sur les arbres soit ramassées sous les arbres. Les noix seront séparées minutieusement des pommes afin d'éviter de les blesser. Ces pommes seront constituées de pommes rouges et jaunes (Figure 1). Elles sont transportées dans des paniers à l'usine école du DFR GCAA de l'INP-HB pour être transformées. Nettoyées, lavées elles sont désinfectées pendant 30 min avec 100 ppm de chlore actif dans des bacs. Elles sont ensuite rincées avec de l'eau avant d'être broyées.



Figure 1 : Différentes variétés de pomme de cajou

2.2. Méthodes d'évaluation sensorielle

Une évaluation sensorielle a été organisée pour caractériser 26 échantillons de 26 échantillons de compotes pendant une semaine. Un lot de 4 à 5 échantillons préalablement codifié de compote a été servi par séance Un jury de 15 personnes entrainées issus du personnel du laboratoire et préalablement formé ont généré 8 descripteurs (Texture, couleur orangée, couleur jaune, saveur sucrée, saveur salé, saveur astringent, odeur de la pommes de cajou,) et ont dégustés ces produits en remplissant la fiche du test descriptive

Cinq compotes issues du test descriptif ont été de nouveau soumises à 60 personnes naïves pour un test hédonique. Pour les compotes étudiées, ils permettent de caractériser (AFNOR, 1992)

3. Résultats et discussion

3.1- Analyse des notes attribuées aux descripteurs

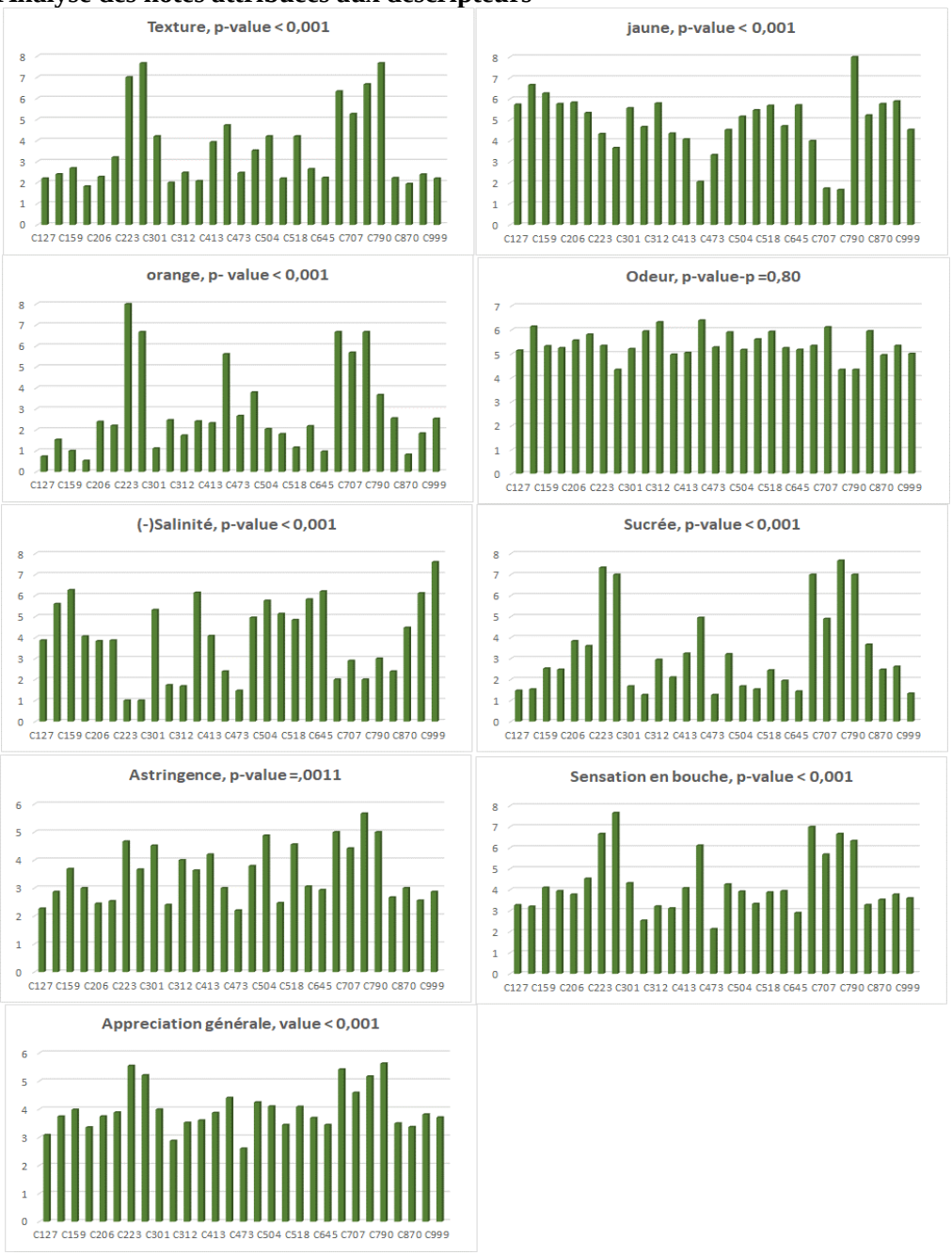


Figure2 : Histogrammes des descripteurs et p-value du test Kruskal-Wallis

L'analyse des p-value issue du test de Kruskal-Wallis conduit à une différence hautement significative (p-value<0,001) des échantillons de compotes au niveau de la texture ; des couleurs ; de la salinité, du gout sucrée ; de la sensation en bouche et de l'appréciation générale. Les échantillons de compotes présentent des différences significatives (p-value<0,05) au niveau de l'astringence. Les échantillons compotes ne présentent pas de différences significatives (p-value=0,80 >0,05) au niveau de l'odeur.

Tableau : Test de Friedman ANOVA

VARIABLE	Rang moy	sum des rang	moy	Ecarttype
TEXTURE-GELIFIANTE	3,810345	110,5000	3,613832	1,854195
COULEUR JAUNE	6,706897	194,5000	4,878911	1,423795
COULEUR ORANGEE	3,155172	91,5000	2,887679	2,086323
ODEUR DE P C	7,465517	216,5000	5,387916	0,553783
SALINITE	5,344828	155,0000	3,981813	1,853501
SAVEUR SUCREE	3,603448	104,5000	3,313541	2,063585
SAVEUR ASTRINGENCE	4,241379	123,0000	3,515350	0,992115
SENSATION EN BOUCHE	5,637931	163,5000	4,302381	1,440832
APPRECIATION GENERALE	5,034483	146,0000	3,985178	0,778181

Paramètres de test de Friedman les médianes des descripteurs observés sur les échantillons de compotes. Les statistiques du test de Friedman ANOVA sont donnés par la p =0,00000 < 0,001 ; par le Coefficient de Concordance = 0 ,28244 et rang moyen r = ,25682. La p value étant inférieure à 0,001 montre qu'il existe une différence très hautement significative entre les descripteurs dans l'évaluation sensorielle des échantillons de compotes.

3.2- Classement de quelques compotes en fonction des notes des descripteurs

Le classement des compotes en fonction des notes des descripteurs permet d'identifier les quatre compotes C217 ; C459 ; C707 ; C790.

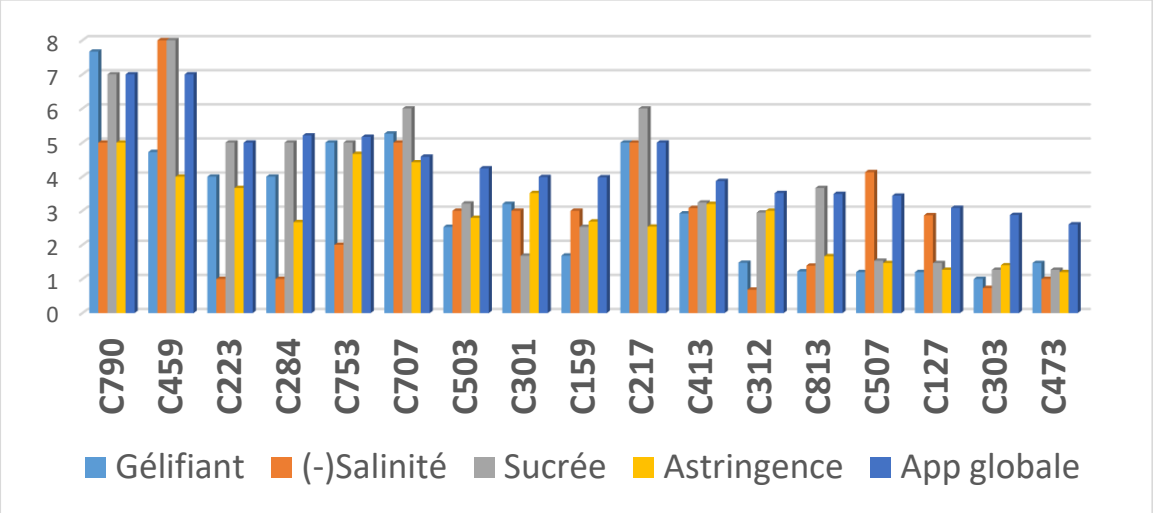


Figure 3 : Histogramme de classement de quelques compotes en fonction des notes des descripteurs

Sur la base des notes des variables sensorielles (astringence ; goût sucrée ; 'aspect gélifiant, couleurs, salinité, sensation en bouche) et d'un variable supplémentaire (appréciation globale), la figure suivante présente le profil sensoriel de quatre compotes (C217 ; C459 ; C707 ; C790).

3.3-Profils sensoriels des échantillons des compotes retenues

Le profil sensoriel de ces produits retenus montre que la compote C459 a été la plus sucrée, la moins salée. La moins astringente a été la compote C217 et la plus astringente a été la C790.

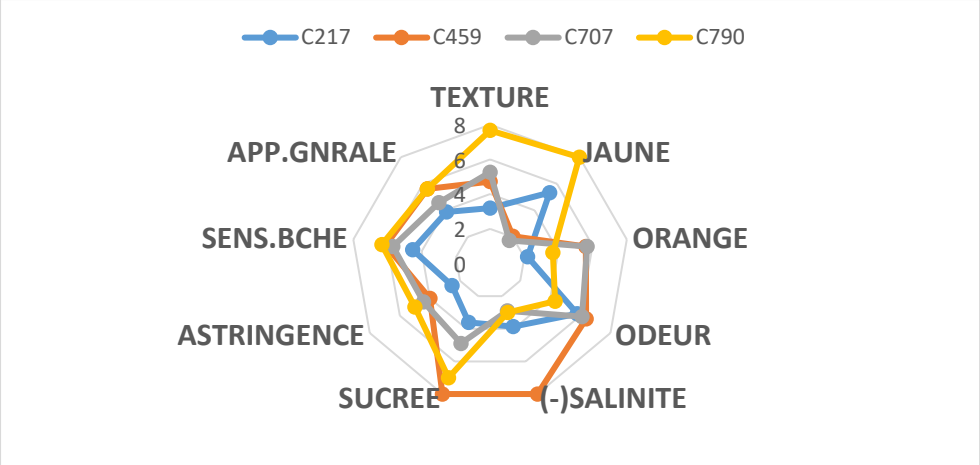


Figure 4 : Présentation des profils sensoriels des échantillons des compotes retenues

3.4 Tests hédoniques de compotes

Selon le test hédonique c'est la compote C707 qui a été beaucoup aimé, et les compotes C790 n'ont pas été aimé par le panel naïf.

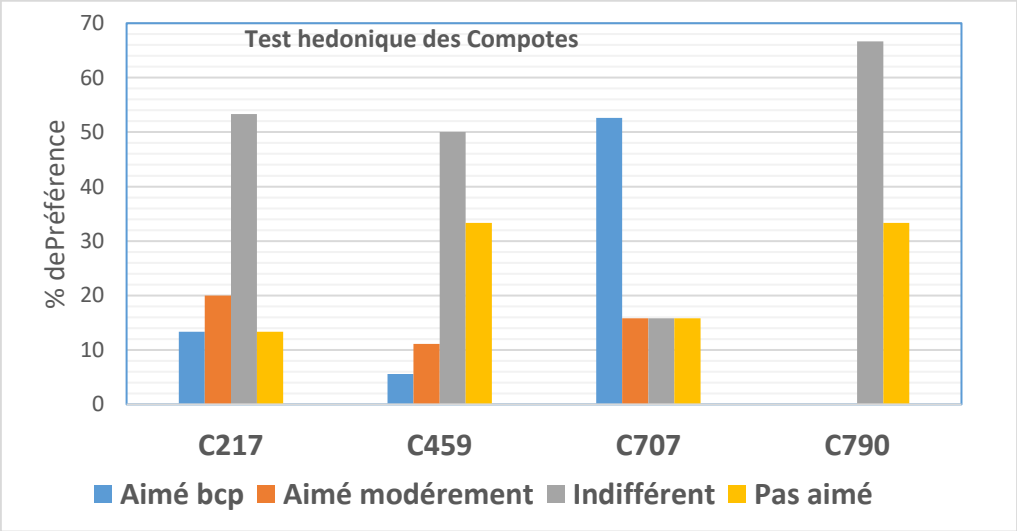


Figure 5 : Histogramme présentant les tests hédoniques de compotes

4-Conclusion :

La compote C707 est la compote dont le prétraitement est : prétraitement « sans saumurage et préparé avec la peau ».

Références bibliographiques :

[1]. Anonyme : Agriculture : La noix de cajou 2eme produit d'exportation agricole après le cacao (Premier ministre) (2022), CCI France Internationale

[2]. Doudjo SORO, Cissé MOCTAR , Youssouf Kisselmina KONE , Emmanuel Nogbou ASSIDJO , Benjamin Kouassi YAO , and Manuel DORNIER (2010), Valorization of cashew apple (Anacardium occidentale) and impact of vaccum evaporation at different temperatures in the juice quality, International Journal of Innovation and Applied Studies

[3]. David, C.T. and Prasad, S.M. (2015). Value added products from cashew apple Acta Horticulturae, 1080, 383–389.

[4]Dao, T. P., Nguyen, D. V., Tran, T. Y. N., Pham, T. N., Nguyen, P. T. N., Bach, L. G., Nguyen, V. H., Do, V. Q., Nguyen, V. M., & Tran, T. T. (2021). Effects of tannin, ascorbic acid, and total phenolic contents of cashew (Anacardium occidentale L.) apples blanched with saline solution. Food Research, 5(1), 409– 416.

[5]Lautié, E., Dornier, M., de Souza Filho, M. et Reynes, M. (2001) Les produits de l'anacardier: Caractéristiques, voies de valorisation et marchés. Fruits, 56, 235-248.

Habitudes alimentaires des basketteurs cadets de la zone I d'Abidjan (CÖTE D'IVOIRE)

Diallo Koffi[1 2 *]., Kouassi Jean-Paul[1] ; Sinh Josi-Noelline[1 3] Amany Yves-Landry[1]

1 : Laboratoire des Sciences, Institut National de la Jeunesse et des Sports (Abidjan-Côte d'Ivoire)
2 : Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny (INP-HB), Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse et de l'Environnement, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.
3 : Université Nangui Abrogoua (Abidjan-Côte d'Ivoire)
Groupe Thématique 3 (ReSAOA) : Sciences agroalimentaires
*Adresse auteur correspondant : diallokoffi2003@gmail.com

Résumé : L'alimentation est une préoccupation des populations mais particulièrement les sportifs. Car pour une activité physique quotidienne, les athlètes ont des besoins alimentaires et hydriques spécifiques (1). C'est un paramètre important dans la quête de performance sportive mais négligé par les sportifs et leurs dirigeants en Afrique. Cette étude vise l'évaluation des habitudes alimentaires des basketteurs cadets. Une enquête descriptive transversale a été réalisée auprès de 200 basketteurs (15 ans et 16 ans) 116 garçons et 84 filles de la zone I. Un questionnaire de fréquence alimentaire et un rappel 24 H (2) ont été administré du 06 avril au 03 mai 2022. 85% des athlètes ont pris au moins trois repas par jour, tandis que 12 % ont pris deux repas, 18% ont pris quatre repas. Les sportifs ont mangé trois fois par jours avec comme aliment de base le riz cuit arrosé de sauces de la Côte d'Ivoire, le petit déjeuner était dominé par le thé/café, le déjeuner par le garba et le diner par le menu riz-sauce. Le SDA était bon dans l'ensemble. Les basketteurs adolescents mangeaient tous en famille avec une alimentation plus ou moins diversifiée. En somme, ils ont besoin d'éducation nutritionnelle pour bon comportement alimentaire
Mots clés : Comportement Alimentaire ; Basketteurs ; Adolescents

Eating habits of cadet basketball players in Zone I of ABIDJAN (CÔTE D'IVOIRE)

Abstract: Nutrition is a concern for the population but particularly for athletes. For a daily physical activity, athletes have specific food and water needs (1). This is an important parameter in the quest for athletic performance, but it is neglected by athletes and their leaders in Africa. This study aims to evaluate the dietary habits of cadet basketball players. A descriptive cross-sectional survey was conducted among 200 basketball players (15 and 16 years old), 116 boys and 84 girls from Zone I. A food frequency questionnaire and a 24 H recall (2) were administered from April 06 to May 03, 2022. 85% of the athletes ate at least three meals per day, while 12% ate two meals, 18% ate four meals. The athletes ate three times a day with cooked rice sprinkled with Ivory Coast sauces as the staple food, breakfast was dominated by tea/coffee, lunch by garba and dinner by the rice-sauce menu. The SDA was good overall. The teenage basketball players all ate as a family with a more or less diversified diet. In sum, they need nutrition education for good eating behavior [3].
Keywords: Eating Behavior; Basketball players; Adolescents

1. Introduction

Aujourd'hui le sport apparaît comme un facteur de développement socio-économique important, et un élément indissociable du développement humain. Phénomène social nécessitant un effort physique (une augmentation du travail musculaire), le sport se définit comme tout genre d'exercice ou d'activité physique ayant pour objet la réalisation d'une performance dont l'exécution repose sur l'idée de lutte contre un élément défini, une distance, une durée, un adversaire et en extension contre soi-même **(4)**. Avec la spécialisation, la professionnalisation, et la privatisation des activités sportives ; les dirigeants des clubs, des structures sportives et des fédérations deviennent de plus en plus exigeants quant à la démonstration de la rigueur et de l'efficacité dans l'atteinte des résultats sportifs. Et le basketball ne dérobe pas à cette réalité **(5)**.

Crée aux Etats-Unis en 1891 par le professeur James Nalsmith **(6)**, le basketball est devenu une discipline sportive pratiquée à l'échelle mondiale. Il a atteint un haut niveau de perfection et comme tout sport d'excellence son ultime préoccupation est la performance, laquelle dépend de plusieurs facteurs d'ordre physique, technique, tactique, psychologie et nutritionnel etc.... Ainsi la préparation des basketteurs adolescents en vue d'une bonne performance doit prendre en compte l'ensemble de ces facteurs qui sont complémentaires. La progression de l'un d'eux favorise celle des autres et la régression de l'un pourrait aussi entraîner la baisse des autres **(7)**. .

En pratique sportive, les nouvelles exigences imposent aux sportifs de longues et intenses séances d'entraînement qui épuisent les ressources énergétiques. La reconstitution de ces ressources dépensées pendant l'effort physique du sportif n'est possible qu'avec un apport substantiel d'aliments. Mieux les aliments sont choisis, mieux ils respectent les normes et principes de l'alimentation sportive, et plus vite les résultats se font sentir. En effet, l'activité physique impose une alimentation adaptée à

l'effort. Les sportifs adolescents doivent bénéficier d'une quantité d'aliments permettant seulement de satisfaire aux besoins en énergie, en qualité, en macro nutriments (protides, lipides et glucides) en micro nutriments (vitamines et sels minéraux) et en eau. De plus, cette alimentation doit satisfaire les besoins de croissance de ceux-ci. L'alimentation du sportif a été pendant longtemps considérée comme un simple problème d'hygiène et non pas comme une variable déterminante de la performance sportive (**8**).

L'alimentation est un sujet de préoccupation dans la population en général mais particulièrement chez les athlètes. C'est une variable qui permet à l'être humain de bien fonctionner physiologiquement et intellectuellement. Selon **Thompson et al, (9**), l'adolescence est une période critique de croissance et de développement, en plus d'être le moment où s'établissent les habitudes alimentaires à long terme. Bien que l'enfance et adolescence soient les périodes les plus propices au développement des qualités techniques et tactiques, la construction des bases d'un bon comportement alimentaire y tient une place importante (**10**).

Cependant, nous constatons que chez les entraineurs des cadets, la préparation des basketteurs se résume souvent au travail d'endurance et à la situation de jeu. Et il est rare de voir dans leur programme des séances axée sur l'alimentation et l'hygiène de vie qui sont une des composantes de la performance.

L'objectif de cette étude nous que nous proposons vise à décrire le comportement alimentaire chez des basketteurs cadets ivoiriens.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1- MATERIELS ET METHODES

2.1.1- Cadre d'étude

L'étude a été réalisée en Côte d'Ivoire précisément à Abidjan pendant la saison sportive du championnat jeune national de basketball 2021-2022. Elle a été menée sur les équipes de basketball catégorie cadette de la zone I. Il s'agit des équipes de VOLTAIRE, NBA, ASEA, JBC, IRMA, ROBC, RBB, NCA, AWANE, et OFC ADIAKE. Localisées dans les communes de Treichville, Marcory, Koumassi, Adiaké.

2.1.2- Population d'étude et échantillonnage

18 équipes dont 13 équipes hommes et 5 équipes dames du championnat national jeune ont été enquêtées. L'étude a été réalisée sur un échantillon de 200 joueurs dont 116 de l'équipe masculine et 84 de l'équipe féminine. Dans l'impossibilité d'obtenir les listes exhaustives de tous les jeunes athlètes, l'option d'un échantillonnage par convenance a été décidée. L'échantillonnage est un échantillonnage non-aléatoire et couvre toute la population des basketteurs remplissant le critère d'inclusion à la présente étude.

2.1.3- Durée et type d'étude

Etude transversale de nature quantitative et réalisée dans la commune de Marcory, Koumassi, Treichville. L'échantillon des jeunes athlètes cadets 15 ans et 16 ans a été constitué par la méthode non aléatoire, technique de choix raisonnée et accidentel. L'enquête a été réalisée à différent passage dans différents lieux d'entrainement des équipes allant d'avril à mai 2022.

2.2- METHODE

2.2.1- collecte de donnée

La collecte de donnée s'est faite d'avril à Mai 2022 dans la zone 1 du championnat jeune. La distribution et la récupération des questionnaires ont été faites avec la présence des enquêteurs afin d'apporter d'éventuels éclaircissements lors des incompréhensions. Le questionnaire comportait des questions fermées, semi fermées et ouvertes reparties comme suite :

- une première partie sur les caractéristiques sociodémographiques ;
- une deuxième partie sur le comportement alimentaire ; leur alimentation du jour qui a précédé l'enquête en question ou du dernier jour où ils se sont entrainés du petit déjeuner jusqu'au diner en passant par le déjeuner de la journée.

2.2.2- Mesures anthropométriques

Le poids des basketteurs avait été pris à l'aide d'un pèse personne électronique de marque SECA-762-761. La taille a été mesurée à l'aide d'une toise-télescopique verticale. L'Indice de Masse Corporelle (IMC) qui est un indicateur déterminant a été calculé selon la formule :

$$IMC = P/T^2$$

Avec : **IMC** en kg/m^2 ; **P** (poids) en kilogramme (kg) ; **T** (taille) en mètre carré

Les données ont été enregistrées avec les logiciels suivants : Sphinx Plus² 2003 et traitées en utilisant le logiciel SPSS (Version 17) et Excel 2013 a servi à la codification et à tracer des graphiques.

3. Résultats et discussion

3.1-Caractéristiques sociodémographiques de la population étudiée

Les caractéristiques sociodémographiques de la population d'étude sont représentées dans le tableau I. L'enquête a été réalisée sur 200 jeunes basketteurs dont 116 de sexe masculin et 84 de sexe féminin. L'âge des joueurs tout genre confondu a été de 16ans (62,5%). La majorité des basketteurs (80,5%) ont été au secondaire. L'analyse a aussi montré que 99% vivaient en famille. En effet cette tranche d'âge correspond à la catégorie cadette réservée aux adolescents. Selon **(11)** l'adolescence période de transit entre l'enfance et l'âge adulte est l'une des périodes les plus dynamiques du développement de l'être humain. De plus, cette période est une occasion renouvelée pour forger de bons comportements et de habitudes alimentaires qui pourraient perdurer jusqu'à l'âge adulte (**12).**

Tableau 1 : caractéristiques sociodémographiques des jeunes basketteurs

	Filles Effectif (%)	Garçons Effectifs (%)	Effectifs pourcentage(%)
	84 (48,0)	116 (52,0)	200 (100,0)
Catégorie d'Age			
15ans	38 (50,67)	37 (49,33)	75 (37,5)
16ans	46 (36,8)	79 (63,2)	125 (62,5)
Niveau d'étude des enfants			
Primaire	2 (2,38)	0 (0)	2 (1,0)
Ecole coranique	1 (1,19)	1 (0,86)	2 (1,0)
Secondaire	65 (77,38)	96 (82,76)	161 (80,5)
Formation professionnelle	10 (11,90)	10 (8,62)	20 (10,0)
Supérieur	0 (0)	2 (1,72)	2 (1,0)
Non scolarise	6 (7,14)	7 (6,03)	13 (6,5)
Lieu d'Habitation			
Famille	84 (100,0)	114 (98,28)	198 (99,0)
Cité universitaire	0 (0)	2 (1,72)	2 (1,0)

3.2- Caractéristiques selon IMC des jeunes basketteurs

La répartition de la population d'étude par classe d'IMC en fonction des normes de la courbe de référence (OMS, 2019) est présentée dans le tableau 2. Selon cette repartions, 75,3 % des basketteurs enquêtés ont eu un IMC normale en général contre 11,7% qui ont été en surpoids. Cependant, 3,6 % de l'équipe féminine a été en état d'obésité et 9,4% des joueurs ont été en insuffisance pondérale. Ces résultats concordent avec ceux de **(13**) dans une étude réalisée sur des étudiants en Algérie mais diffèrent de ceux de **Kaoutar et al, (14)**. Ainsi la comparaison des prévalences du surpoids et de l'obésité chez les enfants et les adolescents entre les pays est particulièrement difficile, du fait de différences dans les groupes d'âges étudiés, les courbes de référence utilisées et les années de réalisation des enquêtes (**14**)

Tableau 2 : répartition selon indice de masse corporelle (IMC) des jeunes basketteurs

Variable	Filles (%)	Garçons (%)	Total
IMC (kg/m^2)			
Insuffisance pondérale (< 3epercentile)	5 (5,9)	4 (3,5)	9 (9,4)
Corpulence normale (3–97e percentile)	72 (85,7)	104 (89,6)	176 (75,3)
Surpoids (dont obésité) (≥97e percentile)	4 (4,8)	8 (6,9)	12 (11,7)
Obésité (≥ seuil IOTF-30)	3 (3,6)	-	3 (3,6)
Total	84 (100)	116 (100)	200 (100)

3.3- Comportement alimentaire

3.3.1- Fréquence des repas par jours

Le tableau 3 présente la répartition des basketteurs (masculin, féminin) en fonction du nombre de repas journalier. 57,5 % des athlètes ont pris trois repas par jour, tandis que 12 % ont pris deux repas, 18% ont pris quatre repas et 9,5% ont pris cinq repas

Tableau 3 : Répartition en pourcentage des joueurs selon les fréquences de prise de repas

Nombre de repas par jours	Effectifs	Pourcentage %
1 repas	6	3,0
2 repas	24	12,0
3 repas	115	57,5
4 repas	36	18,0
5 repas	19	9,5
Total	200	100

3.3.2- Répartition des repas par jours selon le genre

L'analyse des résultats de la répartition des repas pas jours selon le genre est représenté dans le tableau 4. Selon les proportions des repas 88,1% des filles prenaient au moins 3 repas et 82,8% des garçons prenaient aussi 3 repas. Au total, 85% ont pris au minimum 3 repas.

Tableau 4 : Répartition selon le genre en pourcentage des joueurs de prise de repas

Nombre de repas par jours	Filles effectif (%)	Garçons effectif (%)	Total effectif (%)
1 repas	2 (2,4)	4 (3,4)	6 (3,0)
2 repas	8 (9,5)	16 (13,8)	24 (12,0)
3 repas	42 (50,0)	73 (63,0)	115 (57,5)
4 repas	17 (20,2)	19 (16,4)	36 (18,0)
5 repas	15 (17,9)	4 (3,4)	19 (9,5)
Total	84 (100)	116 (100)	200 (100)

3.3.3- Composition des différents repas consommés

- **Petit déjeuner**

La figure 2 présente la composition du petit déjeuner (masculin, féminin). Le petit déjeuner de tous les joueurs a été généralement composé de : pain condiment, bouillie, galette, café/thé. La consommation du pain condiment et du café/thé, sont les plus consommés. Tandis que la bouillie, le pain condiment et les galettes sont peu consommés.

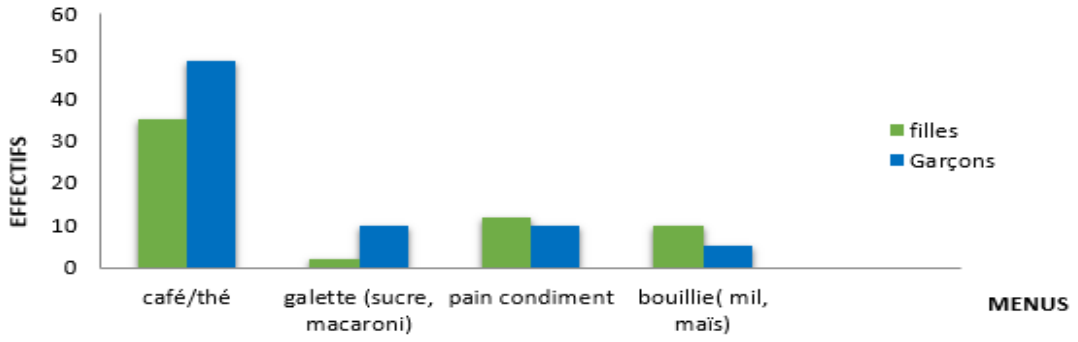


Figure 2 : Composition du petit déjeuner

- **Déjeuner**

Le déjeuner de tous les joueurs a généralement été composé de garba, riz sauce panini, aloco œuf et gâteau avec lait. La consommation du garba et le riz avec sauce ont été les plus consommé. Tandis que le panini, l'aloco œuf et le gâteau avec lait ont été peu consommé (**figure 3**).

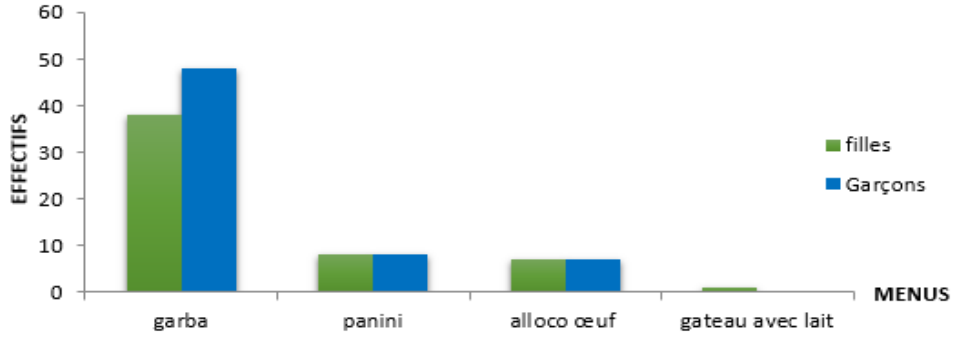


Figure 3 : composition du déjeuner

➢ **Diner**

Le diner a généralement été composé de riz sauce, attiéké (poulet, poisson), spaghetti, fritte aloco et lait avec pain. La consommation de riz sauce et attiéké (poulet, poisson) a été la plus consommé. Cependant, la consommation des autres menus a été faible en consommation (figure 4).

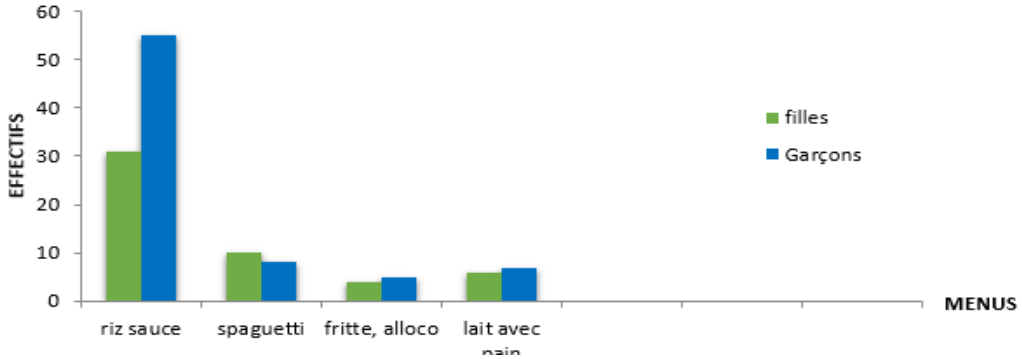


Figure 4 : composition du diner

3.3.4- Consommation des groupes d'aliments

La figure 5 présente la consommation des différents groupes d'aliments. Sept groupes d'aliments ont été consommés pas les basketteurs dans l'ensemble. Il en ressort une forte consommation des céréales et dérivé / féculents au détriment des autres groupes d'aliments

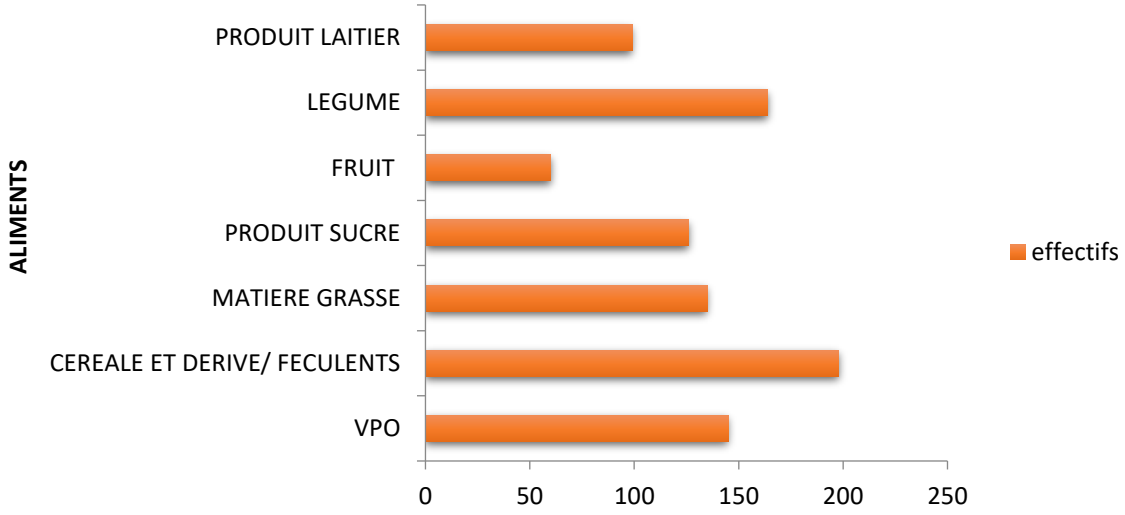


Figure 5 : consommation des groupes d'aliments

3.3.5- Score de diversité alimentaire

Le score de diversité alimentaire est représenté dans la figure 6. Les résultats de cette figue nous ont montré que sur 200 jeunes basketteurs, 122 avaient un bon SDA, 78 un mauvais SDA.

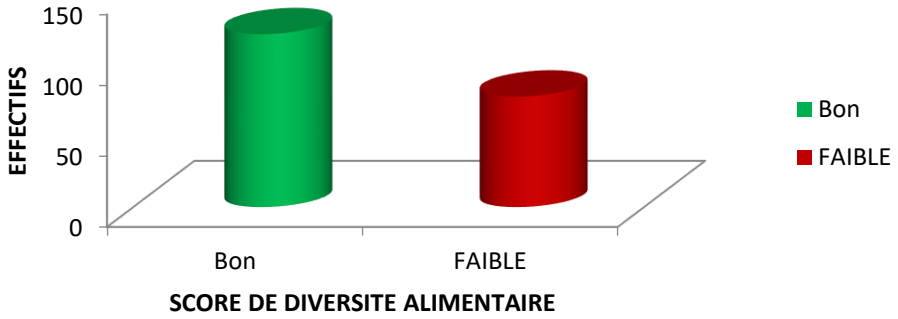


Figure 6 : SDA général (Score de Diversité Alimentaire)

4. Conclusion

Au terme de notre étude, on conclue que les jeunes basketteurs cadets de la zone 1 de Côte d'Ivoire ont une mauvaise habitude alimentaire On a notifié que 75,3% des basketteurs ont eu un IMC normal en général. Concernant la fréquence des repas, les sportifs adolescents ont mangé trois fois par jours. La consommation du petit déjeuner a été dominée par le thé/café, le déjeuner par le garba et le diner par le menu riz sauce. Les aliments consommés ont été dominés par les céréales et dérivée/féculent. Tous les enquêtés buvaient en général de l'eau de robinet et minérale souvent. En outre le score de diversité alimentaire a été bon dans l'ensemble. Etant donné qu'ils sont des adolescents, ils mangent tous en famille donc leur alimentation est plus ou moins diversifié. Toutefois, une alimentation saine et équilibrée dès un jeune âge combiné à une activité physique modérée, serait le profil d'une population moins prédisposée à l'apparition de ces affections.

5. Références bibliographiques

[1] Ar A.-X. Bigard et Y. Guezennec. Extrait de l'ouvrage « Médecine du sport pour le praticien », Coord. P. Rochcongar et D. Rivière, paru en novembre 2013

[2] Sersar I., Bencharif M., Bentaleb M., Boutata F.Z., Maârouf D., TouatiMecheri D. 2022. Etat nutritionnel d'une population d'adolescents scolarisés de la ville d'Oum El Bouaghi. Algerian Journal of Nutrition and Food Sciences, 2(1), 17–22

[3] Bechiri L. et Agli A. (2012). Food and nutrition education; elaboration of a guide for children of 6 to 12 years, International Journal of Nutrition and Metabolism Vol.4 (1), pp. 1-10.

[4] Herbert georges, (1941) - L'éducation physique, virile et morale par la méthode naturelle; édition vuibert Paris .

[5] Coulibaly Bintou (2007) Etude de l'alimentation des basketteurs au cours des préparations précompétitives, FACULTE DE MEDECINE, DE PHARMACIE ET D'ODONTO-STOMATOLOGIE ; UNIVERSITE DE BAMAKO MALI 86 p

[6] Nicolas Liesa (2021). Préparation physique et nutritive d'un sportif à une compétition. Sciences du Vivant [q-bio]. ffdumas-03323080f.

[7] Ciss Kader, (2009). Amélioration de la vitesse de jeunes basketteurs sénégalais âgés de 15 à 16 ans, Mémoire de maitrise sciences et techniques des activités physiques et sportives, I. N.S. E. P. S Dakar, Sénégal, 88p.

[8] Gueye Ousmane (1991) ; Comportement alimentaire des sportifs de haut niveau au Sénégal, Mémoire de maitrise sciences et techniques des activités physiques et sportives, I. N.S. E. P. S Dakar, Sénégal, 117 p.

[9] Thompson K., Haziris N., et Alekos P. (1994), Attitudes and Food Choice Behaviour, British Food Journal, 96, 11, 9-13

[10] Koroune et al, (2016). Évaluation de la qualité de l'alimentation d'adolescents algériens par le score d'adéquation aux recommandations nutritionnelles du PNNS (France). Nutr clin métab , http://dx.doi.org/10.1016/j.nupar.2016.12.00

[11] Camirand H. (2011). Les défis de l'alimentation des enfants et adolescents québécois (9-18 ans) : Enquête sur la santé dans les collectivités canadiennes, cycle 2.2, Nutrition (2004), institut de la statistique du Québec [en ligne], www.stat.gouv.qc.ca, consulté le 04/04/2016

[12] Sersar et al, (2018) Association de l'activité physique et du sommeil avec la composition corporelle des étudiants universitaires algériens. Sci sports (2018), https://doi.org/10.1016/j.scispo.2018.09.002

[13] Kaoutar, K., Hilali, M.K., Loukid, M., (2013). Comportement alimentaire et Indice de Masse Corporelle des adolescents de la Wilaya de Marrakech (Maroc). Antropo, 30, 79-87. www.didac.ehu.es/antropo.

Nouvelle technique stabilisation continu des jus par voie électrochimique : Exemple de l'extrait d'*Hibiscus sabdariffa L.*

Khady NDIAYE[1]*, Cheikhou KANE[2], Fallou KA[3], Nicolas AYESSOU[4]

1 Doctorante, ESP/UCAD, Dakar BP5005, Sénégal.
2 Professeur, ESP/UCAD, Dakar BP5005, Sénégal.
3 Ingénieur, ESP/UCAD, Dakar BP5005, Sénégal
4 Professeur, ESP/UCAD, Dakar BP5005, Sénégal.
khadyameth@yahoo.fr

RESUME

La stabilisation et la conservation des extraits de boisson demeurent un problème majeur pour les scientifiques. L'*Hibiscus sabdariffa L* dont les noms vernaculaires sont bissap, oseille de Guinée, karkadé, roselle, entre autres est très prisé pour sa couleur attrayante mais aussi et surtout pour ses nombreux bienfaits sanitaires. Le rôle vital de l'oseille de Guinée réside sur les anthocyanes, molécules responsable de sa couleur rouge ayant des propriétés anti oxydantes.

Cependant, les anthocyanes sont instables. Cette instabilité est due à sa composante de base, le cation flavylium très réactif à la température, à la lumière, au pH, à l'oxygène entres autres.

Notre objectif est de réduire l'oxygène dissous en conservant les qualités nutritionnelles et organoleptiques dans un réacteur continu conçu et dimensionné au laboratoire.

Le dispositif est un potentiostat relié à un ordinateur muni du logiciel de voltampéromètrie cyclique associé au réacteur électrochimique à deux compartiments.

Au bout de deux mois de conservation, une préservation de 90% à 4°C, 70% à 25°C et moins de 10% à 37°C de la concentration en anthocyane a été notée.

Le traitement par voie électrochimique pourra donc être une réelle alternative au traitement thermique et autres ajouts jadis utilisés pour stabiliser certains produits.

Mots clés : Hibiscus sabdariffa L ; Conservation ; oxygène ; électrochimie

New technique for the continuous treatment of juices by electrochemical means: example of hibiscus sabdariffa l. extract

ABSTRACT

Stabilization and preservation of beverage extracts remain a major problem for scientists.

Hibiscus sabdariffa L. whose vernacular names are bissap, Guinea sorrel, karkade, roselle, among others is for its attractive color but also and especially for its many health benefits.

The vital role of Guinea sorrel lies in the anthocyanins, molecules responsible for its red color with anti-oxidant properties.

However, anthocyanins are unstable. This instability is due to its basic component, the flavylium cation, which is very reactive to temperature, light, pH and oxygen, among others.

Our objective is to reduce the dissolved oxygen while preserving the nutritional and organoleptic qualities in a continuous reactor designed and sized in the laboratory.

The device is a potentiostat connected to a computer equipped with cyclic voltammetry software associated with the electrochemical reactor with two compartments.

After two months of conservation, a preservation of 90% at 4°C, 70% at 25°C and less than 10% at 37°C of the anthocyanin concentration was noted.

The electrochemical treatment could be a real alternative to heat treatment and other additions previously used to stabilize certain products.

Key words : Hibiscus sabdariffa L, Preservation, oxygen, electrochemistry

1. Introduction

Le rôle vital de l'extrait d'Hibiscus réside sur les anthocyanes, molécules responsables de sa coloration rouge ayant des propriétés anti oxydantes [1].

Au Sénégal, le bissap est cultivé dans presque toute l'étendue du territoire. L'extrait d'Hibiscus fait partie des boissons locaux les plus utilises mais l'industrialisation est quasi inexistante [2].

Le problème majeur est l'instabilité des anthocyanes due à sa composante, le cation flavylium très réactif à la lumière, à la température, au pH, au microorganisme mais aussi à l'oxygène. Ces facteurs entrainent une dégradation rapide de l'extrait au cours du stockage [1], [2]. Beaucoup d'essai de stabilisation de l'extrait d'Hibiscus sabdariffa ont été menés par des chercheurs.

La pasteurisation et l'extraction à chaud sont utilisées pour une stabilisation microbiologique mais les qualités nutritionnelles et organoleptiques sont dégradées [3].
Cependant, le développement de ces derniers pendant la conservation favorisé par présence de l'oxygène, le cout et le colmatage des membranes sont problématique [1].
La présence de l'oxygène dissous dans les produits alimentaires entraine une altération et un développement microbiologique.
Une nouvelle étude a été réalisée dans un réacteur conçu et dimensionne au laboratoire pour le traitement continu de l'extrait d'*Hibiscus sabdariffa L*. C'est une technique qui permet de réduire l'oxygène dissous en conservant les qualités nutritionnelles et organoleptiques du produit.

2. Matériel et méthodes

L'extrait a été préparé à partir de calices entiers d'*Hibiscus sabdariffa L*. et un mélange calice/eau avec un ratio 1/10 (kg/kg). Après trois heures d'extraction à la température ambiante (macération), le mélange est filtré et l'extrait aqueux récupéré sera introduit dans le réservoir qui alimente le réacteur.
Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes.
La différence de potentiel appliquée était fixée entre une électrode de référence en acier inoxydable et l'électrode de travail en plaque de platine, la contre-électrode en acide inoxydable.

3. Résultats et discussion

3.1. Suivie des anthocyanes

Les suivis d'extraits d'*Hibiscus sabdariffa*, traités électrochimiquement (Echantillons) et non traité (Témoin) dans un réacteur continu, au bout de 2 mois de stockage à 4°C, 25°C et 37°C (Figure I) montrent l'effet positif de la réduction de l'oxygène dissous sur les anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffaL*.
La prédominance de la température sur les autres facteurs de dégradation des anthocyanes a été aussi constatée à 37°C.
la huitième semaine une perte en anthocyane de 36% pour l'échantillon a été notée contre 98% de perte pour le témoin
Le traitement électrochimique sur des extraits de bissap stockés à 37°C a permis aussi de voir l'effet dégradant de l'oxygène dissous sur les anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa L*.

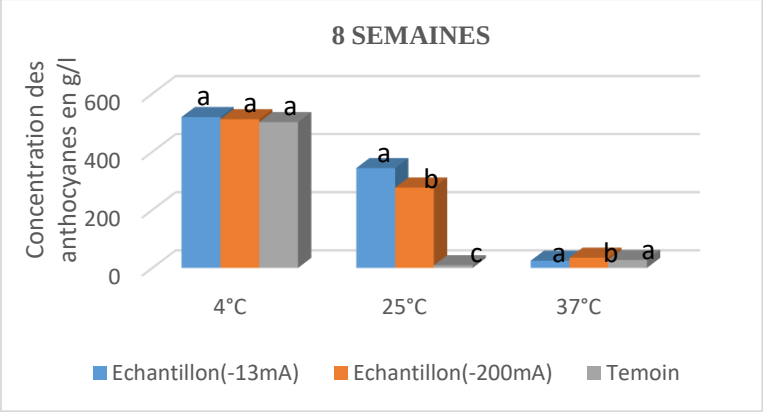


Figure I : Suivi des extraits d'*Hibiscus sabdariffa* électroréduits conservés à 4°C, 25°C et 37°C pendant Semaines

3.2. Concentration des anthocyanes en fonction du débit

Tableau I: Concentration et Couleur rouge (a*) des anthocyanes en fonction des débits tout juste après l'électroréduction

	Concentration (g /l)	Couleur (a*)
Initiale	359,39^{a}	61,09^{a}
Q	362,99^{a}	61,17^{b}
Qmax	360,65^{a}	61,15^{ab}
Qmin	354,45^{a}	60,19^{c}

Tout juste après le traitement électrochimique, les extraits électroréduits avec un débit de 0,03 ml/s affiche une couleur rouge (a*) différente significativement de l'échantillon initiale et des autres extraits traités avec des débits Q = 0,28ml et Qmax = 3,17 ml.
Les débits Q et Qmax n'ont pas eu de différence significative avec l'extrait initial.
La concentration des anthocyanes par contre n'a pas présenté de différence significative entre l'extrait initial et les extraits électroréduits en fonction des débits. Ce qui pourrait être expliqué par le fait que les anthocyanes ont une large gamme de couleur allant du rouge, jaune, violette etc. alors que le paramètre a* caractérise seulement la coordonnée rouge.

3.3. Concentration des anthocyanes en fonction du débit

Tableau II: Caractérisation minérale du jus d'Hibiscus sabdariffa électro réduit (Echantillons) et non traité (Témoin)

Concentration des minéraux en mg/l	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	P	Na	K
Echantillon1	8,44	3,31	0,32	1,22	0,51	67,8	13,05	5,11
Echantillon2	8,19	3,12	0,41	1,16	0,56	68,1	12,76	5,17
Témoin	9,17	3,85	0,36	1,35	0,76	67,3	11,34	5,03

Les résultats des analyses montrent d'une manière générale de petites différences entre échantillons et témoin.
Ces différences peuvent être dues d'une part à une migration des métaux sur l'électrode ou un déplacement des cations dans la partie anodique (comme le cas de Ca, Mg, Fe, Cu et Zn). D'autre part, une biosorption pourrait expliquer certaines pertes notées dans l'extrait d'Hibiscus témoin (P, Na, K)

4. Conclusion (Times New Roman 11 normal)
L'étude électrochimique de l'extrait *Hibiscus sabdariffa* permet de voir l'effet dégradant de l'oxygène dissous sur les anthocyanes. La réduction de l'oxygène dissous sur électrode de platine/ECS permet une bonne stabilisation des anthocyanes durant le stockage.
Le premier mois de conservation, une réduction significative des pertes en anthocyane de 10% a été obtenue à température ambiante.
Les études hydrodynamiques permettent de retenir un débit de 0,28 ml/S, un temps de passage de 193 secondes avec un réacteur de type piston de dimensions 9cm X 3,3cm avec un volume utile de 29,7 cm^3.

5. bibliographie :

[1] m. cisse, "couplage de procédés membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques : application à l'hibiscus sabdariffa," montpellier supagro centre international d'études supérieures en sciences agronomiques, 2010.
[2] s. nuryanti, s. matsjeh, c. anwar, and t. j. raharjo, "isolation anthocyanin from roselle petals (hibiscus sabdariffa l) and the effect of light on the stability," vol. 12, no. 2, pp. 167–171, 2012.
[3] l. galvão *et al.*, "hibiscus sabdari ff a anthocyanins-rich extract : chemical stability , in vitro antioxidant and antiproliferative activities," vol. 113, no. november 2017, pp. 187–197, 2018, doi: 10.1016/j.fct.2018.01.

Evaluation biochimique du riz paddy de quatre variétés en riziculture irriguée dans la Préfecture de Faranah

Balde Mamadou Malal [1*], Samoura Bandjou[1], Bah Hamidou[2], Kourouma Vamougnè[1], Diallo Diawadou[2]

1 Institut Supérieur Agronomique et Vétérinaire de Faranah, Département Vulgarisation agricole, Faranah, CP 131 Guinée.
2 Institut Supérieur Agronomique et Vétérinaire de Faranah, Département Agriculture, Faranah, CP 131 Guinée.
*Courriel de l'auteur correspondant : * malalbaldeisav@gmail.com,*

Résumé

Le riz constitue aujourd'hui une denrée importante dans l'alimentation des populations. En Guinée, il représente l'aliment de base ; les producteurs mettent sur le marché environ 120.000 tonnes de riz local par an. La qualité du riz localement produit selon certains auteurs, est inférieure à celle du riz importé. Cette étude vise à évaluer la composition biochimique du riz paddy cultivé à Faranah afin d'identifier leur performance nutritionnelle. Ainsi**,** trois variétés locales (Bintyana, Diana et Soronkadi) et une variété améliorée (CK_{211}) ont été expérimentées dans conditions agroécologiques de la plaine Founkama dans la Commune Urbaine de Faranah. A la récolte, quatre échantillons par variété ont été analysés au Laboratoire Central Vétérinaire de Diagnostic à la Section Hygiène Alimentaire à Conakry. Les résultats des analyses statistiques montrent que les variétés locales contiennent plus de matière minérale que celle améliorée. Le taux de matière sèche de la variété CK_{211} est inférieur à celui des autres. Hormis la teneur en matière minérale, la variation des éléments biochimiques étudiés du riz paddy est non significative. L'étude des éléments minéraux de cette matière minérale permettrait de comprendre la dynamique de ces minéraux dans le paddy.

Mots Clés : riz paddy ; évaluation biochimique ; variétés locales ; Préfecture de Faranah

Biochemical evaluation of paddy rice of four varieties in irrigated rice cultivation in Faranah Prefecture

Abstract

Rice is now an important food in the diet of the population. In Guinea, it is the staple food; the producers put on the market about 120,000 tons of local rice per year. The quality of locally produced rice, according to some authors, is lower than that of imported rice. This study aims to evaluate the biochemical composition of paddy rice grown in Faranah in order to identify their nutritional performance. Thus, three local varieties (Bintyana, Diana and Soronkadi) and an improved variety (CK211) were tested under agroecological conditions in the Founkama plain in the Urban Commune of Faranah. At harvest, four samples per variety were analyzed at the Central Veterinary Diagnostic Laboratory in the Food Hygiene Section in Conakry. The results of the statistical analyzes show that the local varieties contain more mineral matter than the improved one. The dry matter content of the CK211 variety is lower than that of the others. Apart from the mineral content, the variation of the studied biochemical elements of paddy rice is not significant. The study of the mineral elements of this mineral matter would make it possible to understand the dynamics of these minerals in the paddy.

Keywords : (4 max) paddy rice, biochemical evaluation, local varieties, Faranah Prefecture

Introduction

En Afrique sub-saharienne, le riz est l'une des principales céréales et sa production représente une part significative dans la stratégie de mise en œuvre pour atténuer la pénurie de vivres et améliorer l'autosuffisance alimentaire à travers la consommation locale et l'exportation [1].

En République de Guinée, la filière riz est la principale filière agricole. Cette céréale est cultivée sur près de 520 000 ha, soit la moitié de toutes les superficies cultivées. La riziculture est pratiquée dans les quatre régions naturelles et elle concerne 80% des exploitations agricoles. La production nationale était d'environ 840 000 tonnes de paddy en 2002, soit 500 000 tonnes de riz net [2].

La filière locale de riz a généré en 2003 une valeur ajoutée d'environ 340 milliards de GNF, soit 5 % du PIB. Elle met au marché environ 120 000 tonnes de riz net par an avec environ 65 000 tonnes faisant l'objet d'échanges inter-préfectoraux. Le riz est la première culture vivrière du pays avec 2 136 242 tonnes produites en 2016 occupant 67% des superficies emblavées: il est cultivé dans toutes les régions essentiellement à N'Zérékoré, en Guinée Forestière, et à Boké [3]. Cependant, l'écart entre le besoin de consommation de la population et la production justifie l'importation du riz ; toutefois, l'objectif des autorités guinéennes est d'assurer l'autosuffisance alimentaire en riz en favorisant des investissements importants dans la production [4]. Selon les auteurs [5], la stratégie de développement de la riziculture est axée principalement sur l'extension des superficies irriguées afin de réduire sa forte dépendance de la pluviométrie, et l'utilisation plus importante d'intrants agricoles. L'idée force est que les systèmes irrigués

développés, avec des techniques permettent une meilleure maîtrise de l'eau à travers des aménagements entretenables par les producteurs.
Durant ces dernières décennies la consommation per capita de riz est passée de 92 kg en 1992 à 100 kg en 2008. Cette évolution s'expliquerait par la place qu'occupe cette céréale dans la nourriture des populations. Toutefois il convient de rappeler que la contribution de la filière riz au produit intérieur brut (PIB) s'est constamment améliorée passant de 5,2% en 2000 à 6,2% en 2008. En valeur, cela correspond à 320,3 milliards GNF en 2000 à 487,7 milliards GNF en 2008 [6].
Les résultats de [7] montrent que les ménages touchés par l'insécurité alimentaire présentent une consommation alimentaire dégradée liée à un déséquilibre de leur régime alimentaire. Par exemple, à la période de l'enquête, dans la région de N'Zérékoré, les ménages consomment principalement du riz, tous les jours de la semaine, ainsi que de l'huile et des matières grasses (environ 5 fois par semaine).
La notion de qualité du riz engendre un grand nombre des caractéristiques qui intéressent tous les acteurs de la filière et sa qualité technologique peut être appréciée par des méthodes physiques, physico-chimiques et biochimiques [8]. Les études sur l'analyse des paramètres de compétitivité du riz, [9] démontrent que la qualité peut prendre une dimension nutritionnelle, physico-chimique, organoleptique, sanitaire ou hygiénique, fonctionnelle et culturelle. Cette étude vise à comprendre la dynamique des substances nutritives dans le grain du riz paddy vu la place qu'il occupe dans les exploitations agricoles du pays et dans la chaine alimentaire de la population guinéenne.

2. Matériel et méthodes

2.1 Provenance du paddy et Présentation du laboratoire d'analyse

Les grains de riz paddy des quatre variétés expérimentées dans les mêmes essais durant la période allant du 25 juin au 12 décembre (2020 et 2021) dans la plaine rizicole de Founkama C. U. de Faranah ont servi de matériel végétal. Elles sont toutes des variétés de bas-fond dont trois locales (Bintyana, Diana et Soronkadi) et une améliorée (CK_{211}). Après la récolte suivie du conditionnement du paddy séché jusqu'à 13% d'humidité à l'air libre et la détermination du rendement, les échantillons ont été mis à Faranah dans des emballages en plastique et transportés à Conakry, République de Guinée pour les fins d'analyses biochimiques. Un échantillon de 150g a été prélevé au niveau de chacune des variétés dans chaque répétition suivant le dispositif utilisé au champ (quatre variétés répétées quatre fois soit 16 échantillons). Les analyses ont été effectuées au LCVD (Laboratoire Central Vétérinaire de Diagnostic), Section Hygiène Alimentaire sis au Département du Ministère de l'Agriculture dans la Commune de Kaloum à Conakry, République de Guinée.

2.2 Méthodes

Les analyses biochimiques ont été faites sur les 16 échantillons conditionnés après la récolte et ont porté sur la détermination des paramètres suivants.

- **Teneur en matière sèche (%)** égale à la différence entre la masse du creuset contenant le résidu sec (échantillon) séché au four à une température de 103 °C pendant 24 heures et la masse du creuset vide sur la masse de la prise d'essai**.**
- **Teneur en humidité (%)** déterminée par le poids total de l'échantillon soustrait de la matière sèche. La différence entre les résultats de 2 déterminations effectuées simultanément par le même analyste n'a pas dépassé 0,2 % en valeur absolue.
- **Teneur en matières minérales (%)** calculée en faisant le rapport de la différence entre la masse en grammes du creuset contenant les cendres et la masse en grammes du creuset vide sur la masse de la prise d'essai.
  La différence entre les résultats de 2 déterminations effectuées simultanément par le même analyste n'a pas dépassé :
  - ✓ 0,3 en valeur absolue pour des teneurs en cendres brutes inférieures à 3 %
  - ✓ 10 % en valeur relative pour des teneurs en cendres brutes de 3 % à 5 %
  - ✓ 0,5 en valeur absolue pour des teneurs en cendres brutes de 5 % à 20 %
  - ✓ 2,5 % en valeur relative pour des teneurs en cendres brutes de 20 % à 40 %
  - ✓ 1 en valeur absolue pour des teneurs en cendres brutes supérieures à 40 %

- **Teneur en** sucres totaux exprimée en % d'échantillon a été déterminée par la formule suivante :

$$\%\boldsymbol{sucres \cdot totaux} = \frac{\boldsymbol{mg \cdot glucose \cdot lu}}{\boldsymbol{Prise\ d'Essai}} \times \mathbf{0,8}$$

  La différence entre les résultats de 2 déterminations effectuée simultanément par le même analyste n'a pas dépassé 0,2 en valeur absolue.
- **Teneur en** matière grasse a été trouvé par le rapport de la différence entre la masse du matras contenant les morceaux de pierre ponce et le résidu d'extrait éthéré séché et la masse du matras contenant les morceaux de pierre once par la masse de la prise d'essai, en grammes
  La différence entre les résultats de 2 déterminations effectuées simultanément par le même analyste n'a pas dépassé 0,4 en valeur absolue.
- **Teneur en protéines** après avoir calculé la concentration en azote Kjeldahl en pourcentage en masse du produit ; la formule suivante a été utilisée pour la détermination des matières azotées totales : **Protéines %= N x 6,25**

2.3 Analyses statistiques

Les données des évaluations biochimiques recueillies après analyses ont été soumises à l'analyse de variance (ANOVA) à travers les logiciels statistiques **Excel** et **SPSS 21**, la comparaison des moyennes a été faite par le test de Duncan aux seuils de 5% et 1% et les graphiques sont conçus à l'aide du logiciel **Sigma Plot 12.5.**

3. Résultats et discussion

3.1 Résultats

3.1.1 Moyennes des paramètres biochimiques par variété

Le classement des moyennes de deux années d'expériences (2020 et 2021) par rapport à la composition biochimique des paramètres (humidité des grains, matière sèche, matière grasse, matière minérale, protéines et glucides) des quatre variétés étudiées et leurs écarts apparaissent dans le tableau I.

Tableau I : résultats des analyses paramètres biochimiques du paddy.

Variété	Humidité (%)	Matière sèche (%)	Matière grasse (%)	Matière minérale (%)	Taux de protéines (%)	Glucides (%)
Bintyana	4,51±0,11a	95,50±0,11a	1,28±0,06a	5,11±0,03a	5,27±0,28a	83,85±0,23a
CK_{211}	5,12±0,33a	94,88±0,33a	1,38±0,07a	4,22±0,05d	5,10±0,41a	84,19±0,43a
Diana	4,62±0,22a	95,39±0,22a	1,38±0,09a	4,60±0,04c	5,24±0,38a	84,18±0,47a
Soronkadi	4,63±0,06a	95,38±0,06a	1,56±0,11a	4,75±0,06b	5,86±0,25a	83,23±0,40a
Moyenne	**4,72±0,08**	**95,29±0,08**	**1,40±0,04**	**4,67±0,04**	**5,37±0,14**	**83,87±0,16**

Ce tableau montre que la variété CK211 a un taux d'humidité (5,12 ± 0,33) plus élevé que celui des variétés Bintyana, Diana et Soronkadi contrairement à la matière sèche mais sans différence significative. La teneur en matière sèche trouvée sur les variétés varie de 94,88 ± 0,33 pour la CK211 à 95,50 ± 0,11 pour Soronkadi. La variation de la teneur en matière grasse entre les variétés (1,28 ± 0,06 -1,56 ± 0,11) est très faible. Pour la matière minérale, il y a eu une forte variation avec une différence significative entre les variétés ; cela a permis d'avoir quatre classes distinctes où les variétés locales Bintyana, Soronkadi et Diana ont occupé les premières classes. Les teneurs en protéines et en glucides n'ont pas eu d'effets sur les variétés ; la différence a été non significative.

3.1.2. Matrice de corrélations des paramètres biochimiques

Le tableau II ci-dessous montre les types d'interactions qui existent entre les paramètres biochimiques déterminés deux à deux.

Ce tableau affiche une diversité de corrélations (nulle, très fortement positive ou négative) entre les paramètres ; ainsi il existe, une corrélation positive hautement significative seulement entre les teneurs en matière sèche et en matière minérale ainsi qu'entre les teneurs en matière grasse et en protéines. Cependant, une forte corrélation négative a été enregistrée entre le taux d'humidité et la matière sèche puis avec la matière minérale d'une part et d'autre part entre les glucides et la matière grasse, puis avec la teneur en protéines.

Tableau II : matrice de corrélation

Paramètre	Humidité	Matière sèche	Matière grasse	Matière minérale	Protéines	Glucides
Humidité	1					
Matière sèche	-1,000**	1				
Matière grasse	-0,132	0,132	1			
Matière minérale	-0,569**	0,569**	-0,042	1		
Protéines	-0,343	0,343	0,692**	0,224	1	
Glucides	0,013	-0,013	-0,705**	-0,276	-0,892**	1

Légende : ** = corrélation est significative au niveau 0,01 (test unilatéral).

3.1.3. Variation de teneurs entre les variétés sur les paramètres biochimiques

Les figures 1, 2 et 3 présentent la variation des résultats des analyses biochimiques des paramètres pour les deux années d'expériences (2021-2022) pour chaque variété.

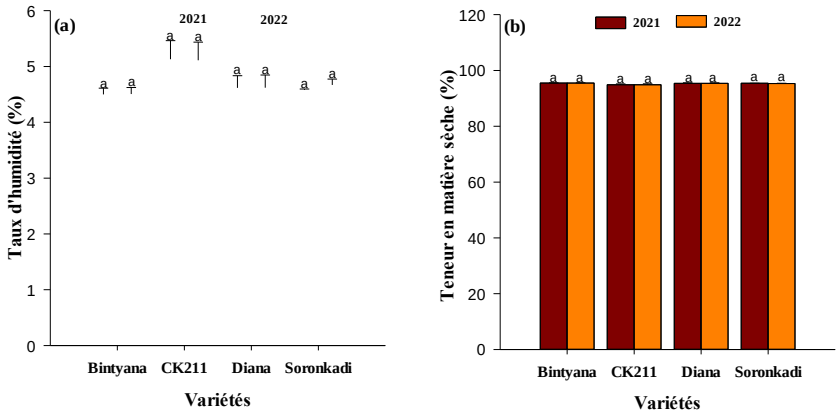


Figure 1 : variation du taux d'humidité et de la matière sèche

La figure 1 (a) présente une très faible variation du taux d'humidité du paddy pour les deux ans, sans différence significative entre les variétés et les variétés locales ont enregistrées les valeurs inférieures. Le séchage au four a réduit considérablement le taux d'humidité du paddy. Toutefois, la figure 1 (b) laisse voir une uniformité quasi-totale de la teneur en matière sèche supérieure 90% tant au niveau des variétés qu'au niveau des années.

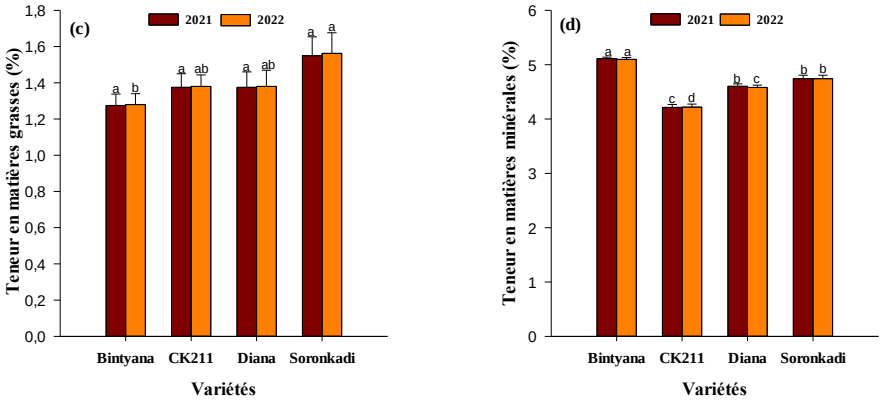


Figure 2 : variation de la teneur en matière grasse et en matière minérale

Il ressort de la figure 2 (c) qu'en 2022 la teneur en matières grasses a présenté une différence significative entre les variétés ; cela a permis d'avoir trois classes contrairement à l'année 2021. Par ailleurs, la figure 2 (d) montre que la teneur en matières minérales varie en fonction des variétés utilisées c'est ce qui a fait apparaitre classes différentes avec une très faible variation entre les années.

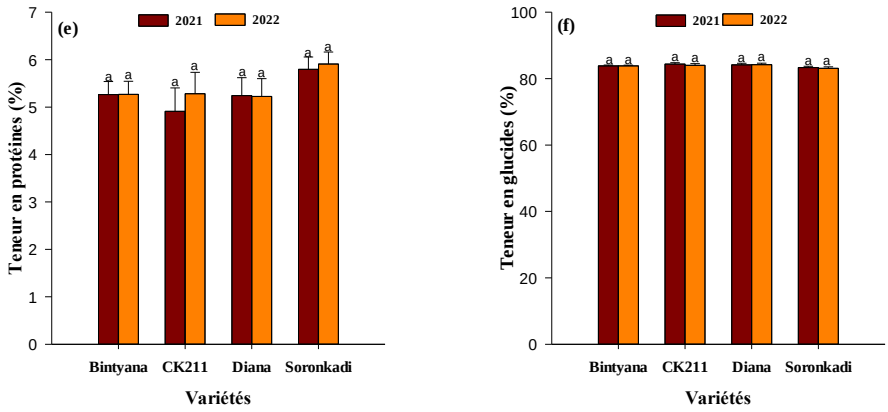


Figure 3 : variation de la teneur en protéines et en glucides

Du point de vue teneur en protéines figure 3 (e) les résultats ont affiché des variations faibles entre les variétés entre les deux années d'analyses ; toutefois pour la teneur en glucides figure 3 (f) cette variation est aussi plus faible entre les variétés tout comme entre les années.

3.2 Discussion

Les résultats de cette recherche présentent des valeurs nutritionnelles intéressantes du grain du riz paddy issu de la riziculture irriguée appropriées à la composition biochimique des céréales.

Le taux d'humidité du paddy a varié de 4,51±0,11 (Bintyana) à 12±0,33 (CK211) contrairement à celle de la matière sèche sans différence significative. Selon [10] un aliment avec une teneur en eau inférieure à 14% se conserve sans traitement particulier dans la mesure où il est stocké dans des conditions correctes d'humidité et de température puis, [11] dénotent que le grain de riz est constitué de 12% d'eau pour la conservation ; une valeur très supérieure à celle obtenu après séchage au four. Conjointement [12] obtient quant à lui sur la variété Para one de riz local de forte teneur en matières sèches (99,21 %), en lipide (1,02 %). Par ailleurs, la teneur en matière sèche trouvée sur toutes les variétés sont plus élevées à celle trouvée par [13] qui stipule que le grain brut de riz (*Oryza sativa*) où elle a certifié une teneur moyenne de 87,3%. La matière grasse a enregistré une variation entre les variétés (1,28±0,06 -1,56±0,11) très faible et se situant au-dessous des valeurs obtenues par [14] selon lesquelles, les teneurs en lipides enregistrées pour six variétés de blé tendre varient entre 2,2 et 2,5% ; mais proches à celles de [15] qui attestent que la teneur varie de 0,3 - 0,5% pour riz blanc et 1,6 - 2,8% pour riz brun de lipide. Cependant, pour la matière minérale, il y a eu une forte variation avec une différence significative entre les variétés ; cela a permis d'avoir quatre classes distinctes dont les variétés locales ont occupé les premières classes respectivement Bintyana, Soronkadi et Diana. Les teneurs en protéines et en glucides n'ont pas eu d'effets sur les variétés ; la différence a été non significative partout.

La corrélation positive hautement significative entre les teneurs en matière sèche et en matière minérale ; entre les teneurs en matière grasse et en protéines infirme les résultats de [16] qui stipule qu'une corrélation hautement significative (r = -0,92) existe entre l'éparpillement et la teneur en protéines et de [17] qui obtient une corrélation négative significative (r = -0,48) entre les protéines et l'amidon chez le blé dur. Cependant, une forte corrélation négative a été enregistré entre le taux d'humidité et la matière sèche puis avec de la matière minérale d'une part et d'autre part entre les glucides et la matière grasse, puis avec la teneur en protéines.

Il ressort qu'en 2022, la teneur en matières grasses a présenté une différence significative entre les variétés ; cela a permis d'avoir trois classes contrairement à l'année 2021. Par ailleurs, les résultats de la matière grasse et de la matière minérale confirment bien avec les valeurs obtenues par [18], selon lesquelles la composition chimique de la noix de jacques en lipide a donné 1,5% et en cendre 4,20%. La teneur moyenne des protéines 5,37 ± 0,14% de toutes les variétés est inférieure aux résultats de [19] qui soutient que le grain du blé est principalement constitué d'amidon (environ 70%), de protéines (10 à 15%) selon les variétés et les conditions. Pour les glucides, toutes les variétés ont présenté une teneur supérieure 80%, ce qui étaye celles trouvées par [20] Briffaz en 2013 qui dit que les teneurs en amidon des riz blancs Chil-bo et Chu-cheong sont similaires et valent 80%.

4. Conclusion

L'analyse biochimique du riz paddy des variétés Bintyana, Diana et Soronkadi (locales) et CK211 (améliorée) en riziculture irriguée dans la Préfecture de Faranah a abouti à plusieurs résultats. La variété améliorée contient plus d'humidité au détriment de la matière sèche par rapport aux locales. La teneur en matière sèche n'a été influencée ni par les variétés ni par l'année. L'étude de la corrélation a présenté une forte dépendante positive entre la matière sèche et la matière minérale d'une part et d'autre part entre les protéines et la matière grasse ; les autres se sont révélées faibles positives ou négatives. La richesse du riz paddy en matière minérale et en matière grasse peut dépendre des variétés en riziculture irriguée.

5. Bibliographie

[1]. Salif, B, J. Manful, M. Medard, A. Kromah, P. Houssou, P. Fandohan, F. Sarr, D. Nahemiah et S. Coulibaly. Manuel de formation sur l'amélioration des technologies post-récolte du riz. Programme Cultures vivrières. Initiative Globale de Réponse à la Sécurité Alimentaire, (2011). 48. [2]. Diallo T. A.et Subsol S., Note de capitalisation sur la filière riz en Guinée. Service suivi-évaluation information communication. Bureau central des études et de la planification agricole Projet de dynamisation des filières vivrières. Ministère de l'agriculture et de l'élevage République de Guinée (2004) 28. [3]. Nizeyimana E. et Kaba A. Analyse globale de la vulnérabilité, de la sécurité alimentaire et de la nutrition (AGVSAN). République de Guinée, Décembre 2018 / Données collectées en Avril-Mai 2018. Programme Alimentaire Mondial des Nations Unies, Analyse et Cartographie de la Vulnérabilité (VAM) (2018). 170. [4]. Diakité Y. Transmission des fluctuations et calcul des prix de parité à l'importation du riz en et du maïs en Guinée. Rapport final Système d'Information sur les produits Agricoles en Guinée (2010). 44. [5]. Yombouno A. et Bah S. Rapport de synthèse des études sur la filière riz en guinée de 2000-2011 (2012). 19-22. [6]. BSD (Bureau de Strategie et Developpement). Strategie nationale de developpement de la riziculture (DRAFT II) Ministere de l'Agriculture et de l'Elevage, (2009) 24. [7]. Nizeyimana E. et Kaba A. Analyse globale de la vulnérabilité, de la sécurité alimentaire et de la nutrition (AGVSAN). République de Guinée, Décembre 2018 / Données collectées en Avril-Mai 2018. Programme Alimentaire Mondial des Nations Unies, Analyse et Cartographie de la Vulnérabilité (VAM) (2018) 170. [8]. Razafimahefa , Solofoniaina T. E. , Vololonirina R. F. , Fanambinantsoa F. R., Tsialy J. L. et Randrianantenaina A. Propriétés physiques, physico-chimiques et fonctionnelles de la farine du riz "mamoriaka mena ". Revue des Sciences, de Technologies et de l'Environnement (2021) Volume 4 ISSN : 2709-8192 (2021) 8. [9] Demont M., Ndour M., and Zossou E., "Can local African rice be competitive An analysis of quality-based competitiveness through experimental auctions," Cah. Agric., vol. 22, no. 5, pp. 345–352, Sep. 2013, doi: 10.1684/agr.2013.0664. [10]. Soudy, I.D. Pratiques traditionnelles, valeur alimentaire et toxicité du Taro (Colocasia esculenta L. Schott) produit au Tchad. Thèse de doctorat en Nutrition et Sciences des aliments : Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand ; Ecole doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé, (2011). 153. [11]. Verma, D.K., Srivastav P.P. Proximate Composition, Mineral Content and Fatty Acids Analyses of Aromatic and Non-Aromatic Indian Rice. Rice Science, (2017) 24, 21-31. [12] Coulibaly A., Kouakoua Y. E., Amani N. G. Caractéristiques Physico-Chimiques et Organoleptiques de Certaines Variétés de Riz Local Cultivées en Côte d'Ivoire [Physico-Chemical And Organoleptic Characteristics Of Certain Varieties Of Local Rice Cultivated In Côte d'Ivoire], International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT) ISSN : 2509-0119. Vol. 29 No. 1 October 2021, pp.668-674. 7. [13]. Isabelle L. Contribution à l'étude de la biodisponibilité du fer et du zinc dans le grain de mil et conditions d'amélioration dans les aliments de complément, Université Montpellier II ; Ecole doctorale : Science et Procédé Biologiques et Industriels ; Discipline : Sciences des aliments, (2004). 250. [14]. Abdani I. et Bakhti A. Composition biochimique et nutritionnelle de différentes variétés de blé commercialisé en Algérie Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem ; Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie ; Master en Sciences agronomiques (2017) 52. [15]. Champagne, E.T., Wood, D.F., Juliano, B.O., Bechtel, D.B. Rice: chemistry and technology, third edition (Champagne, E.T. ed). AACC. (2004). [16]. Rahanitrarivony V. Identification et évaluation des critères de qualité du riz de Madagascar ; recherche des déterminants de la texture du riz cuit. Thèse de Doctorat en Sciences de la vie. Universite d'Antananarivo Faculte des Sciences Departement de Biochimie Fondamentale et Appliquee. (2013) 146. [17]. Okki Lydia E. H. E. Valeurs d'appréciation de la qualité technologique et biochimique des nouvelles obtentions variétales de blé dur en Algérie. Magister en agronomie Spécialité : Génétique et Amélioration des Plantes. Departement des Sciences Agronomiques. Université Ferhat Abbas Sétif 1 Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. 2015. 77. [18]. Damasy, G. Transformation des noix de jacques en farine pour la fabrication de provende, Mémoire de master, (2019). 40. [19] Feillet P. Le grain de blé composition et utilisation. Ed. INRA, Paris, (2000) 308p. [20] Briffaz A. Étude expérimentale et modélisation des transferts de matière couplés aux transitions thermiques de l'amidon au cours de la cuisson du riz. Thèse doctorale en Sciences des Procédés – Sciences des Aliments à l'Académie de Montpellier. CIRAD (Montpellier) au sein de l'UMR95 QualiSud France. 2013. 194p.

Modélisation des pertes en lycopène de deux variétés de pastèque (*Citrullus lanatus*) au cours de la conservation

Khadim NIANE[1,2], Papa Guedel FAYE[1,2], Médoune Gaye SARR[1,2], Samba BALDE[1,2], Nicolas Cyrille AYESSOU[1,2], Mady CISSE[1,2]

[1] *Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), ESP-UCAD, Dakar (Sénégal)*
[2] *Centre d'Etudes sur la Sécurité Alimentaires et les Molécules Fonctionnelles (CESAM-RESCIF), ESP-UCAD, Dakar (Sénégal)*
* **Courriel :** gti.khadim@gmail.com

Résumé

Plante horticole, la pastèque (*Citrullus lanatus*) est très riche en composés bioactifs dont le lycopène qui est un puissant antioxydant et responsable de la coloration rouge. Néanmoins, ce pigment est instable sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène. Cette étude permet de modéliser la cinétique de dégradation du lycopène au cours de la conservation. Pour ce faire, les paramètres de trois modèles mathématiques sont déterminés à partir du suivi de l'évolution du lycopène de différents nectars stabilisés et conservés à 4 °C et 20 °C pendant 24 jours. Par la suite, des prédictions de perte sont effectuées sur 90 jours. Les résultats montrent que les nectars pasteurisés à 75 °C de Crimson Sweet et Sugar Baby conservés à 4 °C présentent la meilleure stabilité avec respectivement une énergie d'activation de 23,66 kJ.mol^{-1} et 40,56 kJ.mol^{-1} et un temps de réduction décimale de 4 780,56 h et 5 205,56 h. En outre, les pertes déterminées à partir des modèles sont conformes à celles expérimentales. Ainsi, après 90 jours de conservation, les pertes obtenues sont d'environ 70 % (69,78 % pour S1 et 70,32 % pour C1). La conservation du lycopène dans les produits transformés ouvre des voies d'utilisation de la pastèque comme alicament.

1. Introduction

Originaire d'Afrique, la pastèque (*Citrullus lanatus*) est une plante horticole très consommée dans le monde [1], [2]. La couleur de sa pulpe peut être rouge, jaune, verte ou blanche et son fruit pèse généralement entre 4 à 16 kg, néanmoins des fruits allant jusqu'à 120 kg sont observés [3], [4]. Avec une production annuelle mondiale estimée à 100 414 933 tonnes [5] en 2019, *Citrullus lanatus* présente un fort potentiel nutritionnel notamment en sucres dont le saccharose, des acides aminés comme la citrulline ou encore des composés phénoliques comme les flavones et les lignines [6], [7]. La pastèque est riche en caroténoïdes dont le β-carotène et le lycopène, principale molécule responsable de sa coloration rouge [8], [9]. Ce dernier est un antioxydant puissant présent dans la pastèque à chair rouge, et sa quantité dans la pastèque est supérieure à celle de divers autres fruits tels que le pamplemousse rose, la goyave, la tomate et l'orange [10]. Avec l'activité antioxydante la plus élevée parmi tous les antioxydants alimentaires [11], [12], il présente une capacité de piégeage de radicaux libres avec un taux d'extinction d'oxygène singulet le plus élevé de tous les caroténoïdes testés à partir de systèmes biologiques [11], [13]. Utilisé comme additifs alimentaires dans les industries alimentaires et cosmétiques, le lycopène est un pigment instable qui se dégrade sous l'action de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène par isomérisation ou par oxydation [14], [15]. Sa dégradation peut, en outre, affecter les attributs sensoriels et l'apparence naturelle des produits alimentaires [16].

Ce travail va permettre de modéliser la cinétique de dégradation du lycopène de différents nectars de pastèque au cours de la conservation et d'effectuer des prédictions de pertes sur une durée de conservation plus longue.

2. Matériel et Méthodologie

2.1. Matériel

L'étude est effectuée sur deux variétés de pastèque cultivées localement. Il s'agit des variétés Sugar Baby et Crimson Sweet.

2.2. Méthodologie

2.2.1. Production et conservation des nectars

La pulpe des variétés Sugar Baby (S) et Crimson Sweet (C) est récupérée avant d'être réduite en purée (nectar brut S0 et C0) en utilisant un mixeur électrique LOKI type LBL 201-C. Les nectars bruts ont, par la suite, été formulés à 14 °B avant d'être stabilisés par pasteurisation avec deux barèmes à 75 °C/10 min (S1 et C1) et 90 °C/10 min (S2 et C2) et par ajout de sorbate de potassium (S3 et C3) avec une

concentration de 1 $g.kg^{-1}$. Après stabilisation, les nectars sont conservés à 4 °C et 20 °C pendant 24 jours. Un suivi de la concentration en lycopène est régulièrement effectué.

2.2.2. Détermination de la teneur en lycopène

Le lycopène est déterminé selon la méthode décrite par Benakmoum et al. en 2008 [17]. Elle consiste à mettre une masse donnée d'échantillon dans 10 ml d'un mélange Hexane/Acétone/Ethanol (50/50/1) avant d'effectuer une agitation au vortex suivi d'une centrifugation pendant 15 min à 5000 tr/min. 1 ml de la phase organique, obtenu après centrifugation, est repris et mélangé à 10 ml d'hexane pour l'extraction du lycopène. Une mesure de l'absorbance au spectrophotomètre est effectuée à 472 nm en utilisant des cuves en verre. La concentration en lycopène, exprimée en µg/g de produit, est obtenue par la formule suivante :

$$\boldsymbol{C\ (\mu g/g) = \frac{Abs_{472} x F_d x 10^6 x V}{3450 x 100 x P}} \qquad \textbf{(1)}$$

Abs_{472} : Absorbance de l'échantillon à 472 nm ; **F_d** : Facteur de dilution ; **V** : Volume du solvant d'extraction (Hexane) 10 ml ; **3450** : Coefficient d'extinction du lycopène ; **P** : Poids de la prise d'essai (g)

2.2.3. Méthodologie de Modélisation de la dégradation du lycopène

Les résultats de suivi de la conservation ont permis de modéliser les cinétiques de dégradation et de prévoir les pertes en lycopène au cours de la conservation.

Pour l'étude de la cinétique de dégradation, les paramètres de trois modèles mathématiques sont déterminés pour calculer les pertes et effectuer des prédictions. Ces modèles sont ceux d'Arrhenius, d'Eyring et de Ball.

- Le modèle d'Arrhenius

Le modèle d'Arrhenius **(Eq 2)** qui est un modèle de collision empirique basée sur l'approche classique utilisée pour les réactions chimiques est souvent considéré comme une référence. L'utilisation du modèle se fait en déterminant les paramètres suivants : le taux destruction du composé pour un temps infini k_∞ et l'énergie d'activation E_a. Le k représente la constante cinétique de vitesse ou encore le taux de destruction des composés à la température T.

$$\boldsymbol{k = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad \textbf{(2) ou} \quad \boldsymbol{k = k_\infty\, e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad \textbf{(3)}$$

T = température exprimée en Kelvin (K) ; **A** = facteur pré-exponentiel, elle est aussi notée k_∞ et correspond à la valeur de k à t = ∞ (t en s^{-1}) ; $\mathbf{E_a}$ = énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) ; **R** = constante des gaz parfaits = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

En émettant l'hypothèse que les réactions étudiées suivent une cinétique d'ordre 1, la cinétique de la réaction suit la loi :

$$\boldsymbol{\frac{dC}{C} = -kdt} \qquad \textbf{(4)}$$

Au fil du temps, la concentration initiale évolue ce qui permet de déterminer par intégration de la relation :

$$\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} = \int_0^t -kdt \longrightarrow \ln C = \ln C_0 - kt \quad \textbf{(5)}$$

La courbe de variation de la concentration en fonction du temps ln(C) = f(t) est tracé pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

Le tracé permet d'obtenir une droite affine de la forme $y = ax + b$, par identification : a = pente = -k et b = ordonnée à l'origine $\ln C_0$.

Pour déterminer les paramètres k_∞ et E_a, la loi d'Arrhenius est réécrite comme suit :

$$\boldsymbol{\ln k = \ln k_\infty - \frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{(6)}$$

Ainsi, leurs valeurs sont déterminées en traçant la courbe de variation de ln(k) en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$. De la même manière que l'obtention de k, la courbe obtenue est une droite dont la pente représente $-\frac{E_a}{R}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln k_\infty$. Les valeurs des deux paramètres du modèle d'Arrhenius sont ainsi déterminées.

- Le modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring, aussi connu comme le modèle de Eyring-Polanyi, est basé sur la théorie de l'état de transition dans lequel l'enthalpie d'activation (ΔH*) et l'entropie d'activation (ΔS*) sont les paramètres du modèle **(Eq 7)**. L'utilisation du modèle d'Eyring suppose également que la réaction est du 1er ordre.

$$k = \frac{k_B}{h} T.e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (7)$$

ΔG^* Enthalpie libre d'activation (J.mol^{-1}) ; k_B = constante de Boltzmann = 1,381. 10^{-23} J. K^{-1} ; h = la constante de Planck = 6,626.10^{-34} J.s ; R = constante des gaz parfaits = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1} ; T = température exprimée en Kelvin

En sachant que ΔG^* peut s'écrire $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, la loi d'Eyring peut s'écrire de la manière suivante :

$$k = \frac{k_B}{h} T.e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}.e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (8)$$

Avec ΔH^* = enthalpie d'activation (J.mol^{-1}) ΔS^* = entropie d'activation (J.mol^{-1}.K^{-1})

L'équation devient :

$$ln\frac{k}{T} = ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (9)$$

Ayant déjà fait l'hypothèse que la réaction est du premier ordre, le k est obtenu avec le modèle d'Arrhenius (en traçant la courbe [ln(C)=f(t)]). Ainsi, la détermination des différents paramètres du modèle d'Eyring se fait en traçant la courbe $\ln\frac{k}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ de l'équation (**Eq 9).** La courbe obtenue est une droite dont la pente est égal à $-\frac{\Delta H^*}{R}$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln\frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^*}{R}$.

- Le modèle de Ball/Bigelow

Le modèle de Ball exprime la thermorésistance du composé étudié par la connaissance des paramètres D_0 et z. La réaction étant toujours du 1er ordre, l'équation du modèle de Ball **(Eq 10)** est exprimée comme suit :

$$D = D_0\, 10^{-\frac{T}{z}} \quad (10)$$

D_0 : temps de réduction décimal à T = 0 °C en heures (h) ; **T :** température (en °C) ; **z :** écart de température pour une variation de D d'un facteur 10 (en °C)

D représente la durée de chauffage, dans les conditions de l'expérience qui entraîne une réduction de 90 % des anthocyanes présentes.

En introduisant la notion de logarithme décimale, l'équation **(Eq 10)** devient :

$$log_{10} D = log_{10} D_0 - \frac{T}{z} \quad (11)$$

A partir de l'équation **(Eq 11)**, les paramètres du modèle de Ball/Bigelow sont obtenus en traçant la courbe $\log_{10} D$ en fonction de T. Une droite dont la pente est $-\frac{1}{z}$ et l'ordonnée à l'origine $\log_{10} D_0$.

3. Résultats et discussion

Après avoir effectué un suivi de l'évolution du lycopène au cours de la conservation, une modélisation est faite afin de pouvoir prédire les pertes pour une durée de stockage plus longue. Les différents paramètres de modèle seront ainsi déterminés.

Une vérification de la cinétique de dégradation du lycopène est effectuée. Pour ce faire, la courbe Ln(Ct/Co) en fonction de la durée de conservation (Figure 1) est tracée.

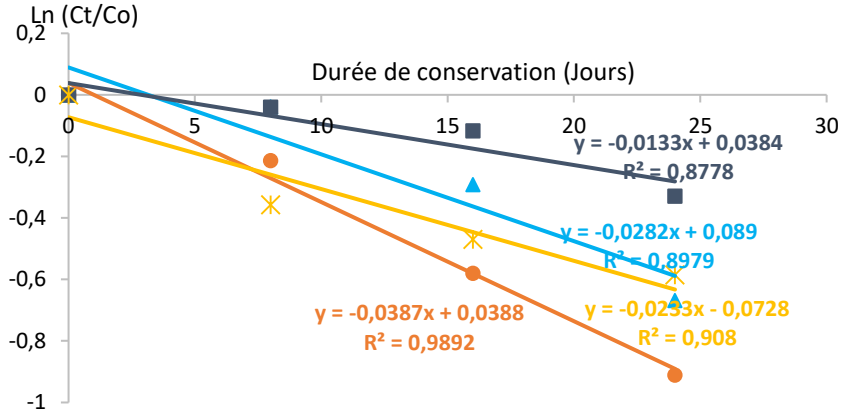


Figure 1 : courbe de variation de Ln(Ct/Co) en fonction de la durée de conservation.

La constante cinétique de réaction va permettre de tracer les différentes courbes de détermination des paramètres de modèle (Figure 2) que sont :

- Ln(k) = f(1/T) pour les paramètres du modèle d'Arrhenius,
- Ln (k/T)= f(1/T) pour le modèle d'Eyring,
- Log (D) = f(T °C) pour le modèle de Ball.

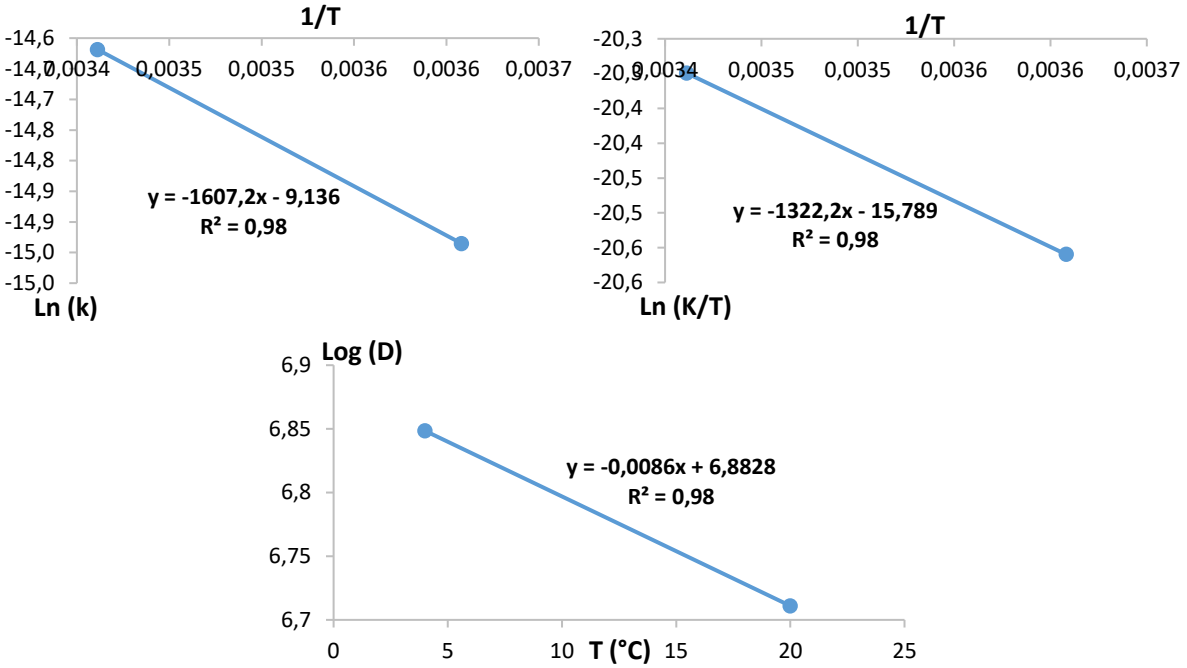


Figure 2 : courbes de détermination des paramètres de modèle.

Après avoir tracé les courbes de détermination, les pentes et ordonnées à l'origine des droites permettront de calculer les différents paramètres consignés dans le Tableau 1.

L'étude de paramètres cinétiques de dégradation du lycopène montre que les nectars sorbatés de Sugar Baby présentent l'énergie d'activation la plus faible (10,48 kJ.mol^{-1} pour S3). Ce résultat montre la sensibilité des nectars sorbatés aux conditions de la conservation et cela peut s'expliquer par la présence de l'acide sorbique en solution. En outre, le taux de dégradation du lycopène des nectars pasteurisés à 90 °C présentent la valeur la plus élevée avec 519,89E-05 s^{-1} contre 445,42E-05 s^{-1} pour ceux pasteurisés à 75 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études sur l'augmentation de la destruction du lycopène avec le chauffage [18], [19]. Cette dernière peut également s'expliquer par la formation de composés de dégradation qui peuvent être principalement de l'acétone, de la méthyl-hepténone, de l'aldéhyde lévulinique et de le glyoxal [20]. Il est également montré qu'il y a, de manière concomitante, un libération de lycopène contenu dans les chloroplastes cellulaires [21]. En outre, les nectars pasteurisés présentent les énergies d'activation les plus élevées (23,66 kJ.mol^{-1} pour S1 et 22,26 kJ.mol^{-1} pour S2). Ces résultats confirment que le traitement thermique doux effectué favorise la stabilité des nectars au cours de la conservation soit par l'inhibition d'enzymes de dégradation, soit par la limitation de la formation de composés de dégradation (oxydation du lycopène) [22], [23]. Pour la variété Crimson Sweet, les nectars bruts présentent l'énergie d'activation (20,27 kJ.mol^{-1}) la plus faible et cela s'explique par l'absence de traitement de stabilisation. Les nectars pasteurisés à 75 °C et ceux sorbatés présentent les plus fortes énergies d'activation (40,56 kJ.mol^{-1} pour C1 et 40,31 kJ.mol^{-1} pour C3). A la différence de Sugar Baby, les nectars sorbatés de Crimson Sweet présentent le taux de destruction le plus élevée (1 776,17E-02 s^{-1}). Ce taux de destruction est plus du double de celui des nectars pasteurisés à 75 °C (695,25E-02 s^{-1}). Cela peut s'expliquer par l'homogénéisation des nectars effectuée lors de l'ajout de sorbate qui favoriserait l'oxydation du lycopène. Des études effectuées sur la pulpe de tomate, selon différentes conditions de conservation, ont rapportées des énergies d'activation de 20,45 kJ.mol^{-1} pour des échantillons exposés à l'air et en absence de lumière [24]. D'autres auteurs ont obtenu des énergies d'activation de 30,83 à 37,08 kJ.mol^{-1} pour une dégradation du lycopène de tomates dans des solvants organiques chauffés [24]. Le modèle d'Eyring montre que les nectars sorbatés de Sugar Baby présentent les plus faibles enthalpies d'activation (8,11 kJ.mol^{-1}) et l'entropie d'activation (-0,334 kJ.mol^{-1}). Cela montre qu'une faible augmentation d'énergie favoriserait la dégradation du lycopène. En outre, les nectars pasteurisés à 75 °C ont une enthalpie (21,29 kJ.mol^{-1}) et une entropie (-0,298 kJ.mol^{-1}) plus

élevée qui montre qu'il faut une énergie plus importante pour la dégradation du lycopène. Les nectars de Crimson Sweet pasteurisés à 75 °C présentent l'enthalpie et entropie les plus élevées avec respectivement 38,19 $kJ.mol^{-1}$ et -0,237 $kJ.mol^{-1}$. Ces résultats confirment la stabilité des nectars pasteurisés à 75 °C.

Le modèle de Ball montre que les nectars sorbatés de Sugar Baby (S3) sont les plus instables avec un temps de réduction décimal D_0 faible de 1 083,33 h et un écart de température z élevé de 149,25 °C. Sachant que pour dégrader 90 % du lycopène, il faudrait 4 fois plus de temps pour les nectars pasteurisés à 75 °C (4 780,56 h pour S1) par rapport à ceux sorbatés. Les nectars pasteurisés à 75 °C de Crimson Sweet (C1), présentent les meilleurs résultats avec un temps de réduction décimal plus élevé (5 205,56 h) et un écart de température z plus faible (38,31 °C). Ces paramètres qui renseignent de la thermorésistance du lycopène confirment la stabilité des nectars C1. Les nectars pasteurisés à 90 °C de Crimson Sweet présentent un meilleur temps de réduction décimal que ceux sorbatés (3 394,44 h pour C2 et 1 836,11 h pour C3) et cela peut s'expliquer par une plus grande sensibilité aux conditions de stockage du lycopène de C3 que ceux de C2. Globalement, les temps de réduction décimal sont relativement bas. En effet, des études effectuées sur la tomate donnent un temps de 98 700 h pour un traitement thermique de 80 °C [25].

Tableau 1 : paramètres cinétiques de dégradation du lycopène au cours de la conservation.

	Modèle d'Arrhenius			**Modèle d'Eyring**			**Modèle de Ball**		
	k_∞ (s^{-1})	**Ea ($kJ.mol^{-1}$)**	**R^2**	**ΔH^* ($kJ.mol^{-1}$)**	**ΔS^* ($kJ.mol^{-1}$)**	**R^2**	**D_0 (h)**	**z (°C)**	**R^2**
S0	10,77E-05	13,36	0,98	10,99	-0,329	0,98	2 119,44	116,28	0,98
S1	445,42E-05	23,66	0,98	21,29	-0,298	0,98	4 780,56	65,79	0,98
S2	519,89E-05	22,26	0,98	19,89	-0,296	0,98	2 213,89	69,93	0,98
S3	5,94E-05	10,48	0,98	8,11	-0,334	0,98	1 083,33	149,25	0,98
C0	0,18E-02	20,27	0,98	17,90	-0,306	0,98	2 744,44	76,92	0,98
C1	695,25E-02	40,56	0,98	38,19	-0,237	0,98	5 205,56	38,31	0,98
C2	118,77E-02	35,57	0,98	33,21	-0,251	0,98	3 394,44	43,67	0,98
C3	1 776,17E-02	40,31	0,98	37,94	-0,229	0,98	1 836,11	38,61	0,98

S0 et C0 : nectar brut ; **S1 et C1 :** nectar pasteurisés à 75 °C ; **S2 et C2 :** nectar pasteurisé à 90 °C ; **S3 et C3 :** nectar sorbaté ; **k_∞ :** taux de destruction de lycopène pour un temps infini ; **Ea :** Energie d'activation ; **z :** écart de température pour une variation de D ; **D_0 :** temps de réduction décimal à T = 0 °C ; **ΔH^* :** enthalpie d'activation ; **ΔS^* :** entropie d'activation ; **R^2 :** Coefficient de corrélation.

La détermination des différents paramètres de modèle a également permis de calculer les pertes modèles et de les comparer à celles expérimentales. Par la suite, une prédiction des pertes pour une durée de conservation de 90 jours est effectuée. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux 2 et 3.

Les résultats (Tableau 2) montrent globalement qu'il n'y a pas de différences notables entre les pertes expérimentales et ceux de modèles. Les pertes expérimentales des nectars bruts de Sugar Baby sont de 48,77 % alors que ceux des modèles sont de 49,18 %. Pour les nectars sorbatés, plus instables, les pertes expérimentales sont 70,84 % alors que celles des modèles de 72,84 % environ. Les nectars pasteurisés à 75 °C (S1) présentent des pertes de 28,07 % et celles théoriques de 27,33 % environ. Pour la variété Crimson Sweet, les nectars sorbatés présentent les pertes les plus élevées avec des pertes expérimentales de 58,43 % et celles de modèle avoisinant 60,02 %. Ces résultats obtenus contredit ceux des paramètres cinétiques qui confère aux nectars sorbatés une bonne stabilité même avec un temps de réduction décimal est très faible. En outre, ces résultats permettent de constater que les différentes pertes observés sont fortement dépendantes de la thermorésistance du lycopène. Des études effectuées sur la pulpe de tomate lyophilisée et séchée au four (25-75°C), montrent des pertes en lycopène, respectivement, de 97 % et 79 % après 4 mois de conservation à température ambiante [24]. Les pertes obtenues à 4 °C, après 24 jours de conservation, sont importantes pour Sugar Baby (environ 50 % pour S0 et S1 et 70 % pour S3). A 20 °C, à l'exception des nectars de Sugar Baby pasteurisés à 75 °C (S1), tous les autres (S0, S2 et S3) présentent des pertes supérieures à 55 %. Pour la variété Crimson Sweet, tous nectars (C0, C1,

C2 et C3) présentent des pertes supérieures à 50 % pour une conservation à 20 °C. Ces résultats montrent que la température de conservation a plus d'impact sur les nectars de Crimson Sweet que Sugar Baby. Les pertes expérimentales et celles de modèle étant similaires, ces dernières sont utilisées pour pouvoir prédire les pertes après 90 jours de conservation (Tableau 3). Les prévisions montrent qu'à 4 °C les pertes des nectars pasteurisés à 75 °C seront de l'ordre de 70 % (69,79 % pour S1 et 70,32 % pour C1). Par contre, les pertes observées sur les autres nectars sont supérieures à 80 %. Après 90 jours, les pertes obtenues pour les nectars sorbatés seront très importantes avec 99,25 % pour S3 et 96,79 % pour C3. A 20 °C, à l'exception des nectars pasteurisés à 75 °C de Sugar Baby (87, 72 %), les pertes en lycopène de tous les nectars sont supérieures à 95 %.

Tableau 2 : pertes expérimentales et de modèle en lycopène des nectars au cours de la conservation (en pourcentage).

		Pertes expérimentales	Modèles			Pertes expérimentales	Modèles		
			Arrhenius	Eyring	Ball		Arrhenius	Eyring	Ball
		4 °C				20 °C			
24 jrs	S0	48,77	49,18	49,18	49,18	59,77	60,50	60,50	60,52
	S1	28,07	27,33	27,32	27,32	44,27	42,84	42,83	42,80
	S2	49,14	49,55	49,55	49,53	69,66	68,63	68,64	68,59
	S3	70,84	72,84	72,82	72,82	83,30	81,19	81,19	81,13
	C0	40,54	42,00	42,00	41,99	56,42	58,55	58,55	58,48
	C1	28,93	27,67	27,67	27,67	54,66	57,13	57,13	57,15
	C2	36,26	38,27	38,27	38,27	63,13	67,40	67,40	67,42
	C3	58,43	60,02	60,02	60,01	90,55	90,77	90,77	90,74

Tableau 3 : prédiction des pertes en lycopène des nectars après 90 jours de conservation (pourcentage).

		Modèles					
		Arrhenius	Eyring	Ball	Arrhenius	Eyring	Ball
		4 °C			20 °C		
90 jrs	S0	92,10	92,10	92,10	96,93	96,93	96,93
	S1	69,79	69,78	69,78	87,72	87,71	87,69
	S2	92,31	92,31	92,30	98,71	98,71	98,70
	S3	99,25	99,24	99,24	99,81	99,81	99,81
	C0	87,03	87,03	87,02	96,32	96,32	96,30
	C1	70,32	70,32	70,33	95,83	95,83	95,83
	C2	83,62	83,62	83,62	98,50	98,50	98,51
	C3	96,79	96,79	96,78	99,99	99,99	99,99

S0 et C0 : nectar brut ; **S1 et C1 :** nectar pasteurisés à 75 °C ; **S2 et C2 :** nectar pasteurisé à 90 °C ; **S3 et C3 :** nectar sorbaté.

4. Conclusion

En somme, cette étude a permis de constater que la dégradation du lycopène suit, quel que soit le nectar, une cinétique d'ordre 1. En outre, les paramètres des différents modèles ont permis de constater que les nectars pasteurisés à 75 °C (S1 et C1) sont plus stables avec une énergie d'activation et une enthalpie élevée, une entropie faible et un temps de réduction décimal très élevé. Ces résultats ont permis également de constater que les nectars de Sugar baby sont plus sensibles à la température de conservation que ceux de Crimson Sweet. Cette étude a également permis de constater que les pertes calculées par modélisation ne sont pas différentes de celles expérimentales. Les pertes en lycopène de nectars sorbatés sont plus élevées parmi tous les échantillons, malgré l'utilisation de la concentration maximale autorisée par le codex [26]. Les prévisions de pertes effectuées ont également montré que les nectars pasteurisés à 75 °C présentent des pertes qui restent relativement faibles par rapport aux autres nectars. Néanmoins, une conservation à 20 °C ne permettrait par une conservation du lycopène pendant 90 jours. Avec des teneurs résiduelles en lycopène relativement intéressante, la production et la conservation de pastèque va présenter un intérêt majeur. Dès lors, le traitement thermique peut être couplé à d'autres méthodes de conservation comme l'acidification des nectars.

Références

[1] **A. Naz, M. S. Butt, M. T. Sultan, M. M. N. Qayyum, and R. S. Niaz**, "Watermelon lycopene and allied health claims," *EXCLI J.*, vol. 13, p. 650, Jun. 2014, Accessed: Aug. 02, 2021. [Online]. Available: /pmc/articles/PMC4464475/

[2] **M. Ben Romdhane, A. Haddar, I. Ghazala, K. Ben Jeddou, C. B. Helbert, and S. Ellouz-Chaabouni**, "Optimization of polysaccharides extraction from watermelon rinds: Structure, functional and biological activities," *Food Chem.*, vol. 216, pp. 355–364, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.08.056.

[3] **J. W. Rushing**, "Watermelon," in *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks*, Agricultur., vol. 66, no. 66, and M. S. Kenneth C. Gross, Chien Yi Wang, Ed. Agricultural Research Service, 2016, pp. 599–601. [Online]. Available: www.ntis.gov.

[4] **B. TEBBAKH, Djaber and LOUAHEDJ**, "Etude comparative des taux de réussite des greffes chez la tomate (trois variétés hybrides greffées sur deux variétés de porte-greffes de tomate) ainsi que des taux de réussite des greffes de pastèque (trois variétés de pastèque greffées sur deux variétés," Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2016.

[5] **FAOSTAT**, "Crop statistics," 2022. [Online]. Available: http://www.fao.org/faostat/fr/#data/QCL

[6] **T. Allerton, D. Proctor, J. Stephens, T. Dugas, G. Spielmann, and B. Irving**, "l-Citrulline Supplementation: Impact on Cardiometabolic Health," *Nutrients*, vol. 10, no. 7, p. 24, Jul. 2018, doi: 10.3390/nu10070921.

[7] **M. L. Mendoza-Enano, R. Stanley, and D. Frank**, "Dataset of volatile compounds in fresh and stored cut watermelon (Citrullus lanatus) under varying processing and packaging conditions," *Data Br.*, vol. 26, p. 104299, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.dib.2019.104299.

[8] **Y. Tadmor *et al.***, "Comparative fruit colouration in watermelon and tomato," *Food Res. Int.*, vol. 38, no. 8–9, pp. 837–841, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.foodres.2004.07.011.

[9] **A. Rawson *et al.***, "Effect of thermosonication on bioactive compounds in watermelon juice," *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 1168–1173, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.foodres.2010.07.005.

[10] **Sangeeta, G. A. Nayik, and K. Muzaffar**, "Watermelon," in *Antioxidants in Fruits: Properties and Health Benefits*, Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 333–364. doi: 10.1007/978-981-15-7285-2_17.

[11] **P. Di Mascio, S. Kaiser, and H. Sies**, "Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher," *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 274, no. 2, pp. 532–538, Nov. 1989, doi: 10.1016/0003-9861(89)90467-0.

[12] **S. Subburaj *et al.***, "Whole genome resequencing of watermelons to identify single nucleotide polymorphisms related to flesh color and lycopene content," *PLoS One*, vol. 14, no. 10, p. 22, Oct. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0223441.

[13] **M. K. A. Mohammad, M. I. Mohamed, A. M. Zakaria, H. R. Abdul Razak, and W. M. M. Saad**, "Watermelon (Citrullus lanatus (Thunb.) Matsum. and Nakai) Juice Modulates Oxidative Damage Induced by Low Dose X-Ray in Mice," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1155/2014/512834.

[14] **J. Shi and M. Le Maguer**, "Lycopene in tomatoes: Chemical and physical properties affected by food processing," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 40, no. 1, pp. 1–42, 2000, doi: 10.1080/10408690091189275.

[15] **R. G. Borguini and E. A. Ferraz Da Silva Torres**, "Tomatoes and Tomato Products as Dietary Sources of Antioxidants," *Food Rev. Int.*, vol. 25, no. 4, pp. 313–325, Sep. 2009, doi: 10.1080/87559120903155859.

[16] **D. P. S. Oberoi and D. S. Sogi**, "Prediction of lycopene degradation during dehydration of watermelon pomace (cv Sugar Baby)," *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 97–103, 2017, doi: 10.1016/j.jssas.2015.03.003.

[17] **A. Benakmoum, S. Abbeddou, A. Ammouche, P. Kefalas, and D. Gerasopoulos**, "Valorisation of low quality edible oil with tomato peel waste," *Food Chem.*, vol. 110, no. 3, pp. 684–690, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.02.063.

[18] **J. Ahmed, U. S. Shivhare, and K. S. Sandhu**, "Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids and Visual Color of Papaya Puree," *J. Food Sci.*, vol. 67, no. 7, pp. 2692–2695, Sep. 2002, doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb08800.x.

[19] **R. Sharma, D. Kaur**, D. P. S. Oberoi, and D. S. Sogi, "Thermal Degradation Kinetics of Pigments and Visual Color in Watermelon Juice," *Int. J. Food Prop.*, vol. 11, no. 2, pp. 439–449, Apr. 2008, doi: 10.1080/10942910701530826.

[20] **E. R. Cole and N. S. Kapur**, "The stability of lycopene. I.-Degradation by oxygen," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 8, no. 6, pp. 360–365, 1957, doi: 10.1002/jsfa.2740080610.

[21] **M. Seid Ali, K. Niane, N.C. Ayessou, A. Sow, S. Balde, O. I. K. Cisse, M. Coume**, "Lycopen's Stability in Watermelon Juice (Citrullus lanatus) Regarding to Technological Routes," *Food Nutr. Sci.*, vol. 12, no. 07, pp. 693–702, 2021, doi: 10.4236/fns.2021.127052.

[22] **P. D. Fraser and P. M. Bramley**, "The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids," *Prog. Lipid Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 228–265, May 2004, doi: 10.1016/j.plipres.2003.10.002.

[23] **A. E. Degrou**, "Etude de l'impact des procédés de transformation sur la diffusion des caroténoïdes : cas du lycopène de la tomate," Université d'Avignon et des pays de Vaucluse, 2013.

[24] **S. K. Sharma and M. Le Maguer**, "Kinetics of lycopene degradation in tomato pulp solids under different processing and storage conditions," *Food Res. Int.*, vol. 29, no. 3–4, pp. 309–315, Apr. 1996, doi: 10.1016/0963-9969(96)00029-4.

[25] **A. Aliyu, A. Kabiruyunusa, and N. Abdullahi**, "Kinetics of the thermal degradation of lycopene in tomatoes," *Croat. J. food Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 84–89, 2020, doi: 10.17508/cjfst.2020.12.1.11.

[26] **C. D. C. ALIMENTARIUS**, "DOCUMENT D'INFORMATION SUR LES DISPOSITIONS RELATIVES AUX ADDITIFS ALIMENTAIRES DANS LES NORMES DE PRODUITS," 2017.

Contribution à l'amélioration des techniques de préparation des graines de *Vigna unguiculata* : Elimination des facteurs antinutritionnels (phytates) et préservation des minéraux

Diouf Abdou[1,2*], Sarr Fallou[2,3], Ayessou Nicolas Cyrille Mensah[1], Fall Seynabou Momar[2], Sene Abdoulaye[2], Ndiaye Cheikh[2]

[1]Centre d'Etude sur la Sécurité Alimentaire et les Molécules Fonctionnelles (CESAM),Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, Fann, Sénégal
** dioufabdou044@gmail.com*

Résumé :
Le trempage du niébé dans l'eau avant cuisson est une pratique très courante visant à réduire entre autres, le temps de cuisson. Malheureusement cette technique entraine une déperdition des micronutriments solubles. Cette étude a pour but d'améliorer les pratiques de trempage des ménages afin de favoriser les pertes en phytates et de limiter celles en nutriments.
Trois variétés de niébé dénommée VP, VY et VM ont été trempées dans différents milieux pendant 24h. Ces milieux sont constitués de solutions de vinaigre et de bicarbonate de sodium à 1, 2 et 3% et d'eau de robinet. La composition en phytates, zinc et fer sont déterminés avant et après traitement.
Les résultats ont montré que les meilleurs taux de réduction en phytates sont obtenus avec le bicarbonate de sodium : 23,91% pour VM, 48,74% pour VP, et 53,09 % pour VY. Pour la teneur en fer, l'étude révèle une hausse chez VP et VY qui variait de 3,54 à 22,65%. Concernant le Zinc, sa teneur a diminué pour tous les échantillons sauf l'échantillon VY qui enregistre une hausse de 33%.
L'utilisation du bicarbonate s'avère plus efficace pour améliorer les pratiques de trempage des graines de niébé. Cependant, le suivi des minéraux reste mitigé et nécessitent des essais complémentaires.
Mots Clés : Trempage, Niébé, Phytates, Minéraux

Contribution to improving Vigna unguiculata seed preparation techniques: Elimination of antinutritional factors (phytates) and preservation of minerals

Abstract
Soaking cowpea in water before cooking is a very common practice aimed at reducing cooking time, among other things. Unfortunately, this practice leads to a loss of soluble micronutrients. This study aimed to improve household soaking practices in order to promote phytate losses and limit nutrient losses.
Three cowpea varieties called VP, VY and VM were soaked in different media for 24 hours. These media consist of 1, 2 and 3% solutions of vinegar and sodium bicarbonate and tap water. The composition of phytates, zinc and iron are determined before and after treatment.
The results showed that the best phytate reduction rates were obtained with sodium bicarbonate: 23.91% for VM, 48.74% for VP, and 53.09% for VY. For the iron content, the study revealed an increase in VP and VY which varied from 3.54 to 22.65%. Regarding Zinc, its content decreased for all samples except the VY sample which recorded an increase of 33%.
The use of bicarbonate is found to be more effective in improving cowpea seed soaking practices. However, the monitoring of minerals remains mixed and requires additional tests.
Keywords: Soaking, Cowpea, Phytates, Minerals

1. Introduction
Le niébé (*Vigna unguiculata (L.) Walp.*) est l'une des principales légumineuses alimentaires mondiales [1]. C'est une importante denrée de base pour l'alimentation des ménages en Afrique subsaharienne, en particulier dans les régions de savane arides de l'Afrique de l'Ouest. Ainsi, il joue un rôle important dans la nutrition humaine, la sécurité alimentaire et la création de revenus pour les agriculteurs et les vendeurs de produits alimentaires de la région [2]. Au Sénégal, le niébé est cultivé surtout pour ses graines sèches qui sont cuisinées sous les formes les plus diverses. Il est susceptible de combler les nombreux déficits protéiques enregistrés dans les pays en développement où les carences alimentaires demeurent encore un fléau majeur d'actualité. En effet le niébé constitue une des sources de protéines et d'acides aminés essentiels [3] les plus accessibles aux populations à revenus limités. Comme toutes

les autres légumineuses, le niébé peut contribuer à une bonne gestion de la glycémie et du transit intestinal et à une alimentation convenable en fer et en folates [4]. Elle contient une grande quantité d'amidon (50 à 67 %) et présente de fortes teneurs en fibres alimentaires et en vitamines de type B (acide pantothénique ou acide folique) [5]. La graine est également riche en microéléments essentiels, tels que le fer, le calcium et le zinc et possède une faible de teneur en matière grasse, ce qui en fait une ressource très intéressante d'un point de vue nutritionnel. Cependant, la présence de quelques facteurs antinutritionnels peut réduire la digestibilité ou bien la biodisponibilité de certains minéraux essentiels (Magnésium, Calcium, Fer, Zinc), constituant ainsi des freins pour l'acceptabilité et la promotion de cette légumineuse à graine. L'utilisation des différentes techniques de préparation tel que le trempage visant à réduire ces composés antinutritionnels pourraient permettre de limiter les effets indésirables et d'améliorer encore les vertus du niébé.

L'objectif de ce travail consiste d'améliorer les pratiques de trempage des ménages afin de favoriser les pertes en phytates et de limiter celles en nutriments.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est constitué de graines de trois variétés de niébé (*Vigna Unguiculata*) fournies par l'ISRA. Il s'agit des variétés dénommées VY, VP et VM.

2.2. Méthodes analytiques

2.2.1. Détermination des minéraux

La teneur des minéraux est déterminée selon la méthode décrite dans AOAC [6]. Elle consiste à doser les éléments par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique après incinération des échantillons et dissolution des cendres avec de l'acide chlorhydrique. Les concentrations des minéraux dans les échantillons sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage établies avec une gamme de solutions standards caractéristiques de chaque élément.

2.2.2. Quantification des phytates

La méthode décrite par Latta and Eskin [7] et Vaintraub and Lapteva [8] a été utilisée avec une légère modification. Ainsi, 1.2 g d'échantillon est introduit dans un tube de 50 ml dans lequel 40 ml de HCl à 2,4 % ont été ajoutés. Les tubes sont laissés au repos à température ambiante pendant 2h, en vortexant chaque tube pendant 15s, toutes les 10mn. Au bout des 2h, les tubes sont centrifugés pendant 30mn à 2800 rpm. Ensuite, 5 ml du surnageant obtenu ont été dilués avec de l'eau distillée jusqu'à 45 ml puis homogénéisés. On prélève 15 ml de la solution diluée puis on ajoute 5 ml de rose de Wade. La lecture est faite au niveau du spectrophotomètre UV à 500nm.

2.3. Analyse statistique

Les tests ANOVA (analyse de variance) à un facteur utilisé dans ce travail de recherche ont été réalisés avec le logiciel XLSAT version 7.1. L'objectif est de comparer la significativité des résultats analytiques des échantillons pour chaque paramètre. Les différences statistiques avec une valeur de probabilité inférieure à 0,05 ($P < 0,05$) sont considérées comme significatives.

3. Résultats et discussion

La figure 1 ci – dessous donne l'évolution des phytates au cours du trempage dans trois solutions de natures différentes.

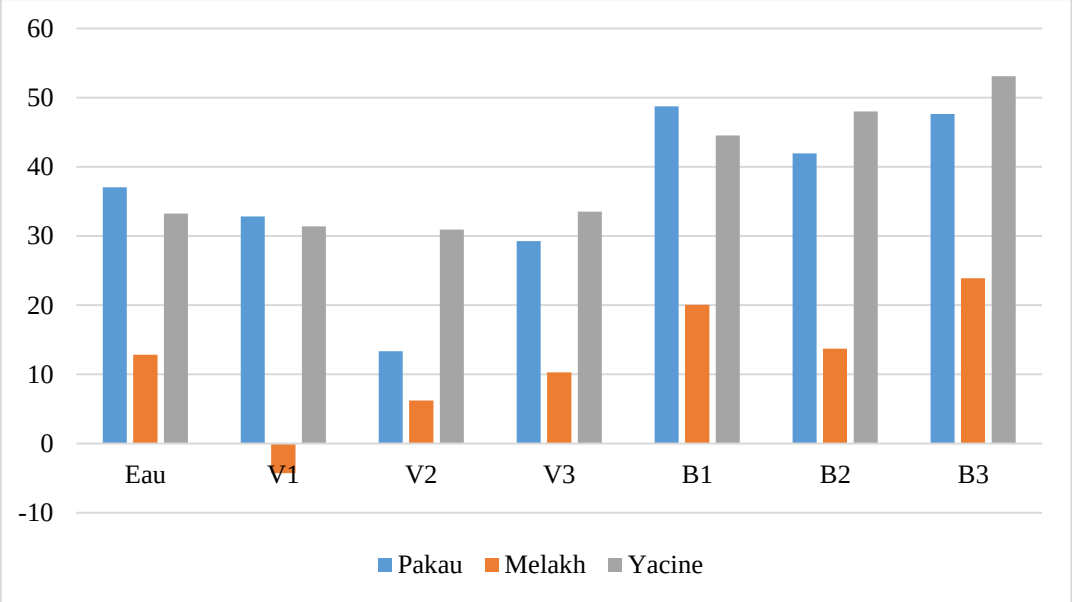
L'analyse de la figure montre que le taux de réduction varie de 6,12% pour les graines de la variété VM trempées dans une solution vinaigrée, 2% à 53,09% pour les graines de la variété VY trempées dans une solution de bicarbonate, 3%.

Pour la variété VM, les résultats montrent que ses graines sont moins sensibles au trempage car ayant enregistré les plus faibles taux de réduction. Les plus forts taux de réduction des phyates pour cette variété sont obtenus lors du trempage dans une solution à 2% et 3% de bicarbonate, correspondant respectivement à 20,05 et 23,91% de taux de réduction. Pour la même variété, le trempage dans une solution de vinaigre donne les plus faibles taux de réduction ; la plus grande réduction étant 10,28% lors du trempage dans une solution à 3% de vinaigre. Le trempage dans l'eau de robinet induit une réduction de 12,82% en phyates.

Ces résultats indiquent que le trempage avec le bicarbonate de sodium est plus efficace pour la réduction des phytates dans les graines de la variété VM surtout quand il est utilisé à 3%.

Pour la variété VP, l'analyse des résultats montre que les plus forts taux de réduction sont obtenus lors du trempage en milieu basique. En effet, le taux de réduction le plus élevé en phytates pour les graines

de cette variété est de 48,74% avec l'utilisation du bicarbonate à 1%. Comme pour VM, le trempage dans la solution vinaigrée entraine certes des réductions en phytates jusqu'à plus de 30% (32,81% dans une solution à 1% de vinaigre) mais les réductions observées sont plus faibles. Le trempage dans l'eau de robinet des graines de cette variété ont conduit une réduction de 37% en phytaes.
Ces résultats montrent également que le trempage dans une solution de bicarbonate est plus efficace pour la réduction des phytates.
S'agissant de la variété VY, l'analyse des résultats montre ses graines sont plus sensibles au trempage. En effet, de forts taux de réduction en phytates (plus de 30%) sont enregistrés pour cette variété quel que soit la nature du milieu de trempage. Les résultats montrent que la solution à 3% de bicarbonate entraine le plus fort taux de réduction qui est de 53,09%. Toutes les solutions de vinaigre ont induit des réductions de plus de 30% en phytates. Le trempage dans l'eau a entrainé une réduction de 33,25% en phytates. Les résultats obtenus pour cette variété permettent aussi de conclure que l'utilisation du bicarbonate est plus efficace dans la réduction des phytates.
L'étude montre que la réduction des phytates dans les graines de niébé par trempage est plus efficace en utilisant le bicarbonate de sodium. Aussi, le bicarbonate jouerait un rôle essentiel dans la réduction du temps de cuisson. Une étude menée par Singh et al. [9] a montré que le temps de cuisson des pois chiches est passé de 2 heures à 1 heure suite à un trempage d'une durée de 16 heures dans l'eau. En utilisant du bicarbonate, ce temps de cuisson a été encore réduit à 26 min.



Eau : trempage dans l'eau ; V1, V2 et V3 : trempage dans une solution de vinaigre 1%, 2% et 3% respectivement ; B1, B2 et B3 : trempage dans une solution de bicarbonate de sodium 1%, 2% et 3% respectivement

Figure 1 : évolution des phytates au cours du trempage dans trois solutions de différentes natures

Ainsi, comme montré dans plusieurs études, le trempage peut entrainer une réduction des teneurs en FAN et notamment en phytates de 53% (voandzou) et de 20-24% (ambérique) [10]**.** Selon Lopez [11], le trempage dans l'eau entraine une diminution de plusieurs facteurs anti nutritionnels qui sont éliminés avec l'eau de trempage. Le trempage pendant 18 heures élimine 65% de l'activité hémagglutinine pour le niébé ; tandis que le trempage pendant 24h à la température ambiante permet de réduire l'activité anti-trypsique de 66% pour le haricot mungo, de 93% pour la lentille, de 59% pour le pois chiche, et de 100% pour la fève [12]**.** D'autres composés sont également réduits par ce procédé ; il s'agit des tanins et de l'acide phytique [13] [14] [15]. Les différents résultats obtenus montrent qu'il existe de grandes variations d'efficacité du trempage selon le type de matériel végétal trempé. En effet, au cours du trempage, des transferts de matière ont lieu entre le compartiment alimentaire et l'eau de trempage : une partie des activateurs et/ou inhibiteurs de biodisponibilité diffuse dans le milieu environnant. Selon Berkelaar et Motise [6], le trempage permet aux enzymes, les lactobacilli et autres organismes utiles de

décomposer et de neutraliser l'acide phytique. Selon Mittal et al [17**]**, l'hydrolyse des phytates peut se produire lors de la préparation et de la production des aliments, soit par la phytase des plantes ou des micro-organismes.

L'effet bénéfique du trempage dans une solution de bicarbonate a été démontré par Bouchair [18]. En effet, dans ses travaux sur l'effet du trempage dans différentes solutions sur la composition biochimique de légumineuses, il a trouvé que le trempage dans NaHC03 est meilleur que celui dans l'eau distillée en raison de leur forte efficacité sur l'acide phytique.

La variabilité et la faible réduction des teneurs en phytates dans les graines de la variété VM par le trempage pourraient être liés à deux facteurs : la faible perméabilité des téguments des graines et la forte concentration des phyates dans les cotylédons. La réduction des phytates par l'utilisation de NaHCO3 serait vraisemblablement dû au fait que le carbonate de sodium qui est basique favorise la dégradation des parois ligneuses des téguments de la graine. Selon Vijayakumari et al. [19], le niveau de réduction serait attribuable à l'environnement ionique créé par la solution de NaHCO3, qui modifierait la perméabilité des téguments.

La diminution de la teneur en phytate est probablement due à une déphosphorylation partielle de l'hexaphosphate (InsP6) en pentaphosphate (InsP5). En effet, le phytate (IP6) est le plus abondant myo-inisitol phosphate dans le niébé avec un pourcentage de 83 à 87% suivi du myo-inositol pentakisphosphate (IP5) qui représente 13 à 17% et du myo-inositol tetrakisphosphate (IP4) qui existe qu'à l'état de traces [20]**.**

Il est rapporté dans de nombreux travaux que des concentrations en phytates élevées dans les aliments pourraient réduire la biodisponibilité des minéraux tels que le fer et le zinc ; en conséquence diminue leur qualité nutritionnelle [21] [22] [23]. Aussi, serait-il nécessaire de déterminer les rapports molaires phytate/minéral pour estimer la biodisponibilité relative des minéraux de ces aliments ?

Tableau 1 : Rapport molaire phytate /fer et Phytates Zinc des différents échantillons

	VP		**VM**		**VY**	
	Rapport molaire (Phyt/Fe)	Rapport molaire (Phyt/Zn)	Rapport molaire (Phyt/Fe)	Rapport molaire (Phyt/Zn)	Rapport molaire (Phyt/Fe)	Rapport molaire (Phyt/Zn)
NT	8,59	16,8	8,16	14,67	14,29	19,72
Eau	5,04	11,92	6,95	14,1	8,82	15,96
V1	5,02	13,05	9,15	18,16	9,02	16,71
V2	7,22	16,07	10,35	18,08	5,32	17,44
V3	5	15,12	8,99	17,59	8,26	17,29
B1	4,32	10,24	6,74	13,46	6,01	13,52
B2	4,4	11,98	7,05	14,9	4,38	7,65
B3	4,35	9,73	5,91	12,88	5,47	10,46

NT : non trempé ; Eau : trempage dans l'eau ; V1, V2 et V3 : trempage dans une solution de vinaigre 1%, 2% et 3% respectivement ; B1, B2 et B3 : trempage dans une solution de bicarbonate de sodium 1%, 2% et 3% respectivement

L'analyse des résultats montre que les rapports molaires phytates fer pour les graines brutes sont 8,59 pour VP, 8,16 pour VM et 14,29 pour VY. Des rapports plus faibles (inférieur à 10) sont obtenus quand le traitement est effectué par ajout de bacarbonate de sodium (1, 2 et 3%) dans la solution de trempage. En effet, les valeurs des rapports molaires phytate/minéral désirables pour une bonne absorption des minéraux sont pour les phytates/fer <10 et pour les phytates/zinc <18 [21]. A noter que des rapports molaires phytate/Zn <5 correspondent à environ 50 % de biodisponibilité qui est considéré élevée, compris entre 5 et 15 sont associés à une biodisponibilité d'environ 30 %, modéré et s'ils sont supérieurs à 15 la biodisponibilté est d'environ 15%, jugée faible [24].

Selon Sandberg et Svanberg [25], une très faible concentration en acide phytique est nécessaire à l'inhibition de l'absorption du fer. Pour observer une véritable amélioration de la solubilité du fer, cette concentration doit être quasiment nulle [26]. Une dégradation complète des IP6 et IP5, dans la farine de blé complet et de seigle par les phytases, favorise l'augmentation de la solubilité du fer de 3 à 53% pour le blé et 5 à 21% pour le seigle [25]. Pour prévenir les anémies ferriprives, la réduction de l'acide phytique dans les produits alimentaires est nécessaire. Il est également conseillé aux individus ayant un

régime à forte teneur en acide phytique d'augmenter leur consommation d'aliments riches en acides organiques pour contrer les effets de l'acide phytique [27].
Pour les rapports molaires phytates zinc, l'étude montre qu'ils sont de 16,80 pour VP, 14,67 pour VP et 19,72 pour VY.
Avec les traitements, les résultats montrent que l'ajout de bicarbonate de sodium (1, 2 et 3%) dans la solution de trempage a permis d'obtenir une biodisponibilité modérée en zinc. En effet, un rapport supérieur à 15 est néfaste à l'absorption du zinc [28]. Les phosphates d'inositol avec un degré élevé de phosphorylation, IP5 et lIP6, sont responsables de cette inhibition. Les protéines alimentaires peuvent, elles, améliorer la biodisponibilité du zinc en empêchant sa précipitation dans la lumière intestinale [28].

4. Conclusion

L'étude révèle que le trempage a favorisé une réduction significative des phytates dans solution bicarbonate. La biodisponibilité du Zn a été jugée modérée (environ 30%). Le traitement permet également de préserver le fer. Au regard de ces résultats, il est possible de suggérer d'utiliser du bicarbonate de sodium dans la solution de trempage pour réduire considérablement les concentrations en phytates afin d'améliorer la qualité nutritionnelle des graines de niébé. Ainsi, la méthode pourrait être adoptée afin de profiter des nutriments des graines de niébé. Cependant une détermination des protéines serait intéressante pour mieux rendre compte de l'efficacité du trempage avec ajout de bicarbonate de sodium.

5. Bibliographie :

[1]. Ndouyang C. J., Ejoh A. R., Aboubakar, Facho B., Njintang Y.N., Mohammadou B. A., et Mbofung C. M. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de Tacca leontopetaloides (L.) Kuntze, tubercule non conventionnel,'' Revue de génie industriel, 3, pp. 34-45, 2009.
[2]. L.O. Omoigui, A.Y. Kamara, J. Batieno, T. Iorlamen, Z. Kouyate, J. Yirzagla, U. Garba, et S. Diallo. 2018. Guide sur la production de niébé en Afrique de l'Ouest. IITA, Ibadan, Nigeria. 65 pp. ISBN 978-978-131-358-5.
[3]. Singh J Nutritive and non-nutritive bioactive components in pulse grains : Implications for human nutrition and health, 7th Indo global summit and expo on food and beverage, J. Food Process. Technol. 2015 ; 6 :10, https://doi.org/10.4172/2157-7110.C1.028
[4]. FAO. United Nations Food and Agriculture Organization, Les avantages nutritionnels des légumineuses ; I5384F/1/02.16, 2 pages. FAO Rome. 2016.
[5]. Cissé N., Hall A. E., 2001. La culture traditionnelle du niébé au Sénégal, étude de cas. ISRA/CNRA BP, 53, Botany & Plant Sciences Department, University of California, Riverside, CA 92521-0124, USA.
[6]. *AOAC, 2018*. Official Methods of Analysis of AOAC international. 18th ed.rev method 968.08(4.8.02).
[7]. Latta M. and Eskin M. 1980. Journal of Agricultural and Food Chemistry 28 (6), 1313-1315 DOI : 10.1021/jf60232a049.
[8]. Vaintraub I.A; Lapteva N.A, 1988. Colorimetric determination of phytate in unpurifed extracts of seeds and the products of their processing. Analytical Biochemistry, 175: 227-230pp.
[9]. Singh B. B., Mohan D. R., Dashiell K. E., et Jackai L. E .N., 1997. Advances in cowpea research. Copublication of International Institute of Tropical Agriculture (UTA) and Japan International Research Center for Agricultural Sciences (JIRCAS).UTA, Ibadan, Nigeria. 372p.
[10]. RAHELIMANDIMBY H, 2011. Etude de la consommation des légumineuses dans les ménages d'Antananarivo et de l'influence des modes de préparation sur la réduction des teneurs en phytates. (Mémoire de DEA en Biochimie Appliquée aux Sciences de l'Alimentation et de la nutrition). Antananarivo : Université d'Antananarivo
[11]. Lopez A., 1987. Canning of vegetables. In : A complete course in canning Book III (12th ed.). Baltimore, Maryland, USA : The Canning Trade Inc.
[12]. Pearson D., 1976. The chemical analysis of foods. London, UK: Churchill Livingstone. pp. 7-11.
[13]. Phillips R. D., 1993. Starchy legumes in human nutrition, health and culture. Plant Food for Human Nutrition, 44, 195-211.
[14]. Afoakwa E.O., Yenyi S.E., 2006. Application of response surface methodology for studying the influence of soaking, blanching and sodium hexametaphosphate salt concentration on some biochemical and physical characteristics of cowpeas (Vigna unguiculata) during canning. Journal of Food Engineering, 77, 713-724.
[15]. Luo Y., Xie W., Xie C., Li Y., Gu Z., 2009. Impactof soaking and phytase treatments on phytic acid, calcium, iron and zinc in faba bean fractions. International Journal of Food and Technology, 44 (12) 2590-2597.
[16]. Berkelaar, D. et Motise, T. 2009. Notes de développement d'ECHO, N°103. http://www.echotech.org.
[17]. Mittal A, Gupta V, Singh G, Yadav A, Aggarwal NK. 2013.Phytase: A Boom in Food Industry. Octa J Biosci; 1: 158–169.

[18]. Bouchair, R., & Bourad, D. E., 2016. Effet du trempage dans différentes solutions sur la composition biochimique de quelques légumineuses locales (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
[19]. Vijayakumari, K., Siddhuraju, P., Pugalenthi, M., &Janardhanan, K. (1998). Effect of soaking and heat processing on the levels of antinutrients and digestible proteins in seeds of Vigna aconitifolia and Vigna sinensis. Food Chemistry, 63(2), 259–264. doi:10.1016/s0308-8146(97)00207-0
[20]. Almeida D. T., Greiner R., Furtunado D. M. N., Trigueiro I. N. S., Araujo M.P.N., 2008. Content of some antinutritional factors in bean cultivars frequently consumed in Brazil. International Journal of Food Science and Technology, 43, 243-249.
[21]. Gibson RS1, Bailey KB, Gibbs M, Ferguson EL., 2010. A review of phytate, iron, zinc, and calcium concentrations in plant-based complementary foods used in low-income countries and implications for bioavailability. Food Nutr Bull (2010) 31(2):S134-146.
[22]. Roos N, Sørensen JC, Sørensen H, Rasmussen SK, Briend A, Yang Z, Huffman SL., 2013. Screening for antinutritional compounds in complementary foods and food aid products for infants and young children. Matern Child Nutr (2013) 9 (1):47-71. doi: 10.1111/j.1740- 8709.2012.00449.x
[23]. Gupta RK, Gangoliya SS, Singh NK., 2015. Reduction of phytic acid and enhancement of bioavailable micronutrients in food grains. J Food SciTechnol (2015) 52(2):676–684. DOI 10.1007/s13197-013-0978-y.
[24]. Gibson RS, Perlas L, Hotz C., 2006. Improving the bioavailability of nutrients in plant foods at the household level. Proc Nutr Soc 2006; 65: 160–168. http://dx.doi.org/10.1079/PNS2006489.
[25]. Sandberg, A.-S. et Svanberg, U., 1991. Phytate hydrolysis by phytase in cereals : effects on in vitro estimation of iron availability. Journal of Food Science. 1991. Vol. 56, n° 5, pp. 1330-1333.
[26]. Sandberg AS., 2002. Bioavailability of minerals in legumes. Br J Nutr; 88: S281–S285. http://dx.doi.org/10.1079/BJN/2002718.
[27]. Zhou, J. R. et JR, J. W. E., 1995. Phytic acid in health and disease. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1995. Vol. 35, n° 6, pp. 495-508.
[28]. Lopez, H. W., Leenhardt, F., Coudray, C. et Remesy, C., 2002. Minerals and phytic acid interactions : is it a real problem for human nutrition ? International Journal of Food Science and Technology. 2002. Vol. 37, n° 7, pp. 727-739.

Inventaire des espèces fourragères consommées par les animaux d'élevage dans la Sous-Préfecture de Bossou, République de Guinée

SOUMAORO Gbadieu Prosper [1] *, MAGASSOUBA Demba [2], CAMARA Aïssata [3].

[1]*Université de N'Zérékoré , Faculté des Sciences et Techniques, Département de Biologie ; Institut de Recherche Environnementale de Bossou (IREB). Tel : 628 467 940, email : prosmao87@gmail.com, BP 50 N'Zérékoré, République de Guinée*

[2] *Université Gamal Abdel Nasser de Conakry, email : demba.magass@gmail.com, République de Guinée*

[3] *Université de N'Zérékoré, email : mmestell2002@gmail.com, République de Guinée*

**** Correspondance**, email : prosmao87@gmail.com*

Résumé

La sous-préfecture de Bossou est l'une des zones d'élevage de la préfecture de Lola située au sud de la Guinée. Dans cette zone, la dégradation des ressources fourragères se poursuit à un rythme inquiétant. Cette baisse de la biodiversité végétale est due aux feux incontrôlés des éleveurs et à l'exploitation des ressources naturelles. Ce qui réduit le nombre d'espèces d'herbes et d'arbres fourragers et cause la dégradation des milieux naturels. L'objectif visé par cette étude est d'identifier les espèces fourragères existantes dans la zone d'étude en vue de leur gestion durable. Pour y parvenir, des placettes carrées ont été installées dans chacun des types d'occupation des sols afin de recenser les espèces fourragères existantes et de les classifier en des familles. Ensuite, une enquête a été réalisée pour la détermination des différents usages des espèces fourragères identifiées. Nos recherches ont montré l'existence de 21 espèces fourragères dans la zone d'étude dont 11 sont principalement utilisées par les animaux dans les pâturages naturels et 15 autres sont utilisées à la fois comme fourrage et par la population pour satisfaire leurs besoins (alimentaire, thérapeutique, service, etc.). Ainsi, les espèces fourragères méritent un dénombrement en vue de leur gestion durable.

Mots-clés : inventaire ; espèces fourragères ; animaux d'élevage ; Bossou.

Inventory of forage species consumed by livestock in the Sub-Prefecture of Bossou, Republic of Guinea

Abstract

The Bossou sub-prefecture is one of the livestock areas of the Lola prefecture in southern Guinea. In this area, the degradation of fodder resources is continuing at a worrying rate. This decline in plant biodiversity is due to uncontrolled fires by livestock farmers and the exploitation of natural resources . This reduces the number of grass and fodder tree species and causes the degradation of natural environments. The objective of this study is to identify the existing forage species in the study area with a view to their sustainable management. To achieve this, square plots were set up in each of the land use types in order to identify existing forage species and classify them into families. Then, a survey was carried out to determine the different uses of the identified forage species. Our research showed the existence of 21 fodder species in the study area, 11 of which are mainly used by animals in natural pastures and 15 others are used both as fodder and by the population to satisfy their needs (food, therapeutic, service, etc.). Thus, fodder species deserve to be counted for their sustainable management.

Keywords: inventory; forage species; livestock; Bossou.

1. Introduction

Les espèces fourragères sont des végétaux composés essentiellement d'herbacée et de ligneux que les animaux recherchent dans les pâturages pour se nourrir. Elles représentent près de 90% des ressources alimentaires pour le bétail dans la majorité des pays [1,2]. Aussi ces espèces sont d'une très grande importance pour les populations rurales, en raison de leur utilisation dans la satisfaction des besoins en alimentation humaine et animale, en pharmacopée, en énergie et services, dans la génération des revenus et autres aspects du bien-être de l'homme [3,4**]**. Elles contribuent de manière non négligeable à la couverture des besoins nutritionnels des troupeaux extensifs qui exploitent les parcours. Le manque de ressources alimentaires pour le bétail limite le niveau de couverture des besoins de la population [5,6]. Dans ces dernières décennies, l'Afrique subsaharienne a connu un taux de recul des espèces fourragères de l'ordre de 0,7%, soit plus du double de la moyenne mondiale [7]. La dégradation accélérée de ces ressources réduit la production pastorale provoquant une insécurité alimentaire de plus en plus dramatique [8]. En Afrique de l'Ouest, les espèces fourragères constituent la principale source de l'alimentation des ruminants [9]. Cependant, ces espèces sont confrontées à d'énormes difficultés liées notamment aux changements climatiques [10**].** La demande croissante en terres agricoles augmente la pression sur les espèces fourragères, qui sont les ressources essentielles pour les animaux [11**].**

Pourtant l'alimentation des ruminants provient essentiellement des pâturages naturels avec une biomasse variable en valeur nutritive [12**].** Ainsi, cette variabilité saisonnière et inter annuelle de ces pâturages est exacerbée par les effets du changement climatique et de l'accroissement des effectifs du cheptel [13**].** Dans la sous-préfecture de Bossou, l'élevage des ruminants domestiques est dominé par le système extensif. Ce système basé sur l'exploitation des pâturages naturels est fortement influencé par les saisons. En effet, ce phénomène appelé transhumance cause souvent des conflits entre éleveurs et agriculteurs dans les zones frontalières. L'élevage en transhumance provoque une pression sur les espèces fourragères dans les milieux ruraux, limitant l'approvisionnement régulier en fourrage du cheptel ruminants [14]. Ainsi, pour remédier à ce déficit alimentaire et dans le contexte d'une gestion durable de ces ressources, il est urgent d'étudier les espèces fourragères existantes dans la sous-préfecture de Bossou. L'objectif de cette recherche est d'inventorier les espèces fourragères pour leur meilleure utilisation par les producteurs.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la Zone d'étude

L'étude a été menée dans la sous-préfecture de Bossou. Elle est située entre 7°38 de latitude Nord et à 8°30 de longitude Ouest avec une superficie de 236 km^2 et une population de 14.281 habitants soit une densité de 52 habitants au km^2 selon le recensement de 2014 [15]. Le climat est de type Subéquatorial avec une pluviométrie moyenne thermique et constante. La pluviométrie annuelle atteint 1500 à 2000 avec 8 mois de saison des pluies (Mars à Novembre) dont les pointes pluviométriques sont situées entre juillet-aout. La température moyenne mensuelle varie de 22°c et 27°c [16]. La sous-préfecture de Bossou comprend (10) villages et dont cinq ont fait l'objet d'étude : Serengbara, Thuo, Theassou, Soromiata 2 et Bossou centre ***(Figure 1)***.

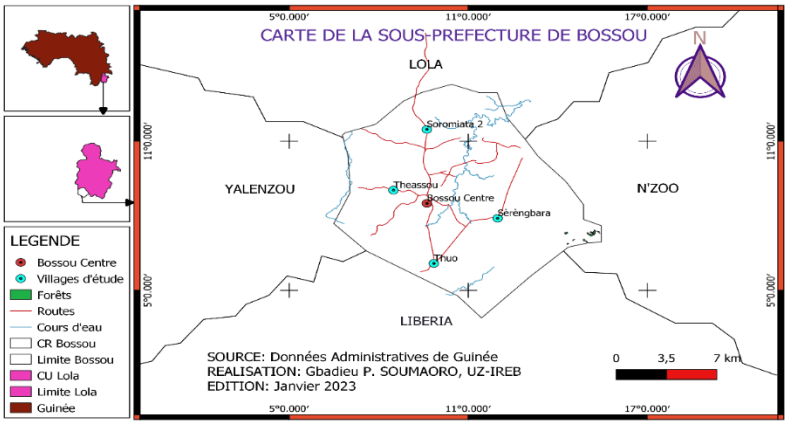


Figure 36: Carte de la Sous-Préfecture de Bossou

Les activités socioéconomiques menées dans la zone sont : l'agriculture, l'élevage, la chasse et l'exploitation des produits forestiers.

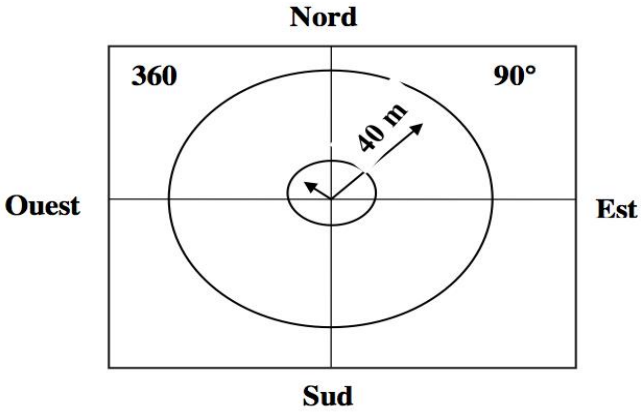
2.2. Collecte des données

La collecte des données a été faite à l'aide de la Méthode Accélérée de Recherche Participative (MARP) basée sur des interviews structurées et semi-structurées auprès des personnes d'au moins 30 ans, ainsi que la méthode d'échantillonnage par placette dans les cinq villages qui ont fait objet d'étude.

2.2.1. Inventaire des espèces fourragères existantes dans la sous-préfecture de Bossou

Dans le cadre de l'identification des espèces fourragères existantes, la méthode d'échantillonnage par placette a été utilisée [17, 18]. Elle a consisté à l'installation des placettes carrées de 40 m de côté à l'intérieur de deux types d'occupation des sols : aires de pâturage et les champs de cultures en des endroits où l'ensemble des espèces végétales peuvent être représentées. A l'intérieur de chaque type d'occupation des sols, des relevés ont été réalisés ***(Figure 2*)**.

Figure 2 : *Schéma de la placette d'inventaire*



Le critère de choix des sites d'inventaire était la présence des zones agropastorales [19]. Ainsi, les données ont été collectées dans 16 placettes carrées de 40 m x 40 m. Dans chacune des placettes, les noms de toutes les espèces fourragères présentes sont notés. Toutes les espèces fourragères dont le diamètre à 1,30 m du sol est supérieur à 5 cm ont été identifiées, et considéré comme des espèces adultes. Par contre celles dont le diamètre est inférieur à 5 cm considéré comme régénération n'ont pas été prises en compte. Les espèces rencontrées ont été identifiées et nommées suivant les noms locaux. Les noms scientifiques ont été transcrits pour les espèces connues à l'aide de la flore d'Angiospermes de la République de Guinée [20] et du document de groupe de Mark Chase AGP 3. Pour les espèces non identifiées, les échantillons d'herbiers ont été confectionnés afin d'authentifier les noms scientifiques. Ensuite, pour caractériser la structure du peuplement, l'abondance des espèces a été calculée [21].

$$\text{Abondance des espèces} = \frac{\text{NI}}{\text{NT}} \text{x } 100$$

NI : **le nombre d'individus d'une espèce ;** NT **: nombre total des individus recensés**

2.2.2. Enquête auprès de la population cible

Une enquête a été réalisée en mêmes périodes que les inventaires floristiques et a couvert les villages ci-dessus retenus. La Méthode Accélérée de Recherche Participative (MARP) a permis d'administrer des questionnaires structurées et semi-structurées [21**].** Les interviews ont concernés les chefs de ménages âgés d'au moins 30 ans avec une expérience minimale de 10 ans dans les pratiques agricoles. Ainsi, en fonction de la densité de la population, 87 ménages ont été enquêtés dans l'ensemble des villages d'étude ***(Tableau I)***. Les informations à recueillir portent non seulement sur l'usage des espèces fourragères par les animaux et les hommes et se rapportaient à toutes les parties de la plante qui sont utilisées, le point de vue de l'interviewé sur l'état d'abondance des espèces utilisées, les éventuelles causes de la rareté des ressources fourragères, les différentes sources de fourrage et des propositions de stratégies de conservation des espèces utiles.

Tableau I : *Répartition des enquêtés par village*

Activités	Villages				
	Bossou centre	Serengbara	Thuo	Soromiata 2	Theassou
Agriculteurs	11	05	06	07	02
Eleveurs	10	09	05	09	07
Tradipraticiens	06	2	03	02	04
Total	26	16	14	18	13

3. Résultats et discussion

3. 1. Espèces fourragères identifiées et leur abondance dans la Sous-Préfecture de Bossou

Les espèces fourragères rencontrées actuellement à Bossou sont variées. L'identification de ces espèces nous a permis d'obtenir vingt-une (21) espèces reparties en 19 genres et 12 familles (***Tableau II***). Parmi ces espèces, les familles des Poaceae et Anacardiaceae sont les plus abondantes par rapport aux autres.

Tableau II: *Espèces fourragères identifiées et leur abondance selon le type d'occupation de sols*

Famille	Nom scientifique	Nom vernaculaire	Type d'occupation	
			Champs de culture	Aire de pâturage
Poaceae	*Setaria megaphylla (Steud.) Dur.& Schinz*	-	11,18	12,44
	Anadelphia afzeliana (Rendle) Stapf	Yéï	9,91	20,09
	Pennisetum purpureum Schumach.		1,47	15,78
Euphorbiaceae	*Microdesmis puberula Hook.f. ex Planch.*	Sei	1,68	12,91
	Margaritaria discoidea (Baill.) Webster	Tié	0,63	9,56
Anacardiaceae	*Spondias mombin L.*	Bouna	1,26	-
	Pseudospondias microcarpa (A.Rich.) Engl.	Poni	1,26	-
	Spondias cyatherea Sonner	Gueibuna	1,89	-
	Mangifera indica L.	Mangro	9,70	-
Sterculiaceae	*Cola cordifolia (Cav.)R.Br.*	Boba (Lougo)	0,42	-
	Sterculia tragacantha Lindl.	Tou	0, 63	-
Malvaceae	*Sida acuta Burm.f.*	-	8,22	-
Arecaceae	*Elaeis guineensis Jacq.*	Ton-yiri	1,05	-
Moraceae	*Myrianthus libericus Rendle*	Gbalo	12,23	14,83
Combretaceae	*Terminalia ivorensis A.Chev*	Béi	0,21	-
Mimosaceae	*Albizia zygia (DC.) J.F.Macbr.*	Kpanti	0,42	-
Clusiaceae	*Harungana madagascariensis Lam. Ex Poir.*	Lorô	12,86	6,22
Apocynaceae	*Funtumia africana (Benth.) Stopf*	Sékélé	0,21	-
	Funtumia elastica (Preuss) Stapf		0,42	-
Rubiaceae	*Craterispermum laurinum (Poir) Benth.*	Béké	11,60	8,13
	Coffea arabica L.	Café	12,65	-
12	21	-	100,00	100,00

Ce résultat nous montre que la Sous-Préfecture de Bossou est dépourvu d'espèces fourragères, soit 21 espèces identifiées. Ces espèces appartiennent à 12 familles dont le plus grand nombre est enregistré au niveau des Anacardiaceaes et Poaceaes. Cette représentativité des deux familles est due à leur apparition rapide sur les sols dans tous les milieux de la zone d'étude. Quant à l'abondance des espèces, les champs de cultures sont plus riches en espèces fourragères (21 espèces) réparties dans 12 familles dont les plus abondantes sont enregistrées dans les familles des Rubiaceae, Clusiaceae, Moraceae et Poaceae. Parmi ces espèces, 08 se retrouvent dans les aires de pâturages avec une dominance des Poaceae, Euphorbiaceae et Moracea.

3.2. Utilisation du fourrage par les habitants de la Sous-Préfecture de Bossou

Selon les exploitants, les fourrages sont utilisés par les animaux surtout les ovins et caprins pour leur engraissement. Par contre, chez les bovins, ils constituent un aliment permettant de leur rendre plus vigoureux. Ainsi, les fourrages aident les agropasteurs de faire face à la pénurie alimentaire des troupeaux surtout en période de crise. Ils sont des excellents aliments à usages multiples, car l'utilisation ne nécessite presqu'aucune dépense. Aussi, le fourrage ne s'achète pas, mais il est récolté dans la brousse ou les animaux prélèvent eux même directement pour se trouver à manger. Si ce prélèvement est intense, il peut causer une rareté des fourrages. Par contre, le tourteau est un bon produit, mais difficile à l'avoir par manque de moyens. Ils affirment que parmi les vingt-une (21) espèces fourragères identifiées ci-haut, onze (11) sont principalement accessibles par les ruminants (***Tableau III).***

Le résultat de ce ***Tableau*** montre que les feuilles des espèces fourragères sont plus consommées que les écorces, les tiges et les fruits. Ce choix fait parmi les différents organes de plantes dans les pâturages est dû au faite que les feuilles sont abondantes, accessibles et faciles à digérer par les animaux. Aussi, les espèces fourragères jouent un rôle socio-économique très important dans la sous-préfecture de Bossou. Elles sont utilisées par la population de cette localité outre que le bétail, dans divers domaines comme bois de chauffe dans les ménages et alimentation des hommes ***(Tableau IV).***

Tableau III : *Principales espèces fourragères consommées dans la nature par les animaux*

Famille	Espèce fourragère	Partie consommée			
		F	E	T	f
Poaceae	*Setaria megaphylla (Steud.) Dur.& Schinz*	+		+	
	Pennisetum purpureum Schumach.	+		+	
	Anadelphia afzeliana (Rendle) Stapf	+		+	
Euphorbiaceae	*Microdesmis puberula Hook.f. ex Planch.*	+	+		
	Margaritaria discoidea (Baill.) Webster	+	+		
Anacardiaceae	*Spondias mombin L.*	+	+		+
	Spondias cyatherea Sonner	+			
Rubiaceae	*Coffea arabica L.*	+			
Malvaceae	*Sida acuta Burm.f.*	+	+	+	
Arecaceae	*Elaeis guineensis Jacq.*	+			+
Combretaceae	*Terminalia ivorensis A.Chev*	+	+		

Légende : F= Feuille **; E=** Écorce **; T=** Tige **f=** fruit

Tableau IV : *Espèces fourragères utilisées par la population de Bossou*

Famille	Nom scientifique	Usages
Arecaceae	*Elaeis guineensis Jacq.*	Alimentation
Anacardiaceae	*Mangifera indica L.*	Alimentation, Médicament
Rubiaceae	*Coffea arabica L.*	Alimentation, Service
Euphorbiaceae	*Microdesmis puberula Hook.f. ex Planch.*	Médicament
Anacardiaceae	*Spondias mombin L.*	Médicament
Malvaceae	*Sida acuta Burm.f.*	Médicament
Rubiaceae	*Craterispermum laurinum (Poir) Benth.*	Médicament
Poaceae	*Anadelphia afzeliana (Rendle) Stapf*	Service
Euphorbiaceae	*Margaritaria discoidea (Baill.) Webster*	Service
Sterculiaceae	*Sterculia tragacantha Lindl.*	Service
Combretaceae	*Terminalia ivorensis A.Chev*	Service
Mimosaceae	*Albizia zygia (DC.) J.F.Macbr.*	Service
Apocynaceae	*Funtumia africana (Benth.) Stopf*	Service
Apocynaceae	*Funtumia elastica (Preuss) Stapf*	Service
Clusiaceae	*Harungana madagascariensis Lam. Ex Poir.*	Service, Médicament

Ces résultats montrent que l'usage service occupe la première place (07) espèces suivi de médicament (04) espèces et alimentation (01) espèce. Par contre trois autres espèces (*Harungana madagascariensis Lam. Ex Poir, Coffea arabica L*. et *Mangifera indica L*) ont des usages multiples comme service, alimentaire et médicale. Cela s'explique par le fait que la majeure partie des espèces fourragères utilisées par la population de Bossou sont des ligneux.

3.3. Différentes sources de fourrages pour les éleveurs

Parmi les différents milieux identifiés comme sources d'approvisionnement des animaux en fourrage, les pâturages occupent la première place avec 41%, suivi des champs-jachères (31%). Tandis que les vallées et les bas-fonds sont moins fréquentés par le bétail et représentent que 4% ***(Figure 3).***

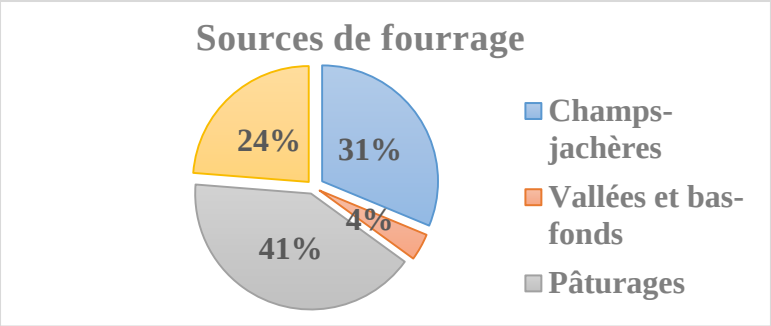


Figure 3 : *Diagramme des différentes sources de fourrage pour les éleveurs*

Ce résultat montre que les pâturages sont plus fréquentés par le bétail à cause de l'accessibilité aux espèces fourragères. Alors que dans les champs et jachères, les fourrages sont peu accessibles à cause de la présence des cultures. Leur accès est favorable après les récoltes. Quant aux vallées et bas-fonds, l'accessibilité est moins favorable du fait de la topographie des terrains.

4. CONCLUSION

Au terme de cette étude, le recensement des espèces fourragères réalisé dans la sous-préfecture de Bossou a permis d'obtenir un total de 21 espèces fourragères consommées par les ruminants. Ces espèces appartiennent à 19 genres et 12 familles. Les contributions des espèces montrent que les espèces fourragères appartenant aux familles des Poaceae et Anacardiaceae sont majoritairement représentées par rapport aux autres familles qui sont minoritaires. Les fourrages interviennent dans divers domaines surtout dans l'alimentation des animaux et des hommes, en phytothérapie (comme médicament pour le traitement de certaines maladies) et d'autres services. Ainsi, à cause de l'accessibilité des espèces fourragères, les animaux fréquentent plus les pâturages que les champs de culture. Pour une meilleure durabilité des espèces fourragères, il est nécessaire de règlementer leur utilisation afin de vulgariser le secteur de l'élevage.

5. REFERENCES

[1] – Djégo J. ; Gibigaye M. ; Tente B. et Brice S.B. Analyses écologique et structurale de la forêt communautaire de Kaodji au Bénin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 6(2) (2012) 705-713, DOI :https://www.ajol.info/index.php/ijbcs/art icle/view/80618/70889.

[2] – Kouassi A.F.,. Etude agrostologique et socio-économique des exploitations fourragères dans zones urbaines et périurbaines de la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire). Thèse de Doctorat à l'UFR Biosciences de l'Université Félix Houphouët-Boigny Abidjan (Côte d'Ivoire), (2013) 177p.

[3] - Oumorou M. ; Douwirou S. ; Kiki T. ; Glele-kakai M. ; Mensah R. G.A. et Sinsin B.,. Disturbance and population structure of *Vitex doniana* Sw. in northern Benin. *Int. J. Biol.Chem.Sci.,* 4(3) (2010) 624-632.

[4] – Guimbo D. ; Barage I.M. et Douma S.,. Etudes préliminaires sur l'utilisation alimentaire des plantes spontanées dans les zones périphériques du parc W du Niger. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(6) (2012) 4007-4017

[5] – Traore E.H. ; Thior Y. ; Ickowicz A. ; Missohou A. ; Diop A.T. et Le compte P. ;. Estimation de la variabilité de la digestibilité et des émissions de méthane (CH4) des régimes des ruminants en fonction de la saison sur parcours sahélien. Int. J. Biol. Chem. Sci., 10(2) (2016) 543-551. DOI: http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v10i2.8

[6] - Ousmane L M. ; Morou B. ; Karim S. et Mahamane A.,. Usage socioéconomique des espèces ligneuses Au Sahel ; cas de Guidan roumdji. European. *Scientific Journal September* 13 (26) (2017) 1857 – 7881. URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2017.v13n26p355

[7] - Sarr O. ; Diatta S. ; Gueye M. ; Ndiaye P. M.et Guisse A., Importance of fodder plants in an agro-pastoral system in Senegal (West Africa). Revue de Médecine Vétérinaire (2013), hal-01722601.

[8] – Idrissa I. ; Lawali S. ; Karim S. ; Marou B. ; Adagoye B.A. et Mahamane A.,. Perception communautaire de la dynamique de parcours naturels Sahélien des trentes dernières années: cas de l'enclave pastorale de Dadaria au Niger. Afrique Science, 16 (5) (2020) 173-188. https://www.afriquescience.net/

[9] - Boubacar H.,. Biop hysical characterisation of woody resources in degraded and revegetated areas in the Sahel: case of the Mayahi department. Thesis DEA in applied biology, Faculty of Sciences and Techniques, Abdou Moumouni University of Niamey (2010), 57p.

[10] - Sitou I. M., Malam M., Ousseini M. et Guimbo I.D., Caractérisation des parcours naturels au Niger: Diversité et mode d'exploitation. Env. Wat. Sci. Pub. H. Ter. Int. J., 3 (3) (2019) : 181-191. https://doi.org/10.48421/IMIST.PRSM/ewash-ti-v3i3.16673

[11] - Ézechiel J.P.A.M. ; Valentin K. ; Hamadou M. H. ; Frederic S.V. ; Davo A. ; Brice S.,. Potentialités de production biologique des systèmes d'élevage traditionnels de Petits Ruminants : Une synthèse. Journal of Animal & Plant Sciences, 52(2) (2022): 9404-9451. DOI: https://doi.org/10.35759/JAnmPlSci.v52-2.2.
[12] – Badjare B. ; Woegan Y. A. ; Folega, F. ; Atakpama W. ; Wala K.et Akpagana K.,.Vulnérabilité des ressources ligneuses en lien avec les différentes formes d'usages au Togo : Cas du paysage des aires protégées doungh-fosse aux lions. (Région Des Savanes). Revue Agrobiologia, 11(2) (2021) : 2552-2565.
[13] - Yerou H. ; Benabdeli K.,. Rôle des types d'élevage dans la dégradation des formations steppiques dans la région de Naâma (Algérie sud-occidentale). Revue d'écologie [ISSN 0249- 7395], vol. 68, N°2 (2013) 157-165. http://hdl.handle.net/2042/55962
[14] - Gauquelin T. ; Michon G. ; Joffre R. ; Duponnois R. et Genin D.,. Mediterranean forests, land use and climate change : a social-ecological perspective. Regional Environmental Change,18 (3), pp.623-636. ff10.1007/s10113-016-0994-3ff. ffhal-01594954f
[15] Recensement Général de la Population et de l'Habitat (RGPH),. Résultats globaux. Secrétariat Technique Permanent du Comité Technique du RGPH, (2014) 26 p.
[16] - Moloumou P. ; Ninamou T. ; Cherif T. ; Dore N. et Traore O.,. Rapport de Recherche sur : Impacts Environnementaux des actions anthropiques illégales dans la forêt de Déré 2ème aire centrale de la Réserve de Biosphère des Monts Nimba, Préfecture de Lola, (2011).
[17] - Kouassi A.F. ; Koffi K.J. ; N'goran K.S.B. et Ipoui J.,. Potentiel de production fourragère d'une zone pâturée menacée de destruction : cas du cordon littoral Port-Bouët et Grand-Bassam. J. Appl. Biosci. 82 (2014) 7403–7410. http://dx.doi.org/10.4314/jab.v82i1.13
[18] - Konaré D. et Coulibaly M.,.Evaluation des Impacts de la Transhumance sur les Ressources Pastorales au sud du Mali dans la Commune Rurale de Dabia (Cercle de Kéniéba). Direction Nationale des Productions et des Industries Animales, Direction Nationale des Eaux et Forêts (2019) Doi:10.19044/esj.2019.v15n21,p202
[19] Dione A. ; Sarr1O. ; Ngom S. ; Diallo A. et guisse A.,. Perceptions pastorales des ligneux fourragers par les agropasteurs et les transhumants au centre du Sénégal Int. J. Biol. Chem. Sci. 14(3)(April 2020) 772-787. DOI: https://doi.org/10.4314/ijbcs.v14i3.11
[20] - Thierry J.**,.** Classification des Angiospermes du groupe des travaux de Mark CHASE AGP 3 de 2009 (2017), Jardin paysage 'Le jardin des jouets'**.**
[21] - Baggnian I. ; Patoui B. et Manoa H.,. Analyse de la vulnérabilité des ressources végétales li-gneuses : Cas du département de Guidan-Roumdji, Niger." IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science (IOSR-JAVS), 14(9) (2021) 29-42 p. DOI: 10.9790/2380-1409022942 www.iosrjournals.org.

Développement de la filière *Opuntia dillenii* autour des sites miniers à réhabiliter du littoral Sénégalais.

Malick MBENGUE[a], Jean Kader ZAGRE[a], Abdoulaye THIOYE[a], Abdoulaye TAMBA[a]

[a] *Laboratoire de Microbiologie Appliquée et de Génie Industriel, Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar, BP 5085 Dakar Fann*

Résumé : Le littoral sénégalais est une zone ou plusieurs projets d'exploitation minière sont en cours causant une modification profonde de la végétation dans et autour des zones d'exploitation, d'où le besoin de réhabiliter les sols appauvris après leur exploitation. En plus de la dimension écologique, le choix des espèces doit répondre à une nécessité de développement socio-économique. Cette étude a évalué le niveau d'adéquation écologique ainsi qu'économique d'*Opuntia **Dillenii***, une plante endémique de la famille des cactacées à servir de vecteur de développement économique des zones minières à réhabiliter, par la mise en place de filières agroalimentaires autour du fruit riche en jus et en pigments. Des expériences de caractérisation des fruits cueillis dans la zone, suivis par d'essais de formulation de produits alimentaires stables tels que des nectars, des colorants et des crèmes glacées ont été réalisés, suivis d'analyses physico chimiques, organoleptiques. Il en ressort qu'il est possible d'obtenir des produits de qualité et appréciable, cependant, la stabilité des couleurs des produits obtenus devrait être renforcée. Cette étude ouvre la voie à une optimisation des procédures de fabrication, afin de mieux valoriser ces ressources.
Mots clés : Réhabilitation, Opuntia, Caractérisation, formulation.

Abstract: The Senegalese coastline is an area where several mining projects are underway causing a profound modification of vegetation in and around the exploitation areas, hence the need to rehabilitate impoverished soils after their exploitation. In addition to the ecological dimension, the choice of species must respond to a need for socio-economic development. This study evaluates the level of ecological and economical adequacy of the use of ***Opuntia Dillenii,*** an endemic cacti species, as a vector for the economic development of mining areas to be rehabilitated, by setting up agri-food chains around the fruit rich in juices and pigments that can be used to manufacture stable food products of significant economic value such as nectars, food coloring and ice cream, were carried out, followed by physico-chemical , organoleptic analyses of the products and It appears that it is possible to obtain qualititative and appreciable products, however, the stability of the colors of the products obtained should be enhanced. This study paves the way for an optimization of manufacturing procedures, in order to better exploit these resources.
Keywords : Rehabilitation, Opuntia, Characterization, formulation.

1. Introduction

En Afrique en général, et au Sénégal en particulier, l'activité minière s'intensifie **[1]** . Tout le long du littoral Sénégalais , de nombreux projets d'exploitation sont lancés dans un contexte socio-économique constitué de populations jeunes sous formées s'activant majoritairement dans l'agriculture, mais dont les revenus ne permettent pas de supporter le coût de la vie, en raison de l'inflation et de la taille des ménages grandissantes **[2].** En raison du coût environnemental de cette exploitation minière, la règlementation en la matière fait de la réhabilitation des sites miniers exploités, une obligation **[3].** Réussir cette réhabilitation passe, en plus du volet écologique (revégétalisation) par l'amélioration des conditions financières des populations riveraines de ces sites. Cette démarche donnerait de l'intérêt à l'exploitation minière auprès de ces populations, car étant un levier du développement durable. Dans cette optique, l'évaluation du choix des plantes pour la revégétalisation permettrait de participer à cette réflexion. Cette étude axée autour du figuier de barbarie, a pour objectif de déterminer le niveau d'adéquation écologique, ainsi qu'économique du choix de ce cactus endémique **[4]**, comme plante de revégétalisation. En effet, déterminer la capacité à pouvoir monter une filière économique autour des fruits du figuier de barbarie par la mise en évidence de la faisabilité de leurs valorisations en jus, nectar, colorant et crème glacée de qualité, pourraient aider les décideurs à impulser une dynamique socioéconomique par la revégétalisation du couvert végétal original en partie avec le figuier de barbarie.

2. Matériel et méthodes

2.1. Evaluation de l'adéquation écologique

Des recherches bibliographiques portant sur la nature des sols des sites miniers à réhabiliter ont été réalisées. L'évaluation de la capacité d'**Opuntia *dillenii*** de remplir ce cahier de charge a été ensuite effectuée par des visites de terrain, afin d'observer le type de terrain sur lesquels le figuier de barbarie pousse.

2.2. Obtention de la matière première

Le matériel végétal a été cueilli a l'entrée de la ville de Saint Louis (Sénégal)et acheminé au laboratoire ou il a été prétraité par des opérations de triage, de lavage et désinfection.

2.3. Caractérisation de la matière première

La masse des différents fruits a été évaluée par pesée à l'aide d'une balance de précision TR- 204 de marque DENVER INSTRUMENTS COMPANY, alors que La taille et l'épaisseur des différents fruits ont été déterminées à l'aide d'un pied à coulisse universel de marque FACOM 816 avec une précision de 0,05 mm.

Cinq lots de 10 fruits chacun ont été considérés, et la moyenne et l'écart type ont été déterminés. La moyenne des valeurs obtenues pour chacun des lots constituera respectivement la moyenne des masses des fruits, la moyenne des tailles et la moyenne des épaisseurs des fruits.

La teneur en bétalaïnes a été évaluée en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible Thermo Scientific GENESYS 10S UV VIS à 535 nm.

Une analyse de variance ANOVA a été réalisée pour montrer si les différences entre les valeurs des paramètres recherchés sur les fruits pour chaque lot sont significatives.

2.4. Evaluation de la transformation en jus de Fruit et en Nectar

Apres réception et prétraitement, les fruits ont été ensuite épluchés manuellement par ouverture du côté de l'étoile et le cœur filamenteux extrait par pression simple. Un extracteur centrifuge à Jus de marque Weifeng de model WF-A3000 a été utilisé pour séparer les graines du jus qui sera alors conditionné directement où dilué pour obtenir le nectar.

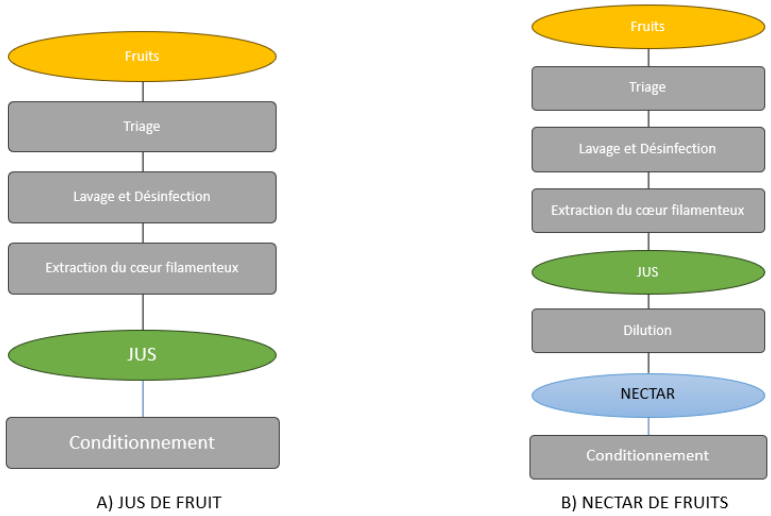


Figure 37:Diagramme de Production de Jus et de Nectar de Figues de barbarie.

2.5. Caractérisation des Jus obtenue.

Sur les jus produits, le pH et la conductivité ont été mesurés utilisant un multi-paramètre de marque Hanna Hl9813-5. Les mesures de turbidité ont été effectuées avec un turbidimètre Hanna LP 2000 ; L'identification et la quantification des sucres et acides organiques ont été déterminées par HPLC UPLC-1290 Infinity II (Agilent, Santa-Clara, USA) équipé de détecteurs réfractométrie et UV.

2.6. Formulation de Colorant

La figue de barbarie contient des quantités appréciables de pigments de la famille des bétalaïnes. Donc après l'étape de prétraitement, la production de colorant de bétalaïnes peut se faire, soit à partir du séchage , suivi de fragmentation et classification du fruit pour obtenir un colorant en Poudre (**Figure 2-A**), ou de la mise en solution du fruit fragmenté dans un solvant d'extraction (mélange hydroalcoolique) suivie d'une purification et d'une concentration pour obtenir un colorant liquide de poudre((**Figure 2-B**), ou à partir de la concentration de jus de fruits en colorant liquide de jus (**Figure 2-C)** .

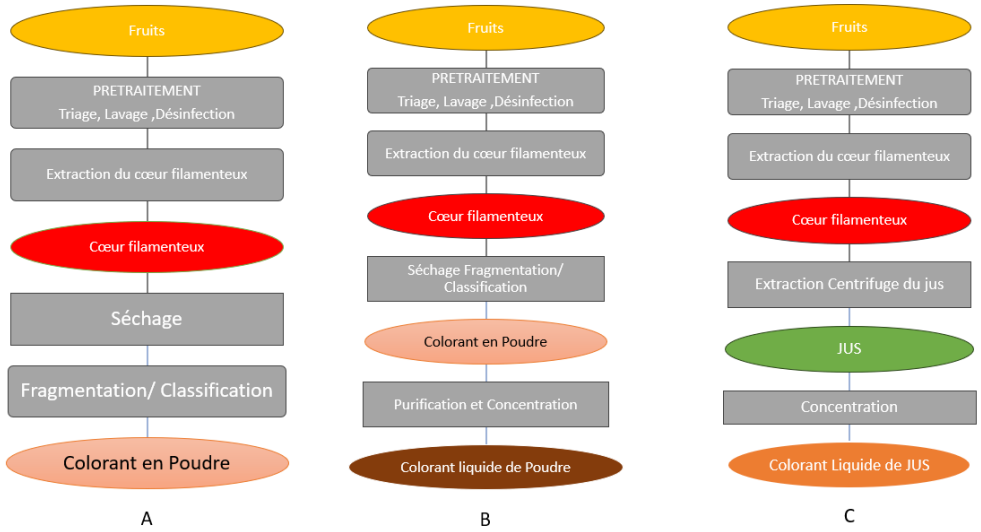


Figure 38:Diagramme de Production de trois Types de Colorants bétalaïnes de figues de Barbarie.

2.7. Production de Crème Glacée.

Pour le besoin de cette étude, 02 formules de crèmes glacées ont été produites pour évaluer l'efficacité de l'incorporation du colorant de figues dans une matrice alimentaire. Une formule standard $\mathbf{E_1}$ et une formule colorée à la figue de barbarie $\mathbf{E_2}$

La production des crèmes a été faite en mélangeant à chaud : le Lait, la matière grasse, le sucre, les additifs (colorants) et les œufs afin de stabiliser l'émulsion. Puis une pasteurisation a été réalisée pour réduire la flore végétative potentiellement présente dans le mix. Le barème utilisé était de 65°C pendant 15 minutes. Un refroidissement était alors nécessaire afin de préserver au maximum les éléments thermosensibles couplé à une étape de maturation, qui consiste à laisser reposer le mix pendant un temps donné (08 h). L'étape de congélation-foisonnement est une étape de mélange avec introduction d'air à l'intérieur de la matrice dans une sorbetière tout en retirant la chaleur du mix pour fixer le foisonnement.

2.8. Caractérisation de la crème Glacée

Après production des crèmes glacées, un panel de 10 personnes a été interrogé sur leur appréciation des crèmes produites par l'entremise d'une dégustation accompagnée d'un questionnaire évaluant quelques caractéristiques organoleptiques, telles que le goût, la couleur, le niveau de sucre ainsi que l'odeur.

3. Résultats et Discussion

3.1. Evaluation de l'adéquation écologique

Des visites de terrain ont permis d'observer différents types de sols sur lesquels les figuiers peuvent pousser, et un type de sol particulier est présenté ci-dessous à la ***Figure 39*** :



A) sols complexes B) Pousse sur sols Rocailleux

Figure 39 : Quelques Types de sol sur lesquels Opuntia dillenii peut pousser

L'observation de la nature du sol situé en dessous des buissons de cactus montre la présence de plusieurs couches de minéraux différentes (**Figure 3-A**), surtout de roches volcaniques (**Figure 3-B**), mais également la présence de déchets plastiques (**Figure 3-A**). Ces différentes caractéristiques du sol sont similaires à celles qui pourraient être observées sur un site après remblais **[5]** confirmant l'hypothèse que les figuiers de barbarie pourraient être utilisés pour un projet de revégétalisation des sites miniers. Cependant, la présence des épines et des glochides pourrait causer un problème technologique lors de l'opération en affectant la rapidité d'exécution.

3.2. Caractérisation de la matière première

Les analyses réalisées sur la matière végétale étudiée ont produit les résultats présentés au ***Tableau XXXV***

Tableau XXXV: Caractéristiques des fruits de figues de barbarie de l'étude.

		Lot 1	*Lot 2*	*Lot 3*	*Lot 4*	*Lot 5*	*Ensemble*
Masse	Moyenne (g)	46,36	50,85	44,13	37,44	49,33	45,62
	Ecart type (±)	9,78	9,59	11,31	5,66	10,07	4.71
	Pr > F			0,280			
Taille	Moyenne (cm)	7,50	6,94	7,30	6,80	7,50	7,21
	Ecart type(±)	0,28	0,57	0,31	0,16	0,25	0,31
	Pr > F			0,703			
Epaisseur	Moyenne (cm)	1,22	1,58	1,54	1,66	1,82	1,56
	Ecart type (±)	0,32	0,50	0,50	0,54	0,52	0,48
	Pr > F			0,232			
Concentration en bétalaïnes	Moyenne (mmol/L)	0,85	0,91	1,02	1.01	0,99	0,96
	Ecart type(±)	0,34	0,44	0,40	0,39	0,61	0,06
	Pr > F			0,426			

L'analyse des résultats obtenus montre qu'en moyenne, les fruits de cette étude avait une masse moyenne de 45,62 g pour une taille moyenne de 7,21 cm et une épaisseur moyenne de 1,56 cm. Selon Edoux et Dominguez en 1996, la teneur totale en pigments par rapport au fruit entier peut varier de manière très importante, allant de 0,5 mg/100g de fruit à 114 mg/100 g de fruit **[6].** La valeur de 0,96 $mmol.L^{-1}$ soit 53,42 mg par 100 g de figue se voit donc être une valeur plutôt moyenne. Les analyses ANOVA montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les masses, les dimensions physiques et entre les teneurs en bétalaïnes des figues étudiées. Ces résultats font ressortir que les fruits de cette étude sont de type standard, car de masse plus petite que des cultivars donnant des fruits plus massifs tel le cultivar Aissa d'*Opuntia ficus Indica* du Maroc avec ses 96g de masse **[7].**

3.3. Evaluation de la transformation en jus de Fruit et en Nectar

3.3.1. Production des Jus et Nectars

La réalisation du protocole de fabrication des jus et nectar a permis d'obtenir les images de la **Figure 40** :



A B C

Figure 40: Photo de la production de Jus et Nectars de Figues de Barbarie.

L'observation de ces images permet d'observer en (**Figure 4-A**) le fruit de figue découpé laissant voir le cœur filamenteux, qui lorsqu'extrait par pression simple est visible sur la (**Figure 4-B**), Puis, après passage à l'extracteur de jus centrifuge, permet de séparer les graines et le jus qui sera conditionné dans un récipient stérile (**Figure 4-B**), avant d'être dilué a l'eau suivant la valeur du degré Brix initial pour donner un nectar.

3.3.2. Caractérisation des Jus Produit

Les expériences de caractérisation physicochimique et biochimique du jus obtenu a donné les résultats présentés au ***Tableau XXXVI***.

Tableau XXXVI: Caractéristiques Physico-chimiques des Jus de Figues de Barbarie obtenus.

PARAMETRES	UNITÉS	RÉSULTATS
pH		3,1 (0,02)
Conductivité	$mS.cm^{-1}$	4,0 (0,04)
Turbidité	FTU	1124 (58)
Acidité	$eq.kg^{-1}$	0,24 (0,002)
Brix	$g.kg^{-1}$ MF	101 (0,47)
Matière sèche totale		83 (0,49)
Glucose		34 (1,1)
Fructose		34 (0,33)
Acide citrique		20 (0,12)
Acide ascorbique		1,73 (0,01)
Protéines		34 (<0,001)
Bétalaïnes		0,95 (0,01)
Cendre	$g.kg^{-1}$ MS	34
Calcium (Ca)		2,04
Phosphore (P)		0,55
Magnésium (Mg)		4,2
Zinc (Zn)		0,01
Potassium (K)		5,1
Sodium (Na)		4,2
Fer (Fe)	$mg.kg^{-1}$ MS	38
Cuivre (Cu)		4,3
Manganèse (Mn)		60

Les jus de figue de barbarie analysés présentent des valeur de pH de 3,1 similaire à celles obtenues par Castellar et al., 2003 et correspond au pH d'*Opuntia stricta* **[8]**. Quant aux sucres, les résultats permettent d'observer la présence majoritaire de sucres simples représentant en général plus de 70% de la matière sèche (68 g.kg-1), mais elle est relativement faible par rapport à celles rencontrées dans la littérature notamment celle de 73,3 g.kg-1 pour la variété d'*Opuntia ficus indica* de l'Egypte relevée par Hassan, El-Razek, et Hassan en 2011 **[9]**. Les acides organiques les plus répertoriés sont l'acide ascorbique, mais surtout l'acide citrique. les teneurs moyennes en acide ascorbique élevées 1,7 $g.kg^{-1}$ sont 8 fois plus élevées que celles de la pulpe de figue du cultivar *Opuntia ficus indica* (0,22 $g.kg^{-1}$**) [10].** Les jus présentent une coloration rouge intense due à leur concentration élevée en bétalaïnes en moyenne 1 $g.kg^{-1}$qui comparée au Pitahaya (*Hylocereus sp*.) dont la concentration en bétalaïnes est comprise entre 0,32 et 0,41 $g.kg^{-1}$ d'extrait de pulpe **[11].**

3.4. Evaluation de la transformation en Colorant

Les opérations de formulations de colorants ont permis d'obtenir les colorants présentés en ***Figure 41*** :

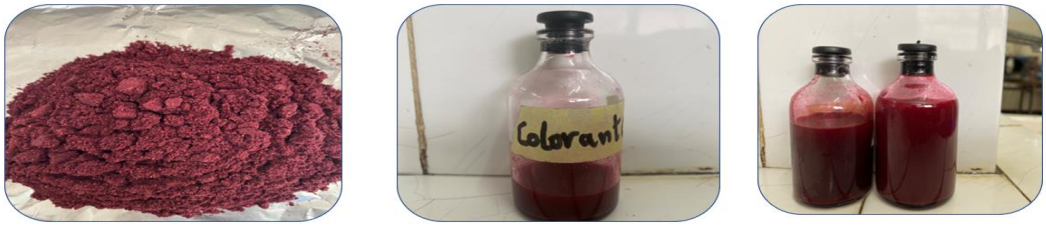


Figure 41: Colorants formulés à partir des figues de barbaries.

La **Figure 5-A** présente la photo du colorant en poudre obtenu qui a une granulométrie très fine, très proche de celle de la farine de maïs commerciale. En effet, l'analyse granulométrique de la poudre obtenue a révèlé une valeur du paramètre D75 de 211,12 microns comparables à celle de 290 obtenue par Abecassis et al., 2014 pour la farine de blé tendre **[12]**. Cette finesse de la poudre facilitera son incorporation dans des potentielles futures matrices alimentaires. La **Figure 5-B** présente le colorant liquide obtenue après extraction et la concentration des bétalaïnes contenues dans la poudre de figues de barbarie par une solution hydro-éthanolique et concentrée jusqu'au maximum relatif de 0,56 g de bétalaïnes par litre de colorant. La **Figure 5-C** quant à elle dévoile le colorant liquide de jus obtenu par concentration du jus de figues. Selon la nature de l'opération de formulation, il est possible de distinguer des types de matrices plus ou moins optimum pour chaque type de colorants. En exemple, du fait de l'utilisation de l'éthanol pour l'extraction des bétalaïnes, le colorant liquide serait un mauvais candidat pour la coloration d'une matrice destinée à l'alimentation Halal. Tout comme le colorant en poudre serait un moins bon choix pour colorer une matrice plus ou moins solide (pâteuse) que le colorant liquide de poudre, car il faudrait en utiliser une plus grande quantité.

3.5. Evaluation de l'incorporation du colorant liquide de poudre dans une matrice de crème Glacée

3.5.1. Formulation et incorporation

Les deux formules de crème glacée produites sont présentes à la ***Figure 42***:



Figure A: Crème glacée formule E_1 **Figure B:** Crème glacée formule E_2

Figure 42: Les formules de Crémés Glacées produites.

L'observation des crèmes produites a permis de remarquer de grandes similitudes sur le plan visuel. Seule la différence de couleur permettait de les différencier.

3.5.2. Test organoleptiques

L'interrogation du panel après dégustation a permis d'obtenir les avis sur les propriétés organoleptiques résumées sur la ***Figure 43*** :



Figure 43: Résultats des test organoleptiques des formules de Crèmes Glacées produites.

Les résultats ci-dessus permettent d'observer que les participants à la dégustation ont donné des notes plus faibles à la formule $\mathbf{E_2}$ pour le paramètre odeur que la formule $\mathbf{E_1}$, et des notes plus élevées pour les paramètres **Goût, couleur** et légèrement pour le côté **sucré.** Ces avis permettent de faire le constat que l'incorporation du colorant donne une coloration et un goût appréciable, tout en ne masquant pas le caractère sucré, cependant il parfume de façon inhabituelle la matrice. Ces tests permettent alors de confirmer la potentielle capacité du colorant d'être utilisé par des industriels de l'agroalimentaire.

4. Conclusion

Les conséquences environnementales de l'activité minière obligent la réhabilitation des sites miniers. Une grande part de cette réhabilitation passe la revégétalisation des sols exploités. Le choix des espèces doit pouvoir être fait de manière à créer, en plus de la dimension écologique, d'autres impacts notamment socio-économiques. L'objectif de cette étude était d'évaluer l'adéquation écologique et économique d'Opuntia ***dillenii*** afin d'impacter un développement socioéconomique pour les populations riveraines, par la mise en place d'une filière de la figue de barbarie. Apres confirmation de l'adéquation écologique, la mise en place de Process d'extraction de jus et de nectar, ainsi que des process de formulation de colorant qui ont été incorporés de manière satisfaisante dans des matrices de crème glacée ont été réalisés. Les produits obtenus ont été trouvés satisfaisants par un panel restreint de testeurs. Cette étude prouve donc la faisabilité de la production de consommables alimentaires de qualité à partir des figues de barbarie. Il apparait donc qu'une filière du figuier de barbarie peut être créer et donc potentiellement permettre d'améliorer les conditions socioéconomiques autour des zones minières a revégétaliser.

Références Bibliographique :

[1] T. C. BDO et P. S. S. G&G, « Rapport ITIE 2020 », Comité National de l'Initiative pour la Transparence dans les Industries Extractives (CN-ITIE), Dakar – Sénégal, Rapport de gestion sectorielle 1, déc. 2021. Consulté le: 17 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://itie.sn/wp-content/uploads/2021/12/Rapport-ITIE-2020-Senegal-vf.pdf

[2] ROAF, *Rapport sur l'emploi en Afrique (Re-Afrique): Relever le défi de l'emploi des jeunes*, 1re éd., vol. 1, 1 vol. Genève: Bureau international du Travail, 2020. Consulté le: 6 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ilo.org/wcmsp5/groups/public/---africa/---ro-abidjan/documents/publication/wcms_761156.pdf

[3] *Code Minier du Sénégal*, vol. 1. Novembre_2016.pd.

[4] A. CHEVALIER, « Plantes crassulascentes de l'Ouest africain (Opuntias et Euphorbes) », *Rev. Int. Bot. Appliquée Agric. Trop.*, vol. 28, no 309, Art. no 309, 1948, doi: 10.3406/jatba.1948.6698.

[5] ELAW, « Guide pour l'évaluation des projets EIE du domaine minier », Environmental Law Alliance Worldwide (ELAW), Eugene, juill. 2010. [En ligne]. Disponible sur: https://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/Full%20French%20Guidebook.pdf

[6] A. Dominguez-Lopez, « Le figuier de Barbarie : une source industrielle de bétalaïnes ? », *Fruits*, vol. 51, no 1, Art. no 1, 1996.

[7] P. INGLESE *et al.*, *Ecologie, culture et utilisations du figuier de barbarie*, 1re éd., vol. 1, 1 vol. Rome, Italie: FAO : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, 2018.

[8] R. Castellar, J. M. Obón, M. Alacid, et J. A. Fernández-López, « Color Properties and Stability of Betacyanins from *Opuntia* Fruits », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, nº 9, Art. nº 9, avr. 2003, doi: 10.1021/jf021045h.
[9] F. H. El-Razek et A. A. Hassan, « Nutritional value and hypoglycemic effect of prickly cactus pear (Opuntia ficus-indica) fruit juice in alloxan-induced diabetic rats », *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, p. 356-377, oct. 2011.
[10] W. SAWAYA, H. KHATCHADOURIAN, W. SAFI, et H. AL-MUHAMMAD, « Chemical characterization of prickly pear pulp, Opuntia ficus-indica, and the manufacturing of prickly pear jam », *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 18, p. 183-193, juin 2007, doi: 10.1111/j.1365-2621.1983.tb00259.x.
[11] F. Vaillant, A. Pérez, I. Davila, M. Dornier, et R. Reynes, « Colorant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (Hylocereus sp.) », *Fruits*, vol. 60, p. 3-12, mai 2005, doi: 10.1051/fruits:2005007.
[12] Boujnah M.' *et al.*, « Mise au point de tests directs de laboratoire pour l'évaluation de la valeur boulangère des farines de blé dur », *AL AWAMIA*, vol. 3, nº 111, p. 57-68, 2004.

Teneurs en acide cyanhydrique et valeur nutritionnelle des œufs de poules "ISA BROWN" nourries avec de l'aliment contenant de la farine d'épluchures de manioc



KOUAME Adam Camille*, KOUADIO Kouakou Eugène, KREMAN Kouabena, KOUADJA Gouagoua Severin, BAMBA Kalo Laciné

Station de Recherche sur les Productions d'élevage, Centre National de Recherche Agronomique, Direction régionale de Bouaké, 01 BP 633 Bouaké 01, Bouaké _ République de Côte d'Ivoire

***Correspondance :** camille.kouame@cnra.ci ; kadamcamille@gmail.com; contact: +22507 07 76 51 39, +225 01 40 05 18 17

Contexte et objectifs

La haute valeur nutritionnelle des œufs de volaille comme produit alimentaire est bien connue (**Nys et Sauveur, 2004**). Sa part comestible représente 91 % de l'œuf entier. Elle contient pour 100 g d'aliment comestible (œuf entier sans coquille) 8,8 à 11,9 g de lipides très digestibles, 11,8 à 13,3 g de protéines de hautes valeurs biologiques, 0,3 à 0,8 g de glucides extrêmement pauvres en sucres simples, des vitamines, des minéraux et des oligo-éléments essentiels (**Nys et al., 2018**). C'est aussi un produit de calories modérées avec environ 140 kcal/100 g (**Bouvarel et al., 2018**). Sur le plan nutritionnel, l'œuf et plus particulièrement l'œuf de poule se caractérise par le maintien de ses constituants majeurs (lipides, protéiques, macro-minéraux) avec une variation n'excédant pas 12 % d'un œuf à l'autre (**Nys et al., 2018**). Il présente par contre, une variabilité importante en ce qui concerne les teneurs en acides gras saturés et insaturés. Cette variabilité offre de nombreuses possibilités d'enrichissement de l'œuf en acide gras oméga 3 et 6 grâce à des apports sous forme de supplémentation, d'incorporation de matière nouvelle ou encore de substitution de matière première dans l'alimentation de la poule pondeuse (**Bouvarel et al., 2018**). Outre l'amélioration de la composition nutritive des œufs de poule, les modifications apportées dans la formulation de l'aliment pour volaille visent surtout la réduction du coût de production de l'aliment tout en couvrant l'ensemble des besoins nutritionnels des poules. C'est le cas de l'utilisation du manioc chez la volaille (**Kreman et al., 2012**). Dans ce contexte, ce travail s'est proposé de mettre en évidence la composition nutritionnelle des œufs de poules souche "ISA BROWN" nourries avec un aliment contenant de la farine d'épluchures de manioc. De façon spécifique, il s'est agit d'évaluer les effets de l'incorporation de la farine d'épluchure de manioc à des taux croissants sur la valeur nutritionnelle des œufs de poules et par la suite, rechercher la présence d'acide cyanhydrique dans ces œufs qui proviendrait de ces épluchures.

Matériel et méthodes

Des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur 120 œufs issus de poules "ISA BROWN". Ces poules ont été nourries avec des aliments contenant de la farine d'épluchure de manioc à des taux croissants de 0, 10 ; 20 et 30 %. Les œufs ainsi collectés le même jour, ont été répartis en 4 groupes à raison de 30 œufs/groupe selon des traitements alimentaires A0 ; A10 ; A20 et A30 correspondant aux aliments contenant respectivement 0, 10 ; 20 et 30 % de farine d'épluchures de manioc. Les compositions de ces aliments iso-protéiques et iso-énergétiques sont indiquées dans le **tableau 1.** Les compositions proximales des différents échantillons d'œufs ont été déterminées à l'aide des méthodes standard de l'*Association of Official Analytical Chemists* (**AOAC., 1990**). Les cendres (par incinération à 650 °c), les lipides (par extraction au soxhlet avec de l'éther), les fibres totales (méthode de prosky), les protéines (méthode de kjeldahl), les sucres totaux (méthode au phénol-sulfurique), les glucides totaux (par différence selon la procédure FAO/OMS), le calcul de l'énergie calorique (par la formule Atwater et Rosa) et l'acide cyanhydrique (méthode alcaline de titration) ont été déterminés. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire Central d'Analyse de l'Université NANGUI ABROGOUA .

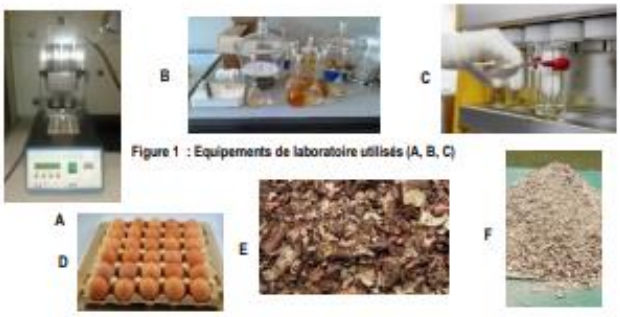


Figure 1 : Equipements de laboratoire utilisés (A, B, C)

Figure 2 : Matériel biologique (D: œuf de poule; E: épluchure de manioc; F: Farine d'épluchure de manioc)

Tableau 1 : Composition physicochimique calculée des aliments utilisés

Paramètres physico chimiques	Aliments (Traitements)			
	A0	A10	A20	A30
Energie Métabolisable (kcal/kg MS).	2728,60	2684,56	2675,30	2704,70
Protéines brutes (%)	17,30	17,32	17,46	17,32
Lysine (%)	0,97	0,99	0,99	1,00
Méthionine (%)	0,42	0,42	0,41	0,41
Calcium (%)	4,12	4,08	4,09	4,08
Phosphore (%)	0,45	0,47	0,48	0,49
Acide cyanhydrique (mg/Kg)	00	17	33	50

- Les quatre formules alimentaires, respectent les besoins nutritionnels des poules prêtes à pondre. Les compositions nutritionnelles ont été calculées à partir de celles des matières premières (**Tableau 1**).

Résultats

Tableau 2 : Effet des différents taux d'incorporation de farine d'épluchure de manioc sur la composition physico-chimique des œufs

Paramètres physico-chimiques des œufs de poules	Aliments (Traitements)				Sign.*
	A0	A10	A20	A30	
pH	7,8 ±0,01^a	7,6 ±0,01^c	7,7 ±0,03^b	7,8 ±0,02^a	***
Matière sèche	24,5 ± 0,1^c	24,1 ±0,3^c	23,4 ±0,1^b	24,0 ±0,2^a	**
Activité de l'eau (Aw)	0,96 ±0,0^a	0,96 ±0,0^a	0,96 ±0,0^a	0,96 ±0,0^a	NS
Cendre (%)	0,89 ± 0,03^a	0,86 ± 0,02^a	0,83 ±0,17^a	0,85 ± 0,1^a	**
Lipides (%)	8,4 ±0,05^a	7,9 ± 0,06^b	7,7 ±0,06^c	8,1 ±0,06^d	***
Fibres totales (%)	0,04 ± 0,05^a	0,03 ± 0,0^a	0,03 ±0,01^a	0,04 ± 0,0^a	NS
Protéines (%)	12,4 ±0,05^a	12,8 ± 0,2^b	11,87 ± 0,1^c	12,8 ±0,2^b	***
Sucres totaux (mg/g)	5,8 ± 0,05^a	7,1 ± 0,02^b	7,0 ± 0,02^c	6,0 ± 0,02^d	***
Glucides totaux (%)	2,8 ±0,1^a	2,5 ± 0,2^b	2,3 ± 0,06^c	2,2 ±0,03^c	***
Energies (Kcal)	137 ± 0,1^a	132,5 ± 1,1^b	129 ± 0,7^c	133,4 ± 1,0^d	***
Acides cyanhydriques (mg/kg)	**0,01 ± 0,0^a**	**0,01 ± 0,0^a**	**0,01 ± 0,0^a**	**0,01 ± 0,0^a**	**NS**

(-) Les moyennes avec la même exposant sur la même ligne ne sont pas différentes (P > 0,05). (*) Les différences par paires (contrôle A0 comparé aux autres traitements: A10, A20, A30) sont significativement différentes au niveau P < 0,05 en utilisant le test T de Dunnett. Les tests T de Dunnett traitent un groupe en tant que contrôle et comparent tous les autres groupes à celui-ci. NS : P> 0,05 (non significative); ** : P< 0,05 ; *** : P < 0,001.*

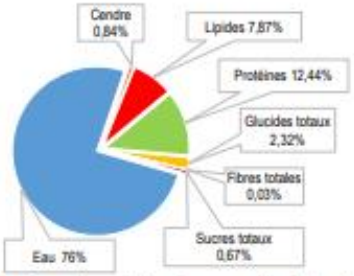


Figure 3 : Composition nutritionnelle moyenne d'œufs de poules nourries avec l'aliment contenant de la farine d'épluchure de manioc

- Les œufs frais ont des taux de pH compris entre 7,6 et 7,8, de cendres entre 0,83 et 0,89 %, de matières grasses entre 7,7 et 8,4 %, de fibres entre 0,03 et 0,04 %, de protéines entre 11,9 et 12,8 %, de sucres totaux entre 5,9 et 7,1 mg/g, une activité de l'eau toute égal à 0,96 et une teneur en acide cyanhydrique toute inférieure à 0,1 mg/kg, pour un total de matière sèche compris entre 23,4 et 24,5 %. L'énergie calorie produite était comprise entre 129 et 137 Kcal. Quant à la teneur en glucide totaux, elle a été comprise entre 2,2 et 2,8 % (**Tableau 2**). De ces résultats, des différences significatives (P < 0,05) ont été observées, d'abord entre les œufs témoins (A0) et les œufs tests (A10, A20, A20, A30) et ensuite, entre les œufs tests pour les mêmes paramètres étudiés. Les analyses physicochimiques montrent des teneurs moyennes (**Figure 3**) en nutriments très proches de celles reconnues généralement aux œufs de poules et ce, quel que soit le niveau d'incorporation de farine.

Conclusion et perspectives

L'incorporation de la farine d'épluchure de manioc comme source d'énergie peut être valablement recommandée en alimentation de volaille sans risquer de déséquilibrer la valeur nutritionnelle des œufs produits. Ces œufs sont tous des aliments hautement périssables (hors de leur coquille) compte tenu de leurs fortes teneurs en eau (Aw = 0,96), ils demeurent aussi exempts de composés cyanogéniques.



Références bibliographiques

- Nys, Y.et Sauveur, B. Valeur nutritionnelle des œufs. INRA Prod. Anim. 2004, 17, 385–393.
- Nys Yves, Jondreville Catherine, Chemaly Marianne et al., 2018. Qualités des œufs de consommation. (Chapitre 9), Tec & Doc Lavoisier, Paris, France (2018), pp. 315-338
- Bouvarel I, Nys Y, Panheleux M. et al. 2010. Comment l'alimentation des poules influence la qualité des œufs? In: Nys Y. Numéro Spécial, Qualité de l'œuf. Inra Prod Anim. 23:167-82
- Kreman K, Kana JR, Defang FH et al., A, 2012. Effet de la substitution du maïs par le manioc dans l'aliment SUR les performances de croissance et les caractéristiques de la carcasse de poule locale du Cameroun. Bulletin of Animal Health and Production in Africa 60: 303-311
- AOAC., 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th ed.; Association of Official Analytical Chemists (AOAC): Arlington, VA, USA, 2000

ETUDE DE LA BOISSON NON ALCOOLISÉE À BASE DE MIL « ZOOMKOOM » EN CÔTE D'IVOIRE : TYPOLOGIE DES PRODUCTEURS ET DES CONSOMMATEURS

AHIMAN Epse EHOUE Alice 1*, SORO Doudjo 1 , ASSIDJO Emmanuel 1

1 UMRI 58, Laboratoire des Procédés Industriel Et De Synthèse De L'Environnement (LAPISEN)

Ecole Doctorale Polytechnique, Institut National Polytechnique Félix Houphouët de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

***Auteur correspondant ; Email : aliceahiman@yahoo.fr**

Introduction

Le mil, très utilisé en alimentation humaine surtout en Afrique (Bekoye, 2012) intervient aussi bien dans la confection des mets (Zita et al., 2017) que dans celle des boissons alcoolisées (Solange et al. 2017) ou non tel que le zoomkoom.

Cependant, il n'existe aucune donnée scientifique en Côte d'Ivoire sur les acteurs de la production et la consommation du zoomkoom (Massieke et al. 2018).

L'objectif donc de ce travail est de faire leur typologie.

Méthodologie

Nous avons enquêté trente-quatre (34) productrices et cent dix-huit (118) consommateurs dans les quatorze (14) districts de la Côte d'Ivoire.

Résultats

De cette étude, il en ressort qu'en Côte d'Ivoire, les producteurs du zoomkoom sont à 60% des femmes Burkinabés et Ivoiriennes du Nord, de plus de trente (30) ans (74%).

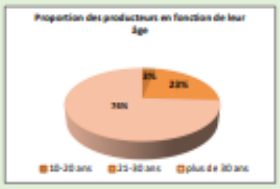


Figure 1 : Age des producteurs

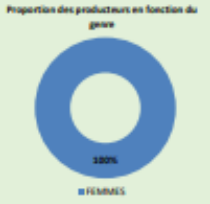


Figure 2 :Genre des producteurs



Figure 3 : Origine des productrices

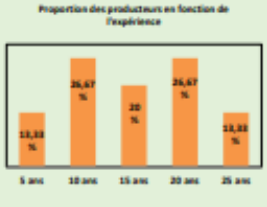


Figure 4 : Ancienneté des productrices

Elles sont à 86% déscolarisées mais font de la production du zoomkoom un métier à part entière. 67% des productrices transforment quotidiennement 1 à 5kg de mil et 87% d'entre elles ont une expérience d'au moins dix ans.



Figure 5 : Niveau d'étude des productrices

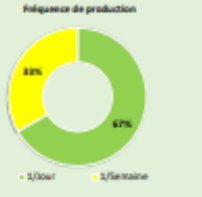


Figure 6 : Fréquence de production du jus

Quant aux consommateurs, ce sont à 68% des hommes originaires du Nord de la Côte d'Ivoire et de la Sous-région.

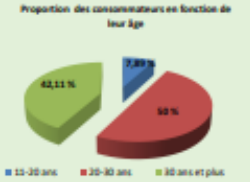


Figure 7 : Age des consommateurs

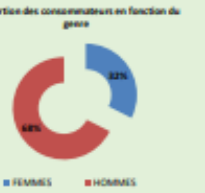


Figure 8 : Genre des consommateurs

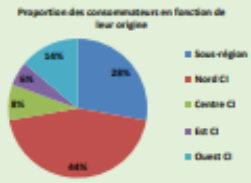


Figure 9 : Origine des consommateurs



Figure 10 : Niveau d'étude des consommateurs

Ils sont âgés de plus de vingt ans à 92%, et boivent environ 50cl de zoomkoom quotidiennement (27%). Les amateurs de zoomkoom sont de divers corps de métiers et consomment cette boisson pour des raisons culturelles et pour le goût.



Figure 11 : Fréquence de consommation



Figure 12 : Quantité habituellement consommée



Figure 13 : Motivation de consommation



Figure 14 : Apport du jus aux consommateurs

Conclusion

Cette enquête sociologique nous a permis de connaître La typologie des producteurs du zoomkoom et des personnes habituées à sa consommation.

GT 4 (ReCMOA): Modelisation en Chimie, Chimie Théorique Ouest-Africain

Étude par modélisation du traitement physicochimique et biologique des eaux usées industrielles

KOUAME Konan Lopez[1], ASSIDJO Emmanuel[2], ARIBAN Koné[3], KOUAKOU Victorien[4] KONE Horo[5]

[1,4,5] Université Alassane Ouattara de Bouaké, Département des Sciences et Techniques (ST), Côte d'Ivoire ;
[2] Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ;
[3]Ecole Supérieure d'Industrie (ESI) de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire)
Auteur correspondant: *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 intégrés 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 milieux anaérobie et aérobie, une simulation multiphysique est nécessaire. C'est dans ce contexte que nous avons effectué cette étude intitulé : « 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		Anarérobic Tank		Clarifier	SBR1		SBR2		Remark
Date	PH	Flow (m^3/d)	COD(mg/L)	PH	COD(mg/L)	PH	COD(mg/L)	PH	SV_{30}%	COD(mg/L)	COD(mg/L)	SV_{30}%	COD(mg/L)	SV_{30}%	
SPEC															
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 sedimentation 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 particulaires [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 anaérobie 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_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	Cinétiques ρ_j [$ML^{-3}T^{-1}$]
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				$\frac{-1-Y_H}{2{,}26Y_H}$	$-iX_B$			$\mu_H \frac{S_S}{S_S+K_S} \frac{S_{NO}}{S_{NO}+K_{NO}} \eta_g X_{B,H}$
Croissance des 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 des autotrophes				$(1-f_p)$		-1	f_p					$iX_B - f_p iX_P$	$b_A X_{B,A}$
Ammonification											-1		$k_a S_{ND} X_{B,H}$
Hydrolyse de la MOP		1		-1						1			$k_H \frac{\frac{X_S}{X_{B,H}}}{K_X+\frac{X_S}{X_{B,H}}} X_{B,H}$
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.

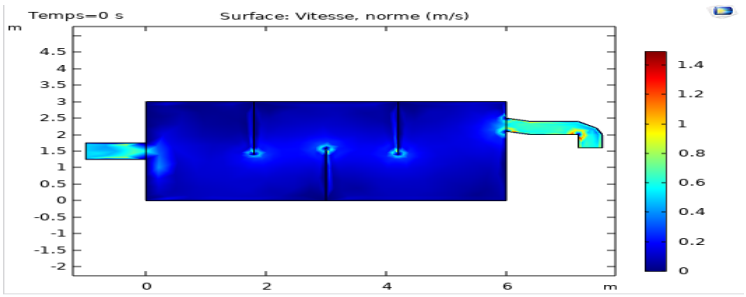


Figure 44: Variation de vitesse dans le bassin

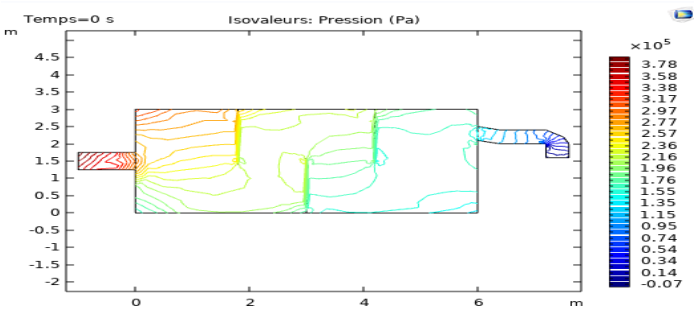


Figure 2: variation de pression

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 chaine de traitement.

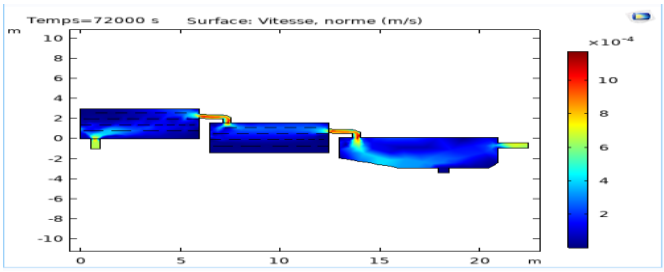


Figure 345: Variation de vitesse le long de la chaine de traitement

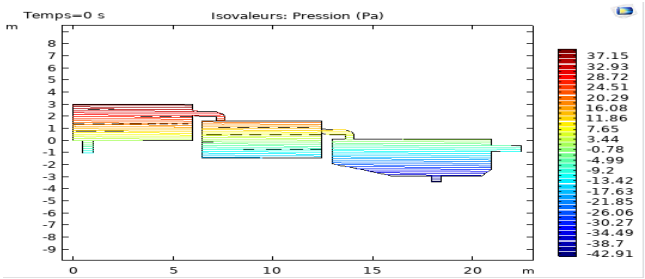


Figure 4: Variation de pression

L'analyse de la figure 3 montre que l'écoulement de l'effluent se fait à vitesse constante ($6*10^{-4}$ m/s) le long de la chaine de traitement. Par ailleurs, il y a une baisse de la pression le long de la chaine 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.

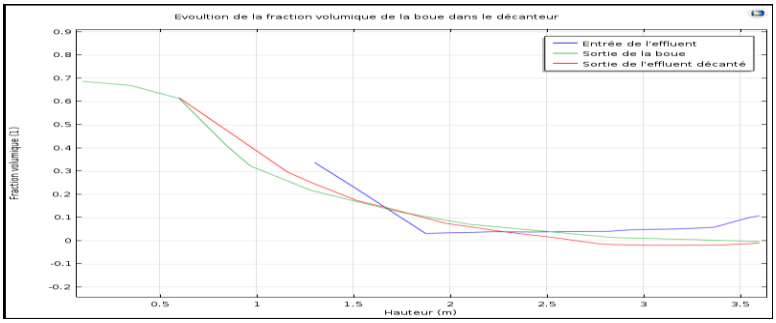


Figure 13: Evolution de la fraction de boue dans le décanteur

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 connaitre 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.

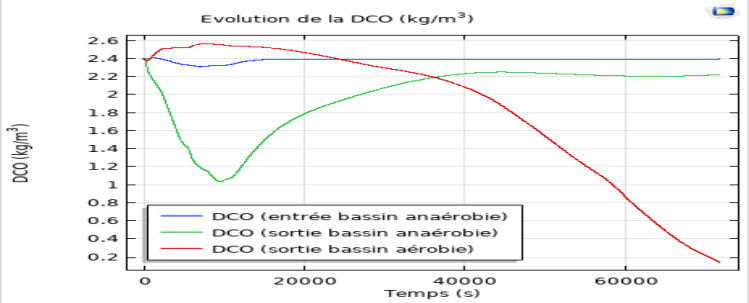


Figure 14: Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée = 2,4 kg/m³)

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^3. A la sortie du réacteur anaérobie, l'effluent a une DCO de 2,2 kg/m^3. 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 a 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^3 pour la DCO d'entrée du réacteur aérobie. Après la digestion aérobie, la DCO de l'effluent diminue jusqu'à 0,18 kg/m^3. Ainsi, après son parcourt dans toute la chaine de traitement biologique, l'effluent dont la DCO à l'entrée du système est 2,4 kg/m^3 sort avec une DCO de 0,18 kg/m^3. Le rendement du modèle relativement à la demande chimique en oxygène (DCO) est donné par la relation suivante: $\tau = \frac{DCO_{extraite}}{DCO_{entrée}} = \frac{2,4-0,18}{2,4} = 92,5\%$.

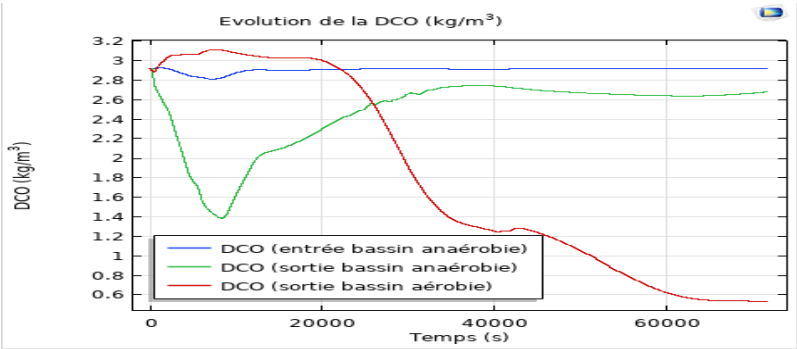


Figure 15: Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée = 2,9 kg/m³)

Pour cette simulation (figure 15), la DCO d'entrée est 2,9 kg/m^3 et la DCO de l'effluent sortant est 0,5 kg/m^3. D'où un rendement de $\tau = \frac{2,9-0,5}{2.9} = 82,76\ \%$.

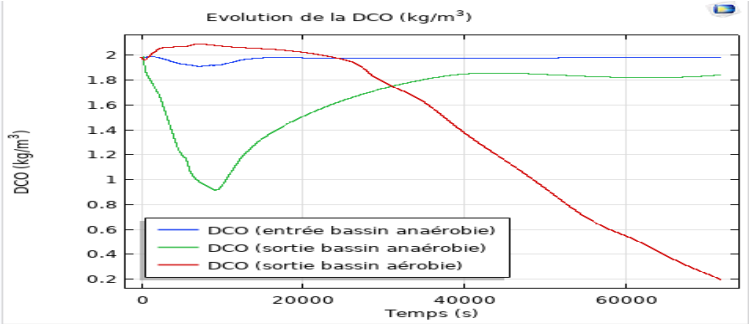


Figure 16: Evolution de la DCO au cours du traitement (DCO entrée = 2 kg/m³)

Pour cette simulation (figure 16), la DCO d'entrée est 2 kg/m^3 et la DCO de l'effluent sortant est 0,2 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 (kg/m^3) d'entrée	DCO (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:

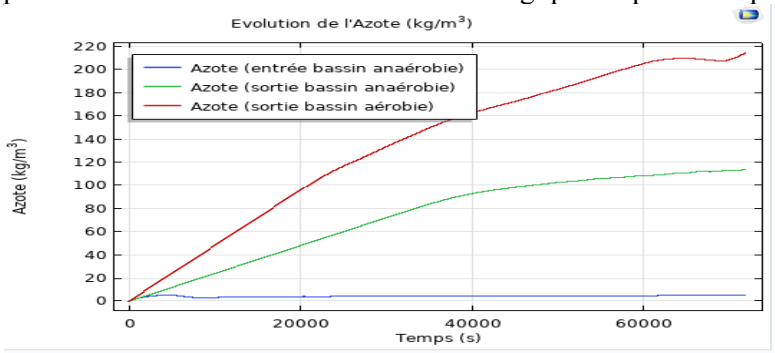


Figure 17: Evolution de la quantité d'azote au cours du traitement

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^3 de diazote N_2 dégagé. Après son parcourt dans toute la chaine de traitement, l'effluent traitée sort du bassin aérobie avec une teneur en azote gazeux de 220 kg/m^3.
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 τ :

le rendement du modèle et α : 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 (α_i)
2000	230	88,5%
1985	185	90,68 %
2920	240	91,78 %

Le rendement réel obtenue 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 γ du modèle établit. $\gamma = \frac{\tau_G}{\alpha} = \frac{88{,}42\%}{90{,}32\%}$

Soit $\gamma = 97{,}90\%$. Le modèle ainsi établit 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 τ =97,5% et celui du terrain $\alpha = 98{,}33\%$, le coefficient de performance γ 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 γ_G du modèle.**

Le coefficient de performance global du modèle γ_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'entré 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 (NO_3) peut être représentée par la réaction suivante:
Matière organique + bactéries → Nouvelles Bactéries + N_2 + H_2O + CO_2
Cette réaction est dite « de dénitrification » car elle se traduit par la réduction des nitrates en azote moléculaire (N2), 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 milieux 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 consistée 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. Heddam. 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).

Évaluation théorique des propriétés anticorrosives de quelques molécules à effet antidepression dans la corrosion des métaux en milieu acide par la théorie fonctionnelle de densité

TIGORI Mougo André[1*], KOUAKOU Victorien[2], YEO Mamadou[3], KOUYATE Amadou[1,] NIAMIEN Paulin Marius[3]

[1]*UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2]*Université Alassane Ouattara, 01BP V 18 Bouaké, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[*]*Courriel de l'auteur correspondant : tigori20@yahoo.fr*

Résumé

Les dommages causés par la corrosion engendrent non seulement des coûts élevés, mais ils constituent également un risque public, d'où la nécessité de développer de nouveaux inhibiteurs de corrosion. Ainsi, ce travail se propose d'étudier les propriétés inhibitrices de quatre composés ayant un effet antidépresseur en milieu acide dans la corrosion du fer, de l'aluminium et du cuivre. Ces composés sont la clomipramine, l'imipramine, l'amoxapine et l'iproniazide. Les propriétés d'inhibitrices de ces composés ont été évaluées par la théorie fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP dans la base 6-31G(d,p). Il a été prouvé que ces composés ont une forte capacité de don et d'acceptation d'électrons dû à leurs substituants. Cette bonne capacité va favoriser la formation de liaisons covalentes à la surface du métal, qui pourrait créer un film protecteur pour réduire la corrosion. Les valeurs faibles du gap d'énergie obtenues indiquent que ces molécules sont très réactives. La prédiction des sites de réactivité a été effectuée par les fonctions de Fukui et le descripteur dual. Les centres d'attaques nucléophiles sont en général des atomes d'azote alors que les centres d'attaques électrophiles sont uniquement des atomes de carbone .Les mesures gravimétriques et électrochimiques seront envisagées.

Mots clés : Corrosion ; Inhibiteur, Théorie fonctionnelle de densité, Réactives.

Theoretical evaluation of anticorrosive properties of some molecules with antidepressant effect on metals corrosion in acid medium by density functional theory

Abstract

Corrosion damage is not only costly, it is also a public risk. Hence the need to develop new corrosion inhibitors. Thus, this work proposes to study the inhibition properties of four compounds having an antidepressant effect in acid medium in iron, aluminum and copper corrosion. These compounds are clomipramine, imipramine, amoxapine and iproniazide. The inhibition properties of these compounds were evaluated by density functional theory at B3LYP level in 6-31G(d,p) basis set. It was shown that these compounds have a strong electron donating and accepting capacity due to their substituents. This good ability will promote the formation of covalent bonds on metal surface, which could create a protective film to reduce corrosion. The low energy gap values obtained indicate that these molecules are very reactive. Reactivity sites prediction were performed by Fukui functions and dual descriptor. Nucleophilic attack centers are generally nitrogen atoms while electrophilic attack centers are only carbon atoms. Gravimetric and electrochemical measurements will be considered.

Keywords : Corrosion , Inhibitor, density functional theory , reactive

1. Introduction

Le phénomène de la corrosion a un impact négatif sur l'industrie. Plusieurs méthodes ont été décrites pour réduire ce phénomène. L'une des méthodes la plus efficace et la plus économique est l'utilisation d'inhibiteurs. En effet un bon inhibiteur diminue de manière significative la vitesse de corrosion du matériau lorsqu'il est ajouté en très faible concentration dans le milieu corrosif [1]. Les inhibiteurs connus sont des composés organiques contenant des atomes N, S et O. Leur efficacité dépend de leur capacité à d'être adsorbé à la surface du métal. La structure électronique de l'inhibiteur détermine le type d'adsorption sur la surface métallique, tandis que le type d'interaction entre la surface métallique et la structure moléculaire influence l'efficacité inhibitrice.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la chimie quantique est devenue un outil très important pour expliquer le comportement des inhibiteurs [2,3]. En effet, ces dernières années, la DFT a permis de corréler l'efficacité d'inhibitrice de certains composés organiques à leurs structures moléculaires [4,5]. Il a été prouvé que cette corrélation est attribuée à la structure moléculaire des composés, par exemple, la

mobilité et la présence d'électrons solitaires dans les hétéroatomes, qui sont des caractéristiques importantes déterminant la capacité d'adsorption d'un composé organique [6].

Dans la recherche d'inhibiteurs de corrosion non toxiques, de nombreuses recherches ont été orientées vers les médicaments qui sont des molécules alternatives ayant des effets négatifs négligeables sur l'environnement. Ils sont généralement non toxiques, peu onéreux et accessibles [7-10].

Afin d'améliorer et de développer des inhibiteurs de corrosion efficaces, nous nous proposons d'étudier théoriquement les potentiels d'inhibition de quatre composés ayant un effet antidépresseur sur la corrosion des métaux tels que le fer, l'aluminium et le cuivre en milieu acide à l'aide de la méthode DFT. Ces composés sont la Clomipramine, l'Imipramine, l'Amoxapine et l'Iproniazide. Le choix du milieu acide est justifié par le fait que les solutions acides sont couramment utilisées pour certaines opérations telles que le décapage acide, le nettoyage acide et la gravure chimique ou électrochimique qui consistent souvent à éliminer les produits de corrosion sur les équipements métalliques. Ainsi, pour atténuer la dissolution des métaux exposés à ces solutions agressives lors des différentes opérations, il est nécessaire d'ajouter des inhibiteurs de corrosion appropriés.

2. Matériel et méthodes

Dans ce travail quatre molécules a effet antidépresseur ont été utilisées. Il s'agissait : Clomipramine, l'Imipramine, l'Amoxapine et l'Iproniazide. (Figure 1).Les calculs théoriques réalisés en phase gazeuse et basés sur la théorie fonctionnelle de la densité ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09W avec la fonctionnelle hybride B3LYP et dans la base 6-31G(d,p) [11,12]. L'optimisation des molécules a permis d'obtenir les valeurs des orbitales moléculaires frontières et de déterminer les paramètres descripteurs globaux et locaux. Les paramètres de réactivité globale que sont : l'énergie de la plus haute orbitale occupée (E_{HO}), l'énergie de la plus basse orbitale vacante (E_{BV}), le gap d'énergie (ΔE), l'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A) l'électronégativité (χ), la dureté (η), la mollesse σ, l'indice d'électrophilicité (ω) le pouvoir global donneur d'électrons, (ω^- le pouvoir global accepteur d'électrons (ω^+) l'électrophilicité nette ($\Delta\omega^{\pm}$) fraction d'électrons transférés (ΔN), l'énergie (ΔN) , l'énergie totale (E_T), les fonctions de Fukui (f_k^+, f_k^-) et le descripteur dual Δf_k(r). Ces paramètres sont exprimés selon les équations suivantes [13,15]:

$$\Delta E = E_{BV} - E_{HO} \quad (1)$$

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

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

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

$$\chi = \frac{I+A}{2} = -\frac{E_{BV}+E_{HO}}{2} \quad (5)$$

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

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

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

$$\omega^+ = \frac{(I+3A)^2}{16(I-A)} \quad (7)$$

$$\omega^- = \frac{(3I+A)^2}{16(I-A)} \quad (8)$$

$$\Delta\omega^{\pm} = \omega^+ - (-\omega^-) = \omega^+ + \omega^-) \quad (9)$$

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

Where: χ_{Cu}(eV) = 4,98 [16] , $\eta_{cu} = 0$ [49] , χ_{Al} (eV) = 4,28[50], $\eta_{Al} = 0$ [17].

χ_{Fe} (eV) = 4,82[18] , $\eta_{Fe} = 0$ [18] and χ_{mol} est l'électronégativité de chaque molécule étudiée

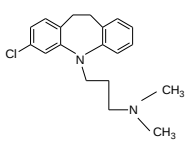
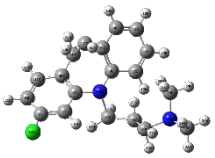
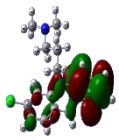
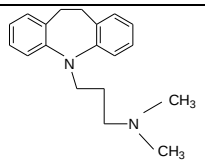
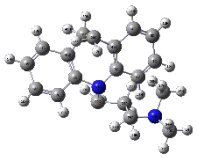
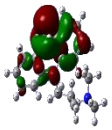
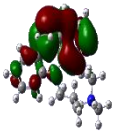
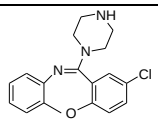
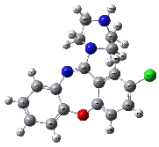
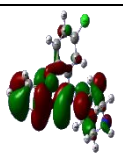
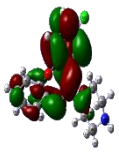
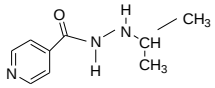
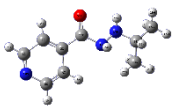
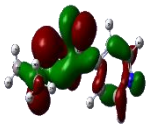
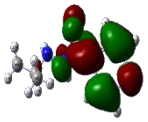
Name	Molecular structure	Optimised structure	Orbitales HOMO	LUMO
3-(3-chloro-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*b*,*f*]azepin-5-yl)-*N*,*N*-dimethylpropan-1-amine or clomipramine (CPA)				
10,11-dihydro-N,N-dimethyl-5H-dibenz-[b,f]azepin-5-propanamine or Imipramine (IPA)				
8-chloro-6-piperazin-1-ylbenzo[b][1,4]benzoxazepine or Amoxapine (AP)				
N'-propan-2-ylpyridine-4-carbohydrazide or Iproniazide (IZ**)**				

Figure 1 : Structures moléculaires, formes optimisées et des orbitales HOMO-LUMO des composés

3. Résultats et discussion

Les valeurs des paramètres chimiques quantiques permettant d'étudier la réactivité des composés sont présentées dans le Tableau 1. Ces paramètres ont été déterminés par DFT/B3LYP dans l'ensemble de base 6-31G (d,p).

Tableau 1. Paramètres descripteurs des composés étudiés

Paramètres globaux	CPA	IPA	AP	IZ
E_{HO} (eV)	-4,6251	-4,8544	-5,2988	-6,7673
E_{BV} (eV)	-1,1848	-0,7192	-1,3015	-1,3978
Gap d'énergie ΔE (eV)	3,4403	4,1352	3,9973	5,3695
Moment dipolaire μ (D)	3,4312	3,7811	1,1067	2,8571
Energie d'ionisation *I* (eV)	4,6251	4,8544	5,2988	6,7673
Affinité électronique *A* (eV)	1,1848	0,7192	1,3015	1,3978
Electronégativité χ (eV)	2,9050	2,7868	3,3001	4,0826
Dureté globale η (eV)	1,7202	2,0676	1,9987	2,6848
mollesse globale $\boldsymbol{\sigma}$ $(eV)^{-1}$	0,5813	0,4837	0,5003	0,3725
Indice d'électrophilicité $\boldsymbol{\omega}$	2,4530	1,8781	2,7245	3,1041
Global accepteur d'électrons $\boldsymbol{\omega}^{+}$	1,2154	0,8932	1,5386	2,1825
Global donneur d'électrons $\boldsymbol{\omega}^{-}$	4,1204	4,2429	5,3732	8,5544
Electrophilicité nette $\Delta\boldsymbol{\omega}^{\pm}$	4,3358	5,1361	6,9118	10,7369
Energy totale E_T (Ha)	-1307,47	-1307,68	-1357,12	-590,26

Conformément à la théorie des orbitales moléculaires de frontière (FMO), les niveaux d'énergie HO et BV déterminent la capacité des molécules d'inhibiteurs à gagner et à perdre des électrons. En effet, selon la littérature, plus l'énergie HO de l'inhibiteur est élevée, plus il a tendance à offrir des électrons au métal et plus son énergie E_{BV} est faible, plus la molécule accepte facilement les électrons du métal [19,20]. Les énergies E_{HO} et E_{BV} des quatre composés étudiés sont listées dans le tableau 1.Il apparaît que les valeurs E_{HO} obtenues sont élevées, les composés étudiés ont donc une bonne capacité à fournir des électrons au métal. Lors de la corrosion,

le métal perd des électrons. Cette capacité des composés étudiés à fournir des électrons au métal participera à la formation d'une couche protectrice fortement liée à la surface du métal, empêchant efficacement son oxydation. Les valeurs E_{BV} obtenues au cours de cette étude sont faibles pour chaque molécule marquant ainsi l'aptitude de ces composés à acquérir des électrons. L'énergie de ces deux orbitales est directement liée au type d'adsorption de chaque molécule sur la surface métallique. Les électrons qui sont principalement distribués sur les atomes d'oxygène et d'azote contenus dans chaque composé, sont plus susceptibles de donner des paires solitaires aux orbitales métalliques vides pour former des liaisons covalentes. La formation de ces liaisons favorise l'adsorption chimique, ce qui indique la bonne performance d'inhibitrice des composés étudiés.

Tableau 2. Fraction d'électrons transférés des composés étudiés

Molecule	Métaux	ΔN
CPA	Cuivre	0,6031
	Aluminium	0,3997
	fer	0,5566
IPA	Cuivre	0,5304
	Aluminium	0,3611
	fer	0,4917
AP	Cuivre	0,4203
	Aluminium	0,2451
	fer	0,3802
IZ	Cuivre	0,1671
	Aluminium	0,0368
	fer	0,1373

Les valeurs du gap d'énergie des molécules étudiées sont comprises entre 3,44 et 5eV et sont dans l'ordre suivant : $\Delta E(CPA) < \Delta E(AP) < \Delta E(IPA) < \Delta E(IZ)$, qui selon les études précédentes sont des valeurs faibles [21,22]. Ces faibles valeurs attestent que les molécules de CPA, AP, IPA et IZ sont instables car elles possèdent une forte capacité de don d'électrons. Elles peuvent donc réagir avec le métal pour former des liaisons de coordination. La formation de ces liaisons covalentes réduit la corrosion des métaux. L'ordre de comparaison de ce paramètre indique que le CPA et l'AP ont les valeurs ΔE les plus faibles. L'analyse de ces valeurs révèle que le CPA et l'AP qui ont du chlore dans leur structure moléculaire sont plus réactifs que les autres composés étudiés, il s'ensuit que la position du chlore dans le CPA et l'AP favorise les échanges électroniques au sein de la molécule. Ces échanges peuvent créer des groupes électronégatifs avec des paires d'électrons solitaires et des électrons π de doubles liaisons conjuguées qui serviront à former des liaisons covalentes avec le métal. À la lumière de ce qui suit, le CPA et AP pourraient avoir les meilleures propriétés d'inhibitrice que les autres composés étudiés.
Les valeurs d'énergie d'ionisation (I), d'affinité électronique et d'électronégativité (A) obtenues indiquent que ces molécules ont une bonne capacité d'accepter et de donner des électrons [23].
La dureté (η) et la douceur (σ) sont des descripteurs qui fournissent des informations sur la probabilité qu'une molécule interagisse avec une surface métallique. Ces descripteurs ont une relation inverse l'un par rapport à l'autre. En général, on s'attend à ce que les molécules plus molles soient plus réactives, ce qui augmente leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces. Les valeurs obtenues attestent ces composés étudiés peuvent interagir avec une surface métallique.
Les valeurs de l'indice d'électrophilicité présentées dans le tableau 1 des différents composés suivent l'ordre suivant : $\omega(IZ) > \omega(AP) > \omega(CPA) > \omega(IPA)$, confirmant la bonne propriété d'accepteur d'électrons de IZ. Cette propriété de IZ est due à la présence du groupe C=O dans cette molécule [24].
Les valeurs du pouvoir accepteur d'électrons (ω^+) du CPA, de IPA et de IZ sont plus proches de leurs affinités électroniques calculées (A). L'analyse de ces valeurs certifie que ces trois composés ont des ont une forte capacité à accepter les électrons du métal [25]. CPA et IPA ont des structures moléculaires presque similaires et la présence du groupe $-N(CH_3)_2$ dans leur structure moléculaire pourrait contribuer à leurs propriétés d'acceptation des électrons. En effet, deux groupes $-CH_3$ autour de l'atome N pourront stabiliser les molécules de CPA et IPA par effet donneur inductif. Ainsi, cet atome N créera un déficit d'électrons par sa délocalisation du doublet d'électrons. Ce déficit d'électrons créé par l'atome N sera le siège de la réception des électrons du métal. Le caractère accepteur d'électrons de IZ est décrit par le groupe C=O, comme le confirme la valeur élevée de son indice d'électrophilie (ω).

Quant au composé AP, son pouvoir donneur d'électrons (ω^+) est plus proche de l'énergie d'ionisation (I), ce qui indique que ce composé peut donner des électrons au métal [25]. Cette capacité est due à la présence de plusieurs hétéroatomes (N et O) dans ce composé. Composé.

Les valeurs des paramètres d'électrophilicité nette ($\Delta\boldsymbol{\omega}\pm$) des composés étudiés indiquées dans le tableau 2 sont en général proches des valeurs calculées de l'énergie d'ionisation (I), ce qui suggère que ces composés peuvent être protonés dans un environnement acide. Cette possibilité de protonation peut permettre aux inhibiteurs de réagir avec le métal pour réduire le processus de corrosion. Des résultats similaires ont été obtenues dans la littérature [25].

L'examen du tableau 2 révèle que les valeurs ΔN des différentes molécules calculées à partir des électronégativités du cuivre, de l'aluminium et du fer sont toutes positives et inférieures à 3,6 ($\Delta N < 3,6$). Ces résultats confirment que les inhibiteurs étudiés ont la capacité de donner des électrons aux métaux cuivre, aluminium et fer. Ainsi, cette capacité des molécules à offrir des électrons renforce la surface du métal qui se dégrade dans un environnement acide. Par conséquent, le CPA, IPA, AP et IZ peuvent être utilisés pour inhiber la corrosion du cuivre, de l'aluminium et du fer.

Les paramètres de réactivité sont calculés à partir des Fonctions de Fukui et descripteur dual :

Pour les attaques nucléophiles

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (10)$$

Pour les attaques électrophiles

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (11)$$

Descripteur dual

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

Les valeurs de ces paramètres obtenues indiquent les atomes de carbone sont plus sensibles aux attaques électrophiles. En effet, ces atomes de carbone partagent une double liaison avec d'autres atomes, de sorte que ces sites sont plus favorables au don d'électrons au métal. Tandis que les sites d'attaque nucléophile sont généralement des atomes d'azote, qui libèrent leur doublet non liant, créant ainsi un déficit d'électrons. Ces sites deviennent alors propices à recevoir des électrons du métal.

Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP/6-31G(d,p) a été utilisée pour obtenir un aperçu théorique de l'effet d'inhibiteur de la clomipramine, de l'imipramine, de l'amoxapine et de l'iproniazide dans la corrosion des métaux en solution acide. Les paramètres globaux de réactivité tels E_{HO}, E_{BV}, ω ,ΔN et χ ont permis de clarifier les interactions électroniques des molécules étudiées avec les atomes des métaux considérés. Ces interactions Ces interactions leur confèrent de bonnes potentialités d'inhibition. De plus, les valeurs du gap (ΔE), de l'électronégativité (χ), la dureté (η) et la douceur (σ) attestent que ces molécules sont fortement réactives, de sorte que ces composés peuvent facilement s'adsorber à la surface des métaux. Quant aux valeurs du paramètre ω^+des composés CPA, de IPA et IZ,elles indiquent que ces trois composés ont une bonne capacité à accepter les électrons. Le composé AP a une forte capacité à donner des électrons au métal. Il a été constaté que la présence de certains constituants sur les composés étudiés influence leur capacité à donner ou à recevoir des électrons. Les sites d'attaque électrophile et nucléophiles probables des composés ont été identifiés grâce aux paramètres locaux. En fin de compte, bien que ces molécules permettent de lutter contre la dépression, elles peuvent également être utilisées pour inhiber la corrosion du fer, du cuivre et de l'aluminium dans les solutions acides.

Références bibliographiques

[1] Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Dehghani, A., Ramezanzadeh M.(2019). Novel cost-effectiveand high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations. Journal of Molecular Liquids, 283, 174-195.

[2]Bochuan,T.,Shengtao,Z.,Yujie Q., Lei,G.,Li Feng, Chaohui,L., Yue X.,Shijin Ch.(2018). A combined experimental and theoretical study of the inhibition effect of three disulfide-based flavouring agents for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid. Journal of Colloid and Interface Science, 526, 268-280.

[3]Nurudeen ,A. O., Mohammad ,A. J. M., Shaikh ,A. A.(2022). Tipping Effect of Tetra-alkylammonium on the Potency of N-(6-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)hexyl)-N, N-dimethyldodecan-1-aminium bromide (BIDAB) as Corrosion Inhibitor of Austenitic 304L Stainless Steel in Oil and Gas Acidization: Experimental and DFT Approach. Journal of Molecular Liquids 2022, 55, 1194

[5]Yue,X. ,Shengtao, Z., Wenpo,L. ,Lei,G.,Shenying X., Li F.,Loutfy H.M.(2018). Experimental and theoretical examinations of two quinolin-8-ol-piperazine derivatives as organic corrosion inhibitors for C35E steel in hydrochloric acid. Applied Surface Science, 459, 612-620.

[6]Abd El-Maksoud, S. A., El-Dossoki, F. I. , Migahed, M. A., Gouda, M. M., El-Sayed R. H. E. (2021).New Imidazol-1-ium Bromide Derivative Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl Solutions: Experimental and Theoretical Studies. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 2021, *7*,156

[7]Adejoro, I. A., Akintayo, D. C., Ibeji., C. U. (2016). The efficiency of chloroquine as corrosion inhibitor for Aluminium in 1M HCl: Experimental and DFT study. Jordan Journal of Chemistry, 11 (1), 38-49.

[8]Palaniappan, N.,Alphonsa,J., Cole,I.S.,Balasubramanian,K.,Bosco, I.G.(2019) Rapid investigation expiry drug green corrosion inhibitor on mild steel in NaCl medium, Materials Science and Engineering: B, 249, 114423.

[9]Žaklina, Z., TasićMarija, B., Mihajlović, P., Radovanović, M. B., Simonović, A. T., Antonijević, M. M.(2021). Experimental and theoretical studies of paracetamol as a copper corrosion inhibitor, Journal of Molecular Liquids, 327, 114817, 1-9.

[10]Sumayah, B., Vivek S. ,Hassane, L. ,Ill-Min C., Ambrish, S., Ashish, K.(2018). The inhibition action of analgin on the corrosion of mild steel in acidic medium: A combined theoretical and experimental approach. Journal of Molecular Liquids, 263,454-462.

[11]Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al. (2009) Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford

[12] Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, The Journal of Chemical Physics, 1992, 96, 2155-2160.

[13] Cher Tian Ser, Petar Žuvela, Ming Wah Wong. Prediction of corrosion inhibition efficiency of pyridines and quinolines on an iron surface using machine learning-powered quantitative structure property relationship. Applied Surface Science,Volume 512, 15 May 2020, 145612.

[14] Kurls E. Anwera , Ahmed A. Faragb, Eslam A. Mohamedb, Eman M. Azmyc ,Galal H. Sayeda. Corrosion inhibition performance and computational studies of pyridine and pyran derivatives for API X-65 steel in 6 M H2SO. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,Volume 97, 25 May 2021, Pages 523-538.

[15] Lukman O. Olasunkanmi , Mwadham M. Kabanda , Eno E. Ebenso. Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical and quantum chemical studies, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures Volume 76, February 2016, Pages 109-126.

[16]Pearson, R. G. (1988). Absolute Electronegativity and Hardness: application to Inorganic Chemistry. Inorganic Chemistry, 27 (4), 734-740.

[17]Maryam Chafiq , Abdelkarim Chaouiki , Hassane Lgaz , Rachid Salghi , K. Vijaya Bhaskar , Riadh Marzouki , K. Subrahmanya Bhat , Ismat H. Ali d , Mohammad I. Khan h , Ill-Min Chung , Inhibition performances of spirocyclopropane derivatives for mild steel protection in HCl, Materials Chemistry and Physics,Volume 243, 1 March 2020, 122582.

[18]Tengda Ma , Baimei Tan , Lei Guo, Wantang Wang , Wei Li , Jinbo Ji, Mei Yan , Savas Kaya Experimental and theoretical investigation on the inhibition performance of disulfide derivatives on cobalt corrosion in alkaline medium, Journal of Molecular Liquids Volume 341, 1 November 2021, 116907.

[19] H. Rahmani , K.I. Alaoui , M. EL Azzouzi , F. Benhiba , A. El Hallaoui , Z. Rais , M. Taleb , A. Saady , B. Labriti , A. Aouniti , A. Zarrouk , Corrosion assessement of mild steel in acid environment using novel triazole derivative as a anti-corrosion agent: A combined experimental and quantum chemical study, Chemical Data Collections,24, 100302 (2019), doi:

[20] Khattabi, M., Benhiba,F., Tabti, S., Djedouani, A. , El Assyry, A.,Touzani, R., Warad,I, Oudda, H., Zarrouk, A.(2019) 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.

[21] K Vranda Shenoy, Pushyaraga P Venugopal, P D Reena Kumari, Debashree Chakraborty. Effective inhibition of mild steel corrosion by 6-bromo-(2,4-dimethoxyphenyl)methylidene]imidazo [1,2-a]pyridine-2-carbohydrazide in 0.5 M HCl: Insights from experimental and computational study. Journal of Molecular Structure 2021, 1232 , 130074.

[22] Dehghani A, Mostafatabar A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Ramezanzadeh M. Detailed-level computer modeling explorations complemented with comprehensive experimental studies of Quercetin as a highly effective inhibitor for acid-induced steel corrosion. Journal of Molecular Liquids Volume 283, 1 June 2019, Pages 174-195.

[23] Zhang, J., Li, W., Zuo, X., Chen, Y., Luo, W., Zhang, Y., Fu, A., Tan, B. and Zhang, S. (2021) Combining Experiment and Theory Researches to Insight into Anticorrosion Nature of a Novel Thiazole Derivative. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 122, 190-200.

[24] Parr, R.G., Sventpaly, L., & Liu, S. (1999). Electrophilicity index. Journal of the American Chemical Society, 121(9), 1922-1924.

[25] José L. Gázquez, Andrés Cedillo, and Alberto Vela, Electrodonating and electroaccepting powers, The Journal of Physical Chemistry, 2007, 111, 1966-1970.

[26]Lukovits I, Kalman E and Zucchi F. Corrosion inhibitors-correlation between electronic structure and efficiency. Corrosion, 2001, 1, 3-8.

Conception de nouveaux dérivés de Tétracyanoquinodiméthane à pouvoirs oxydants modérés : structure, propriété et stabilité. Etude de l'influence de quelques groupements électrodonneurs et électroaccepteurs.

Fatogoma DIARRASSOUBA[1], Kafoumba BAMBA[1], Mawa KONE[2], Ahissan Donatien ÉHOUMAN[1], AFFI Sopi Thomas[1], Nahossé ZIAO[1]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR SFA, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire,*
[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire.*
**bambakaf.sfa@univ-na.ci*

Résumé: Le développement de géométrie plane et d'accepteurs d'électrons π conjugués est une condition préalable pour formation de complexes organiques de transfert de charge **[1,2]**. Pour les dérivés du Tétracyanoquinodiméthane, RC Wheland **[3]** a rapporté qu'ils doivent avoir un pouvoir oxydant modéré. Dans ces conditions, il a proposé que la valeur du potentiel de première réduction soit comprise entre -0,02 V et +0,35 V. De même, la synthèse de ces molécules n'est pas une tâche aisée. Les réactifs utilisés sont très coûteuses et souvent dangereux. C'est pourquoi, nous nous sommes fixé comme objectif dans ce travail, d'exploiter un modèle QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) déjà établit dans nos travaux antérieurs **[4]** pour concevoir de nouveaux dérivés de Tétracyanoquinodiméthane à pouvoir oxydant modérés. A l'issue de ce travail, vingt (20) nouveaux dérivés à pouvoirs oxydants modérés ont été proposés. Au vue des grandeurs thermodynamiques de formations, toutes les molécules conçues sont stables. Aussi, il a été constaté que les groupements électroaccepteurs augmentent le pouvoir oxydant des molécules tandis que le cas contraire est observé pour les groupements électrodonneurs. Ces nouvelles molécules peuvent être des potentiels candidats pour le domaine de l'électronique organique. Nous envisageons donc de les synthétiser dans les prochains travaux.
Mots clés : Tétracyanoquinodiméthane, Potentiel de Première réduction, Pouvoir oxydant modéré, Modèle QSPR.

Design of new Tetracyanoquinodimethane derivatives with moderate oxidizing powers: structure, property and stability. Study of the influence of some electron-donor and electron-acceptor groups.

Abstract: The development of planar geometry and conjugated π electron acceptors is a prerequisite for the formation of organic charge transfer complexes **[1,2]**. For tetracyanoquinodimethane derivatives, RC Wheland **[3]** reported that they should have moderate oxidizing power. Under these conditions, he proposed that the value of the first reduction potential is between -0.02 V and +0.35 V. Similarly, the synthesis of these molecules is not an easy task. The reagents used are very expensive and often dangerous. This is why we have set ourselves the objective in this work, to exploit a QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) model already established in our previous work **[4]** to design new derivatives of Tetracyanoquinodimethane with moderate oxidizing power. At the end of this work, twenty (20) new derivatives with moderate oxidizing powers were proposed. In view of the thermodynamic quantities of formations, all the molecules designed are stable. Also, it has been observed that the electron-acceptor groups increase the oxidizing power of the molecules while the opposite is observed for the electron-donor groups. These new molecules may be potential candidates for the field of organic electronics. We therefore plan to synthesize them in future work.
Keywords: Tetracyanoquinodimethane, First reduction potential, Moderate oxidizing power, QSPR model.

1. Introduction

Le 7,7,8,8-Tétracyano-*p*-quinodiméthane **[5]** ou plus simplement Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) **[6]** a fait l'objet de fréquentes recherches expérimentales et théoriques **[7,8]** depuis la découverte de la conductivité électrique des sels que forme l'anion radicalaire $TCNQ^{\cdot -}$ avec des cations organiques. Le développement d'accepteurs d'électrons à géométrie plane et de système d'électrons π délocalisé est une condition préalable dans l'élaboration de complexes Charge-Transfert **[9]**.

Le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) est un fort accepteur d'électrons avec une grande affinité électronique qui varie de 2,8 eV **[10,11]** à 3,383 eV **[12]** en raison de la présence de groupements cyano et la possibilité de conjugaison des électrons du système π **[13]**. Il se réduit facilement en radical anion ($TCNQ^{\cdot -}$) puis en dianion ($TCNQ^{2-}$). La substitution de ses atomes d'hydrogène par des groupements électrodonneurs (alkyle, alcoxy) ou électroaccepteurs (halogéno et cyano) entraine une variation de la bande de remplissage. Par exemple, les groupements électroattracteurs sur une molécule conjuguée ont pour effet d'attirer la densité électronique vers eux **[14,15]**. Ils sont capables de stabiliser une densité

d'électrons importante. De ce fait, le reste de la molécule se retrouve appauvri en électrons, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie de la HOMO (Lowest Occupied Molecular Orbital).

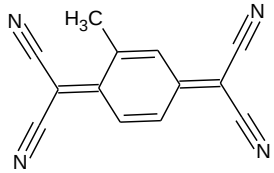
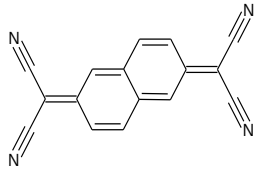
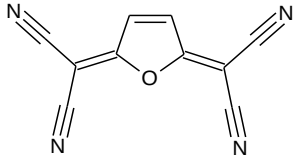
L'objectif principal de ce travail est d'exploiter le modèle QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) de prédiction du potentiel de première réduction de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) élaboré dans nos travaux antérieurs (Fatogoma et al. **[4]**). En fait, il s'agit clairement de concevoir une série de nouvelles molécules de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) analogues appartenant au domaine d'applicabilité de ce modèle qui seront électroniquement capables de se complexer avec des donneurs d'électrons pour former des sels conducteurs électriques organiques.

2. Matériel et méthodes

2.1. Structures des molécules mères

Les nouvelles molécules ont été conçues en greffant des fonctions électrodonneurs et électroaccepteurs sur des composés de référence sont issus de notre base de données expérimentale **[4]**. Les structures 2D de ces molécules ainsi que leurs potentiels de première réduction sont récapitulés dans le **Tableau I**. Pour ce qui concerne les grandeurs thermodynamique de formation, elles ont été calculées dans le présent travail en vue de comprendre l'évolution de la stabilité thermodynamique en fonction des groupements greffés.

Tableau I : Structures des composés TCNQ de référence

CODE	STRUCTURE	$\Delta_f H^0_{298}$	$\Delta_f S^0_{298}$	$\Delta_f G^0_{298}$	E^1_{exp} (V)
TCNQ_1		-635,6514	-677,4495	**-433,6698**	**+0,170**
TCNQ_26		-778,6502	-784,1976	**-544,8417**	**+0,210**
TCNQ_38		-601,8280	-502,7520	**-451,9325**	**+0,030**

2.2. Niveau de théorie computationnelle et logiciels

Le logiciel gaussView 5.0 **[16]** a été utilisé pour représenter la structure 3D et visualiser les molécules étudiées. Ensuite, le logiciel Gaussian 09 **[17]** a été utilisé pour l'optimisation et le calcul de la fréquence (température 298,15 Kévin, pression 1 atmosphère, dans le vide). Le niveau théorique utilisé est B3LYP / 6-31G (d, p). Quant aux structures 2D, elles ont été représentées à l'aide du logiciel chemsketch **[18]**.

2.3. Méthodologie des calculs

2.3.1. Méthode des fragments [19]

Pour la prédiction des propriétés de nouveaux composés, la méthode de contrôle des fragments est qualitative. Lorsqu'un composé ne renferme que des fragments des composés de la base de données, la prédiction de sa propriété est fiable. Dans le cas contraire, on aura une prédiction douteuse.

2.3.2. Méthode Min-Max [19]

La méthode Min-Max est basée sur les valeurs minimales (d_{min}) et maximales (d_{max}) dont l'intervalle est noté $D = [d_{min} - d_{max}]$ pour chaque descripteur. Seules les valeurs des descripteurs des composés du jeu d'apprentissage sont considérées. La prédiction de la propriété d'un nouveau composé n'est fiable que lorsque la (les) valeur(s) de son (ses) descripteur(s) appartient (ent) à l'intervalle D. Sinon la prédiction sera douteuse.

Après un classement par ordre croissant des valeurs du seul descripteur des composés du jeu d'apprentissage **[4]**, il ressort que $D = [3{,}3972 - 5{,}2544]$ eV **[4]**.

2.3.3. Affinité électronique (AE)

Selon l'approximation de Koopmans **[20]**, le potentiel d'ionisation, c'est l'opposé de l'énergie de la HOMO tandis que l'affinité électronique est l'opposé de celle de la LUMO.

$$AE = -E_{LUMO}$$

2.3.4. Modèle QSPR exploité pour la prédiction du potentiel de première réduction

Le modèle QSPR utilisé pour la conception des nouveaux accepteurs d'électrons a été élaboré dans nos travaux antérieurs **[4]**. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\mathbf{E^1_{théo}} = -2.5314 + 0.5708 * \mathbf{AE} \quad (1)$$

avec AE l'affinité électronique exprimée en électronvolt (eV).

2.3.5. Grandeurs thermodynamique standard de formation

Les résultats du calcul quantique et l'utilisation des données expérimentales sous forme de tables thermodynamiques de références **[21]** permettent de déterminer les valeurs standard de l'enthalpie $\Delta_f H^0$, l'entropie $\Delta_f S^0$ et l'enthalpie libre $\Delta_f G^0$ de formation du système moléculaire à 298,15 K sous une pression de 1 atm. Le calcul de l'enthalpie de formation d'un système moléculaire est effectué selon la relation de J. W. Ochterski **[22]**:

$$\Delta_f H^0(M, 298K) = \Delta_f H^0(M, 0\ K) + \left(H^o_M(298K) - H^o_M(0K)\right) \quad (2)$$

où le dernier terme de cette relation est appelée correction ou incrément enthalpique. Pour des corps simples, il correspond à la chaleur mise en jeu au cours de l'échauffement des atomes de 0 K à 298 K. Ces valeurs sont obtenues expérimentalement relativement à l'état standard des éléments. Quant au terme $\Delta_f H^0(M, 0\ K)$, il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$\Delta_f H^0(M, 0K) = \sum_{Atomes} x \Delta_f H^0(X, 0K) - \sum D_0(M) \quad (3)$$

x définit le nombre d'atomes de l'espèce X dans la molécule M.

$\Delta_f H^0(X, 0K)$ est une valeur expérimentale correspondant à la chaleur de formation de l'atome X à 0 K. Le dernier terme, $\sum D_0(M)$, correspond à l'énergie d'atomisation de la molécule M. Cette énergie provient de la décomposition d'une mole de la molécule en ses atomes constitutifs. Le calcul de $\sum D_0(M)$ est effectué à partir des énergies électroniques (ε) des atomes constitutifs et de la molécule et de l'énergie interne à 0 K appelée ZPE (Zero-Point Energy) de cette dernière selon la relation ci-dessous :

$$\sum D_0(M) = \sum_{Atomes} x\ \varepsilon_0(X) - [\varepsilon_0(M) + \varepsilon_{ZPE}(M)] \quad (4)$$

La détermination de l'entropie de formation à 298 K, $\Delta_f S^0(298K)$ est faite en utilisant les valeurs entropiques atomiques ($S^0(X, 298K)$) issues de JANAF Thermochemical Tables **[21]** et de l'entropie moléculaire obtenu par le calcul quantique. La relation proposée par J. W. Ochterski **[22]** pour la détermination de l'entropie de formation d'un système moléculaire est:

$$\Delta_f S^0(298K) = S^0(M, 298K) - \sum x S^0(X, 298K) \quad (5)$$

Connaissant l'enthalpie de formation et l'entropie de formation, l'enthalpie libre standard de formation se calcule aisément par la relation:

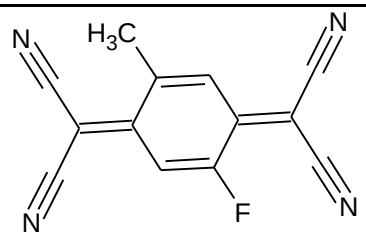
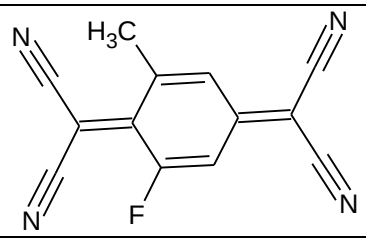
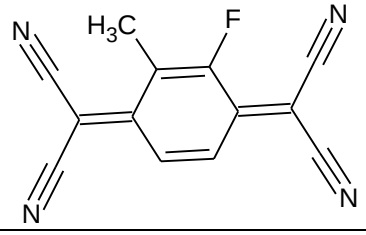
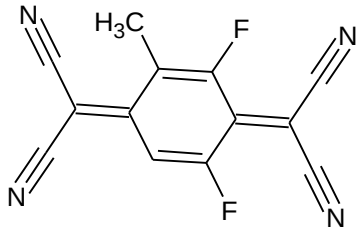
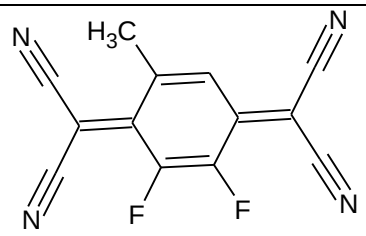
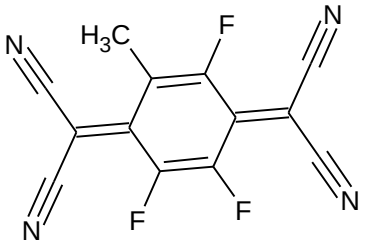
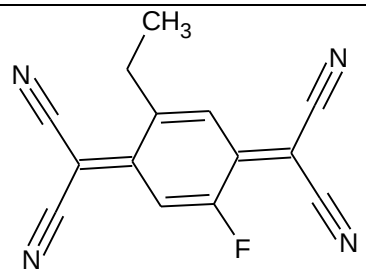
$$\Delta_f G^0(298K) = \Delta_f H^0(298K) - T\Delta_f S^0(298K) \quad (6) \qquad \text{avec T=298,15 K}$$

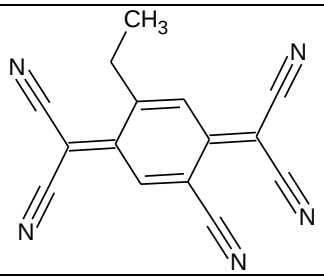
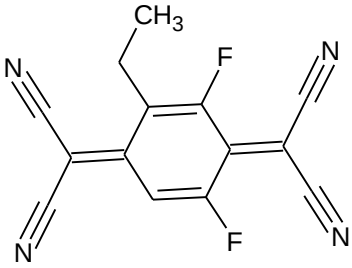
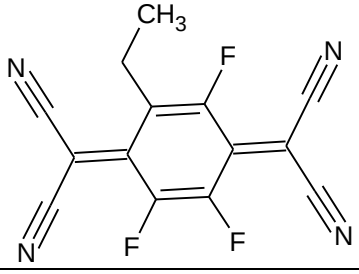
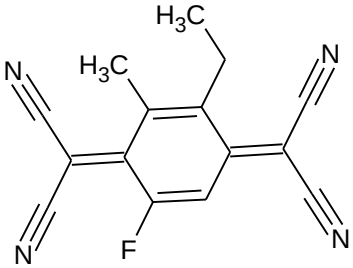
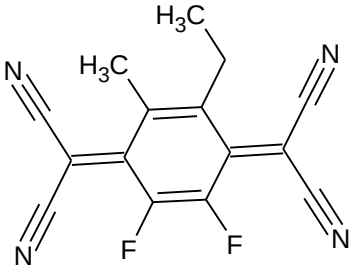
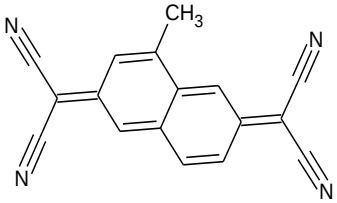
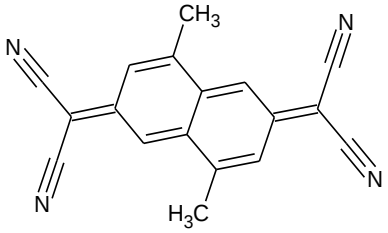
3. Résultats et discussion

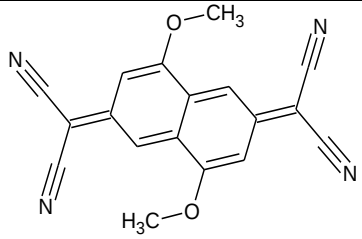
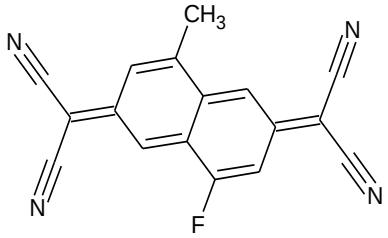
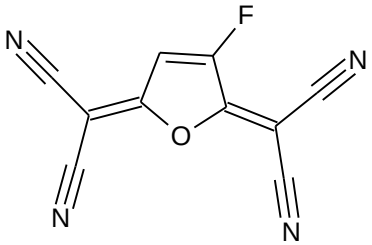
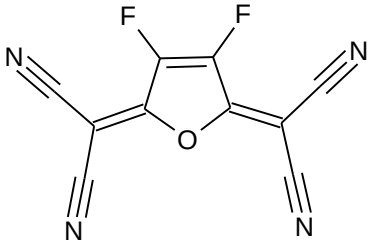
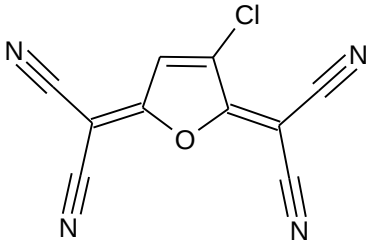
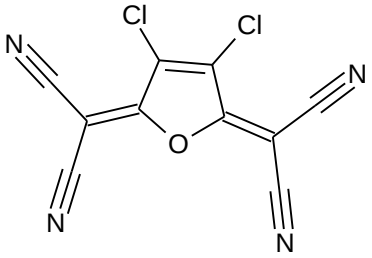
3.1. Conception de nouveaux de nouveaux dérivés de tétracyanoquinodiméthane : Structure, propriétés et stabilité. Etude de l'influence des groupements électrodonneurs et électroaccepteurs.

Le modèle QSPR a été utilisé pour prédire le potentiel de première réduction d'une série de vingt (20) nouvelles molécules de tétracyanoquinodiméthane analogues conçues codifiées HA_i avec ($1 \leq i \leq 20$) appartenant toutes à son domaine d'applicabilité. Les structures ainsi que les différentes grandeurs thermodynamiques de formation sont récapitulées dans le **Tableau II**.

Tableau II : Structures des molécules conçues, affinités électroniques, valeurs des grandeurs de formation (en ***kcal/mol***) excepté l'entropie de formation (en ***cal/mol.K***) (T=298,15K, P=1atm, en phase gazeuse) et valeurs prédites des potentiels de première réduction) par le modèle.

CODE	STRUCTURE	AE (eV)	$\Delta_f H^0_{298}$	$\Delta_f S^0_{298}$	$\Delta_f G^0_{298}$	$E^1_{théo}$(V)
HA_1		4,8296	-679,3970	-683,7894	**-475,5252**	**+0,225**
HA_2		4,8301	-678,4663	-683,4527	**-474,6949**	**+0,226**
HA_3		4,8232	-679,5116	-683,5790	**-475,7025**	**+0,222**
HA_4		4,9333	-722,1295	-689,8052	**-516,4641**	**+0,285**
HA_5		4,9428	-717,2853	-689,5758	**-511,6883**	**+0,290**
HA_6		5,0361	-759,4023	-695,2990	**-552,0989**	**+0,343**
HA_7		4,7811	-727,1942	-769,7532	**-497,6922**	**+0,198**

HA_8		5,0555	-746,7061	-800,5914	**-508,0098**	**+0,354**
HA_9		4,9224	-769,9580	-775,3523	**-538,7867**	**+0,278**
HA_10		5,0242	-807,1517	-780,9998	**-574,2966**	**+0,336**
HA_11		4,7150	-769,1650	-856,1801	**-513,8949**	**+0,160**
HA_12		4,8222	-806,5883	-861,7518	**-549,6571**	**+0,221**
HA_13		4,7259	-792,2955	-869,8878	**-532,9384**	**+0,166**
HA_14		4,6510	-844,9316	-955,6538	**-560,0034**	**+0,123**

HA_15		4,4246	-1037,6904	-1022,2047	**-732,9200**	**-0,006**
HA_16		4,8132	-839,3523	-876,1204	**-578,1370**	**+0,216**
HA_17		4,6508	-642,4129	-508,8625	**-490,6955**	**+0,123**
HA_18		4,7406	-678,6842	-514,5394	**-525,2742**	**+0,175**
HA_19		4,6949	-596,8113	-507,9685	**-445,3605**	**+0,148**
HA_20		4,7659	-591,2228	-513,4081	**-438,1502**	**+0,189**

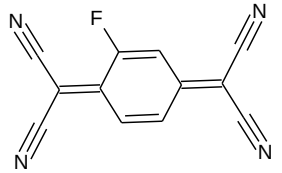
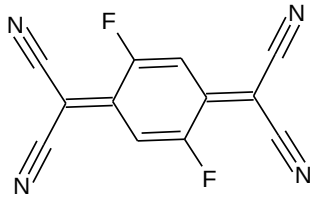
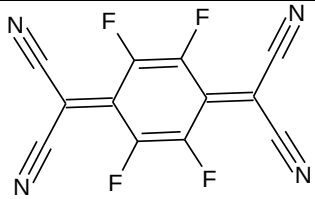
On note dans le **Tableau II** que les valeurs de l'affinité électronique (AE) des nouveaux composés appartiennent toutes à l'intervalle D traduisant une prédiction fiable. Aussi, les molécules de téracyanoquinodiméthane conçues ont toutes des pouvoirs oxydants modérés vue que tous les pontentiels rédox théoriques sont compris entre -0,02 V et + 0,35 V ($-0{,}02\ \mathrm{V} \leq \mathrm{E}^{1}_{\mathrm{théo}} \leq 0{,}35\ \mathrm{V}$) **[3]**. En comparant les potentiels rédox des molécules parentes (**Tableau II**) à ceux des nouvelles molécules, il ressort que le « greffage » des différentes fonctions sur les molécules parentes a une influence sur le potentiel rédox. Dans la série de nouvelles molécules, les isomères de position ont pratiquement les mêmes potentiels rédox. La postion des fonctions sur les molécules parentes n'a donc pas d'influence sur la propriété étudiée. Cependant, l'accroissement de ces fonctions sur une molécule quelconque de la série influence le potentiel rédox. Dans l'ensemble, l'on constate que le pouvoir oxydant des molécules

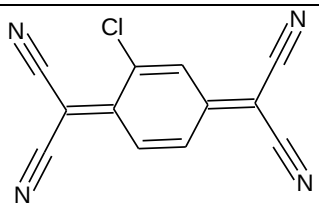
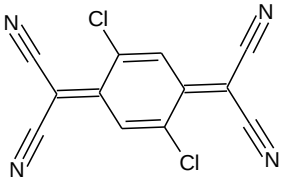
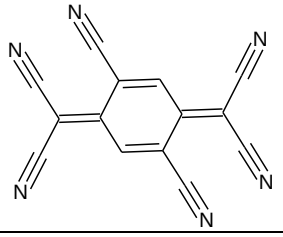
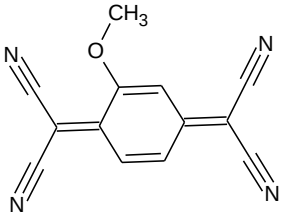
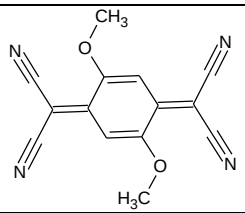
augmente avec l'augmentation du nombre de fonctions électroatracteurs tandis qu'il diminue lorsque le nombre de fonction électrodonneurs augmente. Dans le cas des fonctions électroatracteurs, le pouvoir oxydant est plus accentué avec l'augmentation du nombre de fonction cyano contrairement aux fonctions fluoro et chloro. Ce constat s'explique par le fait que le groupement cyano a un effet mésomère très attracteur, plus important qu'un effet inductif attracteur. Quand aux fonctions électrodonneurs, le cas contraire est observé. Les groupements électrodonneurs augmentent la stabilité des molécules mais atténuent le pouvoir oxydant. Dans ces conditions, le très fort pouvoir oxydant d'une molécule peut être atténué par grefage des fonctions électrodonneurs. Aussi, les valeurs des grandeurs thermodynamiques standard de formation des nouvelles molécules sont toutes négatives. Les valeurs négatives de l'enthalpie et de l'enthalpie libre traduisent respectivement une réaction exothermique et une réaction spontanée. Une valeur négative de l'entropie indique une diminution du désordre. En conséquence, la formation de tous les nouveaux accepteurs d'électrons se fait de façon spontanée avec un dégagement de chaleur et diminution du désordre dans les conditions de température 298,15 K sous une pression de 1 atm en phase gazeuse. La valeur négative de l'enthalpie libre de formation traduit donc l'existence et la stabilité de nouvelles molécules TCNQ. L'enthalpie libre standard de formation diminue avec l'introduction progressive de l'atome de fluor tandis qu'elle augmente au fur et à mesure que l'on augmente le nombre d'atomes de chlore. Ainsi, l'addition progressive du fluor augmente la stabilité thermodynamique des molécules quand elle diminue avec l'introduction progressive d'atome de chlore. Le fluor est donc stabilisant. Toutefois, le chlore augmente plus vite le pouvoir oxydant des TCNQ que le fluor mais ce dernier prime en termes de stabilité thermodynamique. Ces molécules étant toutes nouvelles, il serait judicieux dans la suite de vérifier si ce même constat est fait pour les dérivés halogénés (fluorés et chlorés), cyano et méthoxy et de la base de données expérimentales.

3.2. Etude de l'influence des dérivés halogénés et cyano de la base de données expérimentales sur la propriété et de la stabilité des molécules conçues. Cohérence entre résultats théoriques et expérimentaux.

Afin de vérifier la cohérence de nos résultats théoriques, nous avons étudié l'évolution de la propriété et de la stabilité des dérivés halogénés, cyano et méthoxy de notre la base de données expérimentales **[4]**. Les structures sélectionnées sont représentées dans le **Tableau III**.

Tableau III. Structures, affinités électroniques, valeurs des grandeurs de formation théoriques (en ***kcal/mol***) excepté l'entropie de formation (en ***cal/mol.K***) (T=298,15K, P=1atm, en phase gazeuse) et valeurs expérimentales des potentiels de première réduction des dérivés halogénés de la base de données expérimentales.

CODE	STRUCTURE	$\Delta_f H^0_{298}$	$\Delta_f S^0_{298}$	$\Delta_f G^0_{298}$	E^1_{exp} (V)
TCNQ_39		-630,0370	-597,5541	**-451,8763**	**+0,260**
TCNQ_21		-673,1418	-603,8435	**-493,1058**	**+0,300**
TCNQ_23		-748,0840	-615,4773	**-564,5794**	**+0,530**

TCNQ_20		-579,4634	-596,2266	**-401,6985**	**+0,290**
TCNQ_33		-572,4071	-601,3631	**-393,1107**	**+0,410**
TCNQ_34		-711,1670	-665,5367	**-512,7372**	**+0,650**
TCNQ_32		-507,4265	-710,2651	**-295,6610**	**+0,070**
TCNQ_22		-878,2606	-829,1582	**-631,0471**	**-0,010**

Globalement, tous les groupements électroattracteurs augmentent le potentiel de première réduction tandis que tous les groupements électrodonneurs atténuent le potentiel de première réduction. Dans le cas des groupements électroattracteurs, en partant des molécules ayant les mêmes nombres de substituants identiques, l'on constate qu'avec le groupement cyano, le potentiel rédox croit plus vide. En ce qui concerne la fonction chloro, elle accroit plus vite le potentiel rédox que la fonction fluoro. C'est bien le cas des composés TCNQ_21, TCNQ_22 TCNQ_33. En termes de stabilité thermodynamique, hormis les composés chlorés, tous les autres composés sont stabilisant quel que soit la nature de la fonction greffée. Cependant, la stabilité est plus accentuée avec le groupement cyano. Le fluor est plus stabilisant que le chlore mais il accroit plus vide le potentiel rédox que le fluor. On obtient exactement la même tendance que les résultats théoriques obtenus au cours de nos travaux. Ce qui prouve la cohérence et la fiabilité de nos résultats théoriques ainsi que la performance de notre modèle QSPR élaboré dans nos travaux antérieurs. Les accepteurs d'électrons proposés dans ce travail seront électroniquement capables de se complexer avec des donneurs d'électrons notamment le tétrathiafulvalène (TTF) pour former des sels conducteurs électriques organiques. Elles sont donc très prometteuses pour le domaine de l'électronique organique.

4. Conclusion

Les vingt (20) molécules accepteurs d'électrons conçues de ce travail ont toutes des pouvoirs oxydants modérés vue que leurs potentiels de première réduction sont compris entre -0,02 V et +0,35V **[3]**. La formation de chacune de ces différentes molécules est spontanée dans les conditions de température 298,15 K et sous une pression de 1 atm en phase gazeuse vue que les enthalpies libres de formation sont négatives. Aussi, les réactions de formation de ces molécules se font avec dégagement de chaleur et diminution de désordre. Les groupements électrodonneurs sont stabilisants par effet inductif mais atténuent le pouvoir oxydant des molécules. En revanche, les groupements électroaccepteurs

augmentent le pouvoir oxydant des TCNQ mais le pouvoir oxydant plus accentué pour le groupement cyano. Pour ce qui concerne le chlore, il augmente plus le pouvoir oxydant que le fluor. En termes de stabilité thermodynamique, le groupement cyano et le fluor stabilisent les molécules mais le groupement cyano est plus stabilisant. A contrario, le greffage du chlore sur les molécules augmente l'enthalpie libre de formation. Ce qui conduit à une déstabilisation des molécules. Les nouveaux accepteurs conçus sont des candidats potentiels pour le domaine de l'électronique moléculaire organique. Ils très prometteurs pour l'élaboration futurs matériaux organiques conducteurs.

5. Références bibliographiques

[1]: J B Torrance, J J Mayerle, V Y Lee and K Bechgaard, ***A new class of highly conducting organic materials: charge-transfer salts of the tetrathiafulvalenes with the tetrahalo-p-benzoquinones,*** **J Am Chem Soc, 101, 4747-4748, 1979**

[2]: V P Parini, Russ, *Organic charge-transfer complexes, Russ. Chem. Rev.* 31 (1962) 408.

[3]: R. C. Wheland, J. L. Gillson, *Synthesis of Electrically Conductive Organic Solids*, J. Am. Chem. Soc., 98 3916-3925, **1976**

[4]: Fatogoma D., Mawa K., Kafoumba B., Yafigui T., Mamadou G.-R. KONÉ, Edja F. A., Development of predictive QSPR model of the first reduction potential from a series of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecules by the DFT (Density Functional Theory) method, *Computational Chemistry*, 7, 121-142, **2019**

[5]: L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson et W.E. Mochel, Substituted Quinodimethans. 11. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan, *J. Am. Chern. Soc.,* , 84(17), 3374-3387, **1962**

[6]: Hsu, C.-L., Lin, C.-T., Huang, J.-H., Chu, C.-W., Wei, K.-H., & Li, L.-J.. Layer-by-Layer Graphene/TCNQ Stacked Films as Conducting Anodes for Organic Solar Cells,. *ACS Nano*, 6(6), 5031–5039, **2012**

[7]: V. G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, and J. V. Ortiz, Electron binding energies of TCNQ and TCNE, *J. Chem. Phys.*, 105(14), 5872–5877, **1996**

[8]: J. B. Torrance, The Difference between Metallic and Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): How to Design an Organic Metal, *Acc. Chem. Res*. 12(3), 79-86, **1979**

[9]: James J. Delaney B.Sc., Synthesis of New Heterocyclic TCNQ Analogues, Doctorate of Philosophy, Dublin City University (School of Chemical Sciences), 202 p, **1997**.

[10]: Klots, C. E., Compton, R. N. & Raaen, V. F. Electronic and ionic properties of molecular TTF and TCNQ, *J. Chem. Phys.* 60(3), 1177–1178, **1974**

[11]: Milián, B., Pou-Amérigo, R., Viruela, R. & Ortí, E. On the electron affinity of TCNQ, *Chem. Phys. Lett.* 391(1-3), 148–151, **2004**

[12]: Zhu, G.-Z. & Wang, L.-S. Communication: Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of the tetracyanoquinodimethane (TCNQ) anion and accurate determination of the electron affinity of TCNQ, *J. Chem. Phys.*,143(22), 221102-4, **2015**

[13]: Yui, K., Aso, Y., Otsubo, T., & Ogura, F., Extensively Conjugated Homologues of Selenophene-TCNQ as New Electron Acceptors, *Chem. Lett.*, 17(7), 1179–1182, **1988**

[14]: Jiao C., Huang K.-W., Luo J., Zhang K. , Chi C., Wu J., Bis-N-annulated Quaterrylenebis(dicarboximide) as a New Soluble and Stable Near-Infrared, *Dye, Organic Letters*, 11(20), 4508-4511, **2009**

[15]: Netzeva, T.I., Worth A. P., Aldenberg T., Benigni R., Cronin M. T., Gramatica P., Jaworska J.S., Kahn S., Kloman G., Marchant C. A. and Myatt, G., Current status of methods for defining the applicability domain of (quantitative) structure-activity relationships, *ATLA*, 33(2),155-173, **2005**

[16]: R Dennington, T Keith and J Millam., GaussView Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2009**.

[17]: 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**.

[18]: ACDLABS 10, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, ON, Canada, **2015**.

[19]: Netzeva, T.I., Worth, A.P., Aldenberg, T., Benigni, R., Cronin, M.T., Gramatica, P., Jaworska, J.S., Kahn, S., Kloman, G., Marchant, C.A. and Myatt, G., Current status of methods for defining the applicability domain of (quantitative) structure-activity relationships, *ATLA*, 33, 155-173, **2005**

[20]: Koopmans T., *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms*, Physica, 1, 104-113, **1933**
[**21**]**:** M. W. Chase, Jr. , C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, J. Phys. Ref. Data 14 Suppl. No. 1; *(JANAF Thermochemical Tables)*, **1985**
[22]: Joseph W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian, help@gaussian.com©2000, Gaussian, Inc., June 2, **2000**

Modélisation du potentiel de première réduction d'une famille de molécules de Tétracyanoquinodiméthane par des méthodes de chimie quantique et QSPR

Fatogoma DIARRASSOUBA[1], Affoué Lucie BÉDÉ[2], *Kafoumba BAMBA[1], Mawa KONE[2], Ahissan Donatien EHOUMAN[1], Nahossé ZIAO[1]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR SFA, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire*,
[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire.*
**bambakaf.sfa@univ-na.ci*

Résumé: Le développement de géométrie plane et des accepteurs d'électrons π conjugués est une condition préalable à la formation des conducteurs électriques organiques. Le 7,7,8,8-Tétracyano-p-quinodiméthane **[1,2]** est aujourd'hui l'un des accepteurs d'électrons largement étudié **[3]**. Wheland **[4]** a rapporté que l'accepteur d'électrons doit avoir un pouvoir accepteur modéré. Il a donc proposé que la valeur du potentiel de première réduction soit comprise entre **-0,02 V** et **+0,35 V**. La synthèse de ces molécules est aussi difficile. C'est pourquoi, nous sommes fixés comme objectif de développer un modèle QSPR du potentiel de première réduction à partir d'une série de quarante dérivées du Tétracyanoquinodiméthane au niveau de théorie **HF/6-31G (d,p)**. Le modèle obtenu relie la propriété à l'affinité électronique **(AE)**, aux charges Mulliken **(Q)** et au moment dipolaire **(μ_D)**. Il affiche des paramètres statistiques et de validation très satisfaisants (**R^2=0,9503 ; S=0,0577 ; F=165,5894 ; Q^2_{LOO}=0,9429 ; R^2_{ext}=0,9544** ; **Q^2_{ext}=0,9394**). Au vu de ces paramètres, ce model peut être utilisé pour prédire efficacement le potentiel de première réduction de nouveaux dérivés de Tétracyanoquinodiméthane de la même famille figurant dans son domaine d'applicabilité. Nous envisageons de l'utiliser dans les prochaines études pour concevoir de nouveaux dérivés de Tétracyanoquinodiméthane susceptibles de former des conducteurs électriques organiques.
Mots-clés : Tétracyanoquinodiméthane, Potentiel de première réduction, Modèle QSPR

Modeling of the first reduction potential of a family of Tetracyanoquinodimethane molecules by quantum chemistry and QSPR methods

Abstract: The development of planar geometry and conjugated π electron acceptors is a prerequisite for the formation of organic electrical conductors. 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane **[1,2]** is today one of the widely studied electron acceptors **[3]**. Wheland **[4]** reported that the electron acceptor should have moderate acceptor power. He therefore proposed that the value of the first reduction potential be between **-0.02 V** and **+0.35 V**. The synthesis of these molecules is also difficult. This is why we have set the objective of developing a QSPR model of the first reduction potential from a series of forty derivatives of Tetracyanoquinodimethane at the level of **HF/6-31G(d,p)** theory. The resulting model relates the property to electron affinity **(AE)**, Mulliken charges **(Q)** and dipole moment **(μ_D)**. It displays very satisfactory statistical and validation parameters (**R^2=0.9503; S=0.0577; F=165.5894; Q^2LOO=0.9429; R^2_{ext}=0.9544; Q^2ext=0.9394)**. In view of these parameters, this model can be used to effectively predict the first reduction potential of new Tetracyanoquinodimethane derivatives of the same family appearing in its field of applicability. We plan to use it in future studies to design new Tetracyanoquinodimethane derivatives capable of forming organic electrical conductors.
Keywords: Tetracyanoquinodimethane, First reduction potential, QSPR model

1. Introduction

Les matériaux organiques conducteurs ont fait l'objet de nombreuses recherches, car il a été suggéré, au début de ce siècle **[5,6]**, que les solides organiques pourraient présenter des conductivités électriques comparables à celles des métaux. Le fait que la plupart les solides organiques étaient des isolants électriques semblait contradictoire avec cette suggestion. Cependant, ce scénario a radicalement changé au cours des 20 à 30 dernières années et maintenant "métaux organiques" (complexes de transfert de charge et polymères hydrocarbures) présentent des propriétés, électriques **[7]**, optiques non linéaires **[8,9]** et magnétiques **[10]** à l'état solide. En effet, des conductivités aussi élevées que 102 $S.cm^{-1}$ ont été signalées pour les complexes de transfert de charge du Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) **[11]**, mais ce n'est qu'à la découverte du Tétrathiafulvalène-Tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) **[12,13]** qu'une percée majeure dans le domaine des complexes de transfert de charge s'est produite. Le complexe de transfert de charge TTF-TCNQ a montré une conductivité métallique (σ= 500 $S.cm^{-1}$) avec un maximum d'environ 104 $S.cm^{-1}$ à 59K, où il subit une transition métal-isolant. Les caractéristiques structurelles typiques qui rendent le complexe de transfert de charge TTF-TCNQ si hautement conducteur est la planéité et le haut degré de symétrie des deux molécules avec une délocalisation π s'étendant partout. Le potentiel d'ionisation du TTF et l'affinité électronique du TCNQ favorisent un transfert de charge partiel. La structure cristalline du TTF-TCNQ **[14]** se compose de colonnes parallèles de molécules de TTF et de TCNQ empilées séparées qui sont uniformément espacées. Une interaction coulombienne minimale est nécessaire

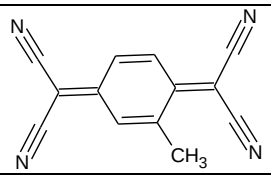
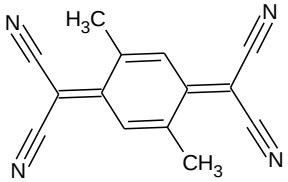
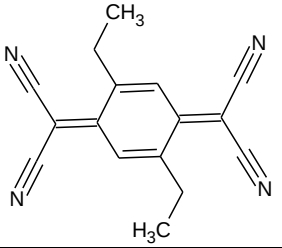
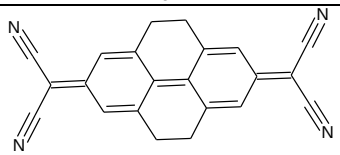
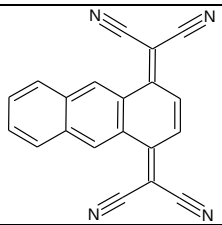
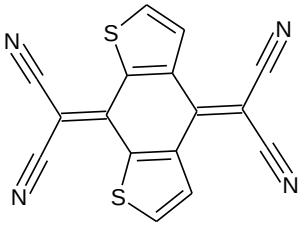
pour atteindre un état métallique **[15]**. La différence ΔE, entre les potentiels de première et deuxième réduction ($\Delta E = E^1_{1/2} - E^2_{1/2}$) est une mesure de la répulsion de coulombienne, avec des valeurs plus petites de ΔE étant souhaitables. Cependant, la synthèse de ces composés organiques est une tâche extrêmement difficile. De même, les réactifs utilisés sont souvent dangereux. C'est pourquoi, nous nous sommes fixés comme objectif dans ce travail de développer un modèle prédictif QSPR (Quantitative Structure-Property Relationships) du potentiel de première de réduction d'une série de molécules de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) à l'aide de descripteurs quantiques en vue d'expliquer et de prédire le premier potentiel de réduction de nouveaux dérivées de tétracyanoquinodiméthane cette même famille.

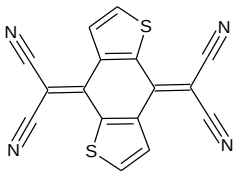
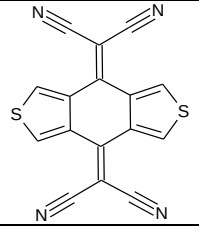
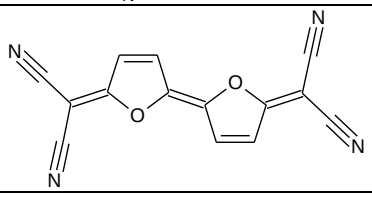
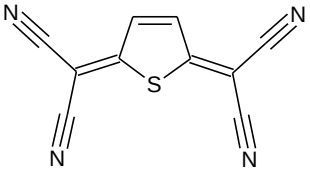
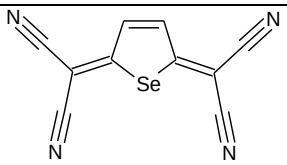
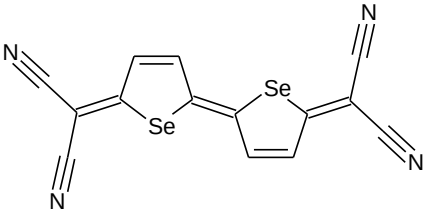
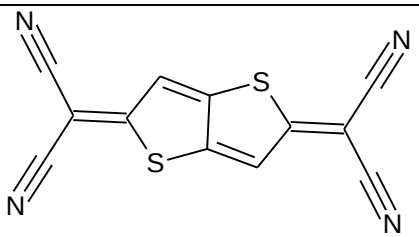
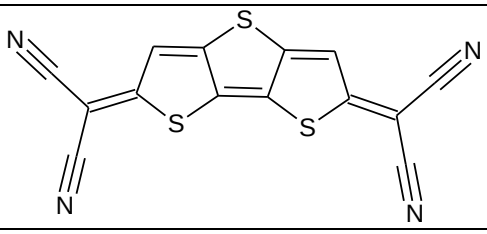
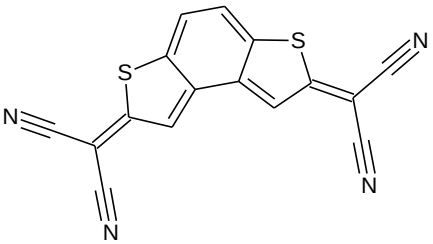
2. Materiel et Méthodes

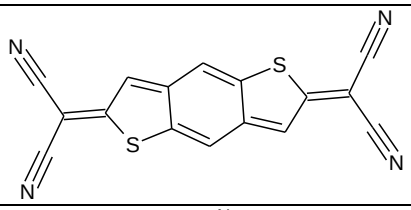
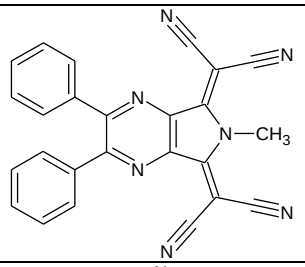
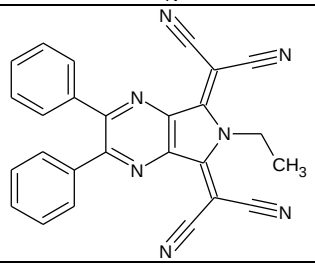
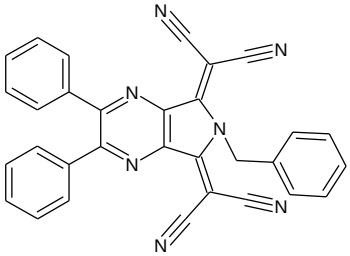
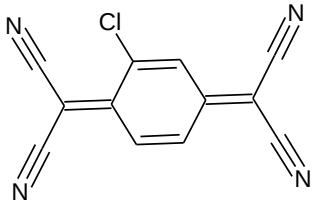
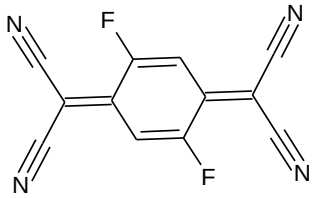
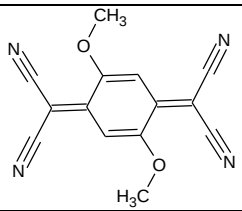
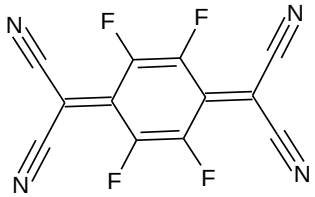
2.1. Série de molécules étudiées

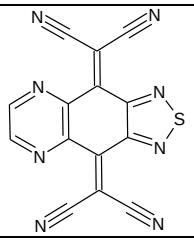
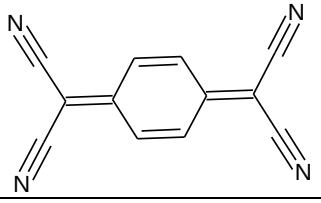
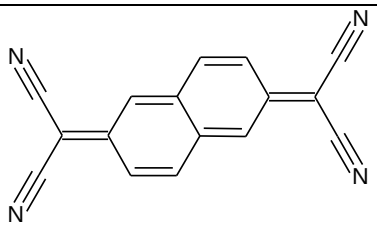
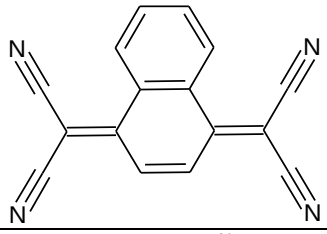
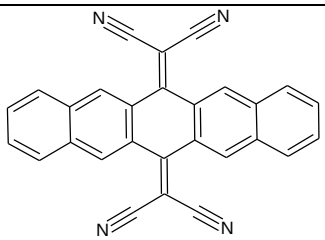
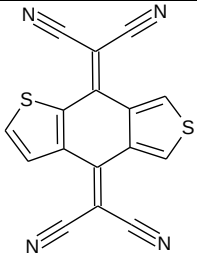
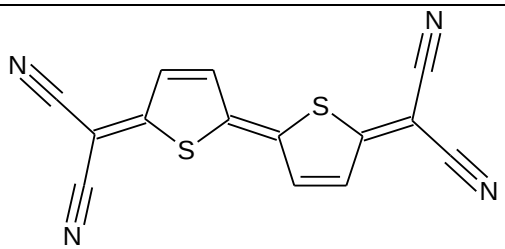
Dans l'élaboration du modèle QSPR prédictif du potentiel de première réduction, nous nous sommes intéressés à une série de quarante (40) dérivés du tétracyanoquinodiméthane tous codifiés TCNQ **[17-24]**. Le choix de ces molécules est dû à la disponibilité de leurs potentiels de première réduction expérimentaux déterminés tous par voltamétrie cyclique. Elles ont constituées notre base de données. Trente (30) molécules soit 75% de la base de données ont servi au jeu d'apprentissage et dix (10) molécules soit 25% de la base de données ont servi au jeu test. Le tableau I présente ces différentes molécules avec leurs potentiels de première réduction correspondant exprimés en volt (V).

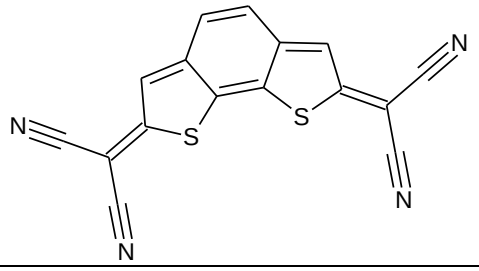
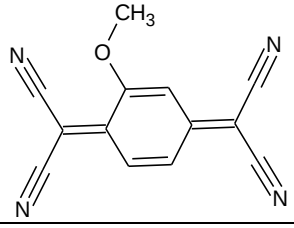
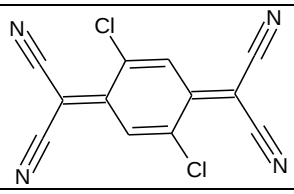
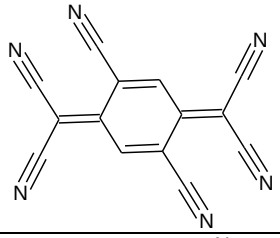
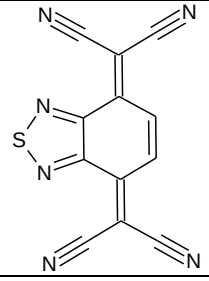
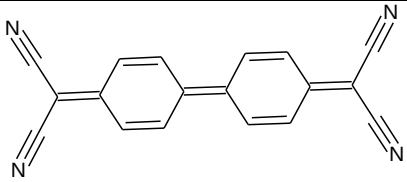
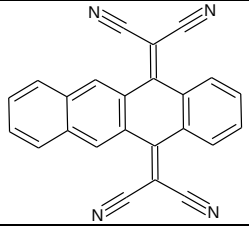
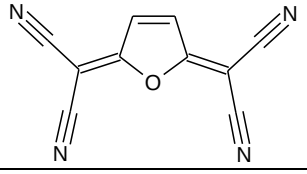
Tableau I : Série de molécules étudiées

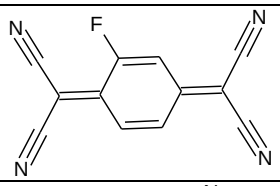
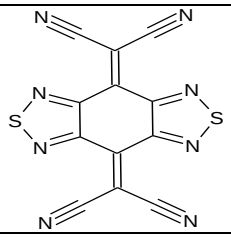
Jeu d'apprentissage			
Code	**Molécules**	E^1_{exp}**(V)**	**Référence**
TCNQ_1		**+0,170**	**[18]**
TCNQ_2		**+0,110**	**[18]**
TCNQ_3		**+0,120**	**[18]**
TCNQ_4		**+0,012**	**[17]**
TCNQ_5		**-0,180**	**[17]**
TCNQ_6		**+0,130**	**[17]**

TCNQ_7		**+0,130**	**[17]**
TCNQ_8		**-0,470**	**[17]**
TCNQ_9		**-0,090**	**[17]**
TCNQ_10		**+0,068**	**[17]**
TCNQ_11		**+0,030**	**[17]**
TCNQ_12		**-0,050**	**[17]**
TCNQ_13		**+0,058**	**[17]**
TCNQ_14		**+0,048**	**[17]**
TCNQ_15		**+0,320**	**[17]**

TCNQ_16		**+0,200**	**[17]**
TCNQ_17		**-0,360**	**[17]**
TCNQ_18		**-0,370**	**[17]**
TCNQ_19		**-0,340**	**[17]**
TCNQ_20		**+0,290**	**[19]**
TCNQ_21		**+0,300**	**[21]**
TCNQ_22		**-0,010**	**[19]**
TCNQ_23		**+0,530**	**[19]**

TCNQ_24		**-0,010**	**[22]**
TCNQ_25		**+0,080**	**[17]**
TCNQ_26		**+0,210**	**[17]**
TCNQ_27		**-0,040**	**[17]**
TCNQ_28		**-0,570**	**[17]**
TCNQ_29		**-0,140**	**[17]**
TCNQ_30		**-0,026**	**[17]**
Jeu de test			

TCNQ_31		**+0,260**	**[17]**
TCNQ_32		**+0,070**	**[19]**
TCNQ_33		**+0,410**	**[19]**
TCNQ_34		**+0,650**	**[19]**
TCNQ_35		**+0,120**	**[23]**
TCNQ_36		**+0,130**	**[17]**
TCNQ_37		**-0,440**	**[17]**
TCNQ_38		**+0,030**	**[17]**

TCNQ_39		**+0,260**	**[20]**
TCNQ_40		**-0,020**	**[22]**

2.2. Niveau théorique et logiciels utilisés

Le logiciel GaussView 5.0 **[24]** a été utilisé pour représenter et visualiser les structures 3D des molécules étudiées. Ensuite, le logiciel Gaussian 09 **[25]** a été utilisé pour l'optimisation géométrique et le calcul des fréquences (température 298,15 Kevin, pression 1 atmosphère, dans le vide). Le niveau théorique utilisé est B3LYP/6-31G (d,p). Quant aux structures 2D, elles ont été représentées avec chemsketch **[26]**. Le logiciel EXCEL **[27]** a été utilisé pour la représentation graphique. Le logiciel XLSTAT **[28]** a été utilisé pour la modélisation et les tests statistiques. Pour le calcul des leviers des observations, le logiciel minitab 18 **[29]** a été utilisé.

2.3. Analyse statistique

Pour élaborer un modèle RQSP l'on a besoin d'une méthode d'analyse de données. Cette méthode permet de quantifier la relation qui existe entre la propriété étudiée et la structure moléculaire (descripteurs). Il existe plusieurs méthodes pour construire un modèle et analyser les données statistiques de ce dernier. Cependant, celle employée dans notre étude est la Régression Linéaire Multiple (RLM) (plusieurs variables explicatives).

La relation généralisée de l'équation d'une RLM **[30]** est la suivante:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \cdots + a_nX_n \qquad (1)$$

Dans cette expression, Y est la réponse ou la variable dépendante, X_1, X_2,…, X_n sont des descripteurs (caractéristiques ou variables indépendantes) présents dans le modèle avec les coefficients de régression correspondant a_1, a_2,…, a_n, respectivement et a_0 est le terme constant du modèle. Pour des valeurs données de X_1, X_2,…, X_n, la réponse Y doit nécessairement suivre une loi normale. Les descripteurs présents dans un modèle de RLM ne doivent pas être très corrélés. Pour un modèle statistiquement fiable, le nombre maximum de descripteurs doit être de l'ordre du cinquième du nombre de composés du jeu d'apprentissage. Un modèle de RLM qui correspond bien aux données fournies conduira à un diagramme de dispersion montrant ainsi l'écart des points par rapport à la ligne d'ajustement.

La sélection des descripteurs est une étape cruciale de la modélisation QSPR. Dans cette étude, la sélection des descripteurs a été faite en s'appuyant sur deux critères fondamentaux décrits comme suit :

- **Critère 1**

Il doit exister une relation de dépendance linéaire entre le potentiel de première réduction et les descripteurs moléculaires calculés. Dans ces conditions, $|R| \geq 0{,}50$ **[31]**. Avec R le coefficient de corrélation linéaire de la droite $E_{exp} = f(\text{Descripteur}_i)$.

- **Critère 2**

Les descripteurs doivent être indépendants entre eux deux à deux. Pour ce faire, le coefficient de corrélation partielle a_{ij} entre les descripteurs i et j doit être inférieur à 0,70 ($a_{ij} < 0{,}70$) **[31]**. Pour une régression multilinéaire, les coefficients R et a_{ij} s'expriment de la manière suivante :

$$R = \frac{COV(X,Y)}{S_X.S_Y} \qquad (2) \qquad \text{et} \qquad a_{ij} = \frac{COV(X_i,X_i)}{Var(X_i)} \qquad (3)$$

Les relations 4, 5, 6 et 7 ont été utilisées pour calculer divers paramètres statistiques et de validation :

$$ESS = \sum(Y_{i,cal} - \overline{Y}_{exp})^2 \qquad (4)$$
$$TSS = \sum(Y_{i,exp} - \overline{Y}_{exp})^2 \qquad (5)$$
$$RSS = \sum(Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2 \qquad (6)$$
$$TSS = ESS + RSS \qquad (7)$$

où TSS : somme totale des carrés ; ESS : somme étendue des carrés ; RSS : somme résiduelle des carrés.

- **Coefficient de détermination R^2 [32].**

Le coefficient de détermination est donné par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y_{i,exp} - Y_{i,cal})^2}{\sum(Y_{i,exp} - \overline{Y}_{exp})^2} = 1 - \frac{RSS}{TSS} \qquad (8)$$

avec $$R = \sqrt{\frac{\sum(Y_{i,cal}-\bar{Y}_{exp})^2}{\sum(Y_{i,exp}-\bar{Y}_{exp})^2}} = \sqrt{\frac{ESS}{TSS}} \qquad (9)$$

- **Écart-type (s) [33]**

C'est un indicateur de dispersion. Il fournit des informations sur la façon dont la distribution des données est effectuée autour de la moyenne. Plus sa valeur est proche de 0, meilleur est l'ajustement et plus la prédiction est fiable.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(Y_{i,exp}-Y_{i,cal})^2}{n-p-1}} = \sqrt{\frac{RSS}{n-p-1}} \qquad (10)$$

- **Coefficient de détermination ajusté ($R^2_{ajusté}$) [34]**

Il permet de mesurer la robustesse d'un modèle contrairement à R^2. Ce coefficient est utilisé dans les régressions multiples car il tient compte du nombre de paramètres (descripteurs) du modèle.

$$R^2_{adjustté} = 1 - \frac{(n-Intercept)}{n-p-1}.\frac{RSS}{TSS} = 1 - \frac{(n-Intercept)}{n-p-1}.(1-R^2) \qquad (11)$$

- **Coefficient de Fisher-Snedecor (F) [35]**

Il permet de tester la significativité globale de la régression linéaire. Une équation de régression globalement significative contient au moins une variable explicative pertinente pour expliquer la variable dépendante. Le coefficient de Fisher-Snedecor est lié au coefficient de détermination par la relation suivante :

$$F = \frac{n-p-1}{p}.\frac{ESS}{RSS} = \frac{n-p-1}{p}.\frac{R^2}{1-R^2} \qquad (12)$$

- **Coefficient de validation croisée Q^2_{LOO}[36]**

Il mesure la précision de la prédiction sur les données de l'ensemble d'apprentissage

$$Q^2_{LOO} = 1 - \frac{\sum(y_{i,exp}-y_{i,préd})^2}{\sum(y_{i,exp}-\bar{y}_{exp})^2} = 1 - \frac{PRESS}{TSS} \qquad (14)$$

- **Critères de validation croisée (PRESS) [36]**

La somme des erreurs de prédiction quadratiques. PRESS (Prediction Sum of Squares) est défini par la relation :

$$PRESS = \sum(y_{i,exp} - y_{i,préd})^2 \qquad (15)$$

Ce critère permet de sélectionner des modèles à bon pouvoir prédictif. (on recherche toujours la plus petite PRESS). La Déviation Standard des erreurs de prédiction (SDEP) est calculé à partir de PRESS :

$$SDEP = \sqrt{\frac{\sum(y_{i,exp}-y_{i,préd})^2}{n}} = \sqrt{\frac{PRESS}{n}} \qquad (16)$$

Dans ces expressions, n est le nombre de molécules dans l'ensemble d'apprentissage, p est le nombre de variables explicatives $y_{i,exp}$ et $y_{i,préd}$ sont respectivement les valeurs expérimentales et prédites de la propriété pour la molécule i et $\bar{y}_{exp}$ est la valeur moyenne de la propriété pour l'ensemble d'apprentissage.

- **Paramètre de Todeschini $^cR^2_P$ [37]**

$^cR^2_P$ est la forme corrigée de P.P. Paramètre de Roy noté R^2_P**[38]**. Elle permet de savoir si le modèle est dû ou non aux corrélations de chance. Si ce paramètre est supérieur à 0,50, le modèle n'est pas dû aux corrélations de chance. Il est défini comme suit :

$$^cR^2_P = R\sqrt{R^2 - R^2_r} \qquad (17)$$

avec R^2_r, la valeur moyenne de R^2_{ri} des modèles obtenus avec la propriété randomisée.

- **Coefficient de validation externe Q^2_{ext} [39]**

Il mesure la précision de la prédiction sur les données du jeu de test.

$$Q^2_{ext} = 1 - \frac{n}{n_{ext}}\frac{PRESS(test)}{TSS} \qquad (18)$$

Ici, n_{ext} fait référence au nombre de composés du jeu de test.

- **Paramètre (RMSEP) [39]**

La capacité prédictive externe du modèle QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) peut en outre être déterminée par l'erreur quadratique moyenne de prédiction donnée par :

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum(y_{exp(test)}-y_{pred(test)})^2}{n_{ext}}} \qquad (19)$$

- **Roy K. et al. paramètres $\overline{r^2_m}$ et Δr^2_m [40]**

Pour une prédiction acceptable, la valeur de et Δr^2_m doit de préférence être inférieure à 0,20 lorsque la valeur de $\overline{r^2_m}$ est supérieure à 0,50.

$$\overline{r^2_m} = \frac{(r^2_m + r'^2_m)}{2} \qquad (20)$$

$$\Delta r^2_m = |r^2_m - r'^2_m| \qquad (21)$$

où $r^2_m = r^2(1 - \sqrt{r^2 - r^2_0})$ (22) and $r'^2_m = r^2(1 - \sqrt{r^2 - r'^2_0})$ (23)

Les paramètres r^2 et r_0^2 sont les coefficients de détermination entre les valeurs observées et prédites des composés (jeu d'apprentissage ou jeu de test) avec et sans intercept, respectivement. Le paramètre $r_0'^2$ a la même signification mais utilise les axes inversés.

- **Critères de validation externes ou "critères de Tropsha" [36,41].**

Ces critères sont au nombre de cinq :

- Critère 1: $R_{ext}^2 > 0{,}70$
- Critère 2: $Q_{ext}^2 > 0{,}60$
- Critère 3: $\frac{|R_{ext}^2 - R_0^2|}{R_{ext}^2} < 0{,}1$ avec $0{,}85<k<1{,}15$
- Critère 4: $\frac{|R_{ext}^2 - R_0'^2|}{R_{ext}^2} < 0{,}1$ avec $0{,}85<k'<1{,}15$
- Critère 5: $|R_{ext}^2 - R_0^2| < 0.3$

où, R_{ext}^2 représente le coefficient de détermination pour les molécules du jeu de test ; R_0^2 représente le coefficient de détermination de la régression entre les valeurs prédites et expérimentales pour les molécules du jeu de test sans interception ; $R_0'^2$ est le coefficient de détermination de la régression entre les valeurs expérimentales et prédites pour le jeu de test sans interception. k représente la pente de la ligne de corrélation (valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales avec intercept = 0) et k' est la pente de la ligne de corrélation (valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites avec intercept = 0). Ouanlo OUATTARA et al. **[42]** ont rapporté que si au moins 3/5 des critères de Tropsha sont vérifiés, le modèle QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) développé est considéré comme un modèle performant dans la prédiction de la propriété étudiée.

- **Lever (h_{ii}) [43]**

Le levier est une sorte de distance au barycentre des points dans l'espace des variables explicatives. Il identifie les observations anormalement éloignées des autres. Pour l'observation i

- $h_i = x_i(X^TX)^{-1}x^T$ (i=1,.., n)

où x_i est le vecteur ligne des descripteurs du composé i et X est la matrice du modèle déduite des valeurs des descripteurs de la série d'apprentissage. L'indice T se réfère à la matrice/vecteur transposé. La valeur critique du levier h^* est, en général, fixée à $\frac{3\,(k+1)}{n}$ **[44]**, où n est le nombre de composés de la série d'apprentissage, et k est le nombre de descripteurs du modèle. Si un composé a un résiduel et un levier qui dépasse la valeur critique h*, ce composé est considéré en dehors du domaine d'applicabilité du modèle élaboré.

2.4. Test de Shapiro-Wilk

Très populaire, le test de Shapiro-Wilk**[45]** est basé sur le paramètre W. En comparaison aux autres tests, il est particulièrement puissant pour les petits effectifs ($n \leq 50$). La statistique du test s'écrit :

$$W = \frac{\left[\sum_{i=1}^{k=\left[\frac{n}{2}\right]} a_i(y_{n-i+1}-y_i)\right]^2}{\sum_i (y_i-\bar{y})^2} \quad \text{avec } -a_i = a_{n-i+1} \qquad (25)$$

y_i correspond à la série des données triées

$\left[\frac{n}{2}\right]$ est la partie entière du rapport $\frac{n}{2}$

a_i sont des constantes générées à partir de la moyenne et de la matrice de variance covariance des quantiles d'un échantillon de taille n suivant la loi normale. Les constantes a_{n-i+1} sont fournies dans des tables spécifiques. La statistique W peut donc être interprétée comme le coefficient de détermination (le carré du coefficient de corrélation) entre la série des quantiles générées à partir de la loi normale et les quantiles empiriques obtenues à partir des données.

Les hypothèses nulle et alternative du test de Shapiro-Wilk sont les suivantes :

H_0: L'échantillon de taille n suit une loi normale

H_1: L'échantillon de taille n ne suit pas une loi normale

La valeur de la statistique W est d'autant élevée que la compatibilité avec la loi normale est crédible.

Si $W < W_{critique}$, rejette H_0 (26)

Si $W > W_{critique}$, ne rejette pas H_0 (27)

2.5. Test de Durbin-Watson

Développé par J. Durbin et G.Watson (1950, 1951), le test de Durbin-Watson**[46-48]** est utilisé pour détecter l'autocorrélation entre les résidus d'une régression linéaire. Dans la pratique, les termes d'erreurs sont souvent autocorrélés, ce qui peut entraîner une mauvaise estimation des paramètres. On suppose que les résidus ε_i sont stationnaires et distribués selon une loi normale de moyenne 0. Les hypothèses nulle et alternative du test de Durbin-Watson sont les suivantes :

H_0: Les résidus ne sont pas autocorrélés ($\rho = 0$)

H_1: Les résidus sont distribués selon un processus autorégressif d'ordre 1 (AR 1) ($\rho > 0$)

La statistique d du test s'écrit :

$$d = \frac{\sum_{i=2}^{n}(\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^2} \qquad (27)$$

où $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$ et y_i et $\hat{y}_i$ sont respectivement les valeurs observées et les valeurs prédites de de la réponse (variable dépendante) pour le composé i. Les valeurs critiques supérieure et inférieure, d_U (*Upper*) et d_L(*Lower*) ont été tabulées (table de Durbin-Watson) pour différentes valeurs de k (nombre de variables explicatives) et de n (taille de l'échantillon).

Si $d < d_L$, rejette H_0: $\rho = 0$; (28)

Si $d > d_U$, ne rejette pas H_0: $\rho = 0$; (29)

Si $d_L < d < d_U$, le test n'est pas concluant. (30)

3. Résultats et discussion

3.1. Valeurs des descripteurs moléculaires calculés

Dans cette étude, six descripteurs moléculaires ont été calculés et soumis aux deux critères fondamentaux de sélection. Parmi ceux-ci, les plus pertinents ont été retenus. Le **Tableau II** rapporte les valeurs de ces différents descripteurs.

Tableau II : Valeurs des descripteurs moléculaires calculés.

Jeu d'apprentissage						
COMPOSE	**E_{HF}(ua)**	**μ_D(D)**	**EI (eV)**	**AE(eV)**	**N(eV)**	**Q(e)**
TCNQ_1	-713,5112	1,2956	9,5405	1,3899	2,5695	5,2086
TCNQ_2	-752,5457	0,0048	9,4458	1,3011	2,6642	5,8597
TCNQ_3	-830,6153	1,1663	9,4003	1,1920	2,7096	6,8178
TCNQ_4	-1057,8633	0,0007	8,2606	1,3047	3,8494	7,3640
TCNQ_5	-979,7865	7,0566	8,8813	0,6940	3,2286	6,4581
TCNQ_6	-1620,9555	5,3314	9,4455	1,0323	2,6644	6,8626
TCNQ_7	-1620,9555	5,2417	9,4621	1,0187	2,6478	6,9503
TCNQ_8	-1620,9652	5,8346	9,7824	-0,0087	2,3275	7,0703
TCNQ_9	-899,9120	0,0009	8,9094	1,1041	3,2006	7,8243
TCNQ_10	-995,0777	3,2992	9,9220	1,1041	2,1879	4,3068
TCNQ_11	-2995,1456	2,5805	9,8140	1,0464	2,2960	4,0793
TCNQ_12	-5545,3515	0,0008	8,6467	0,9386	3,4632	5,1305
TCNQ_13	-1468,3189	0,0025	9,2999	1,1596	2,8100	5,2730
TCNQ_14	-1941,5576	3,7802	8,7349	1,1928	3,3750	6,0698
TCNQ_15	-1620,9586	7,5197	8,3741	1,6256	3,7359	6,0658
TCNQ_16	-1620,9677	0,0001	8,6198	1,5181	3,4901	6,0281
TCNQ_17	-1335,3861	7,0203	8,7387	0,4912	3,3712	11,2990
TCNQ_18	-1374,4254	5,9488	8,7072	0,4765	3,4028	11,8564
TCNQ_19	-1564,9354	7,0959	8,6876	0,4003	3,4224	12,8765
TCNQ_20	-1133,3549	0,6473	9,7514	1,6805	2,3585	4,5277
TCNQ_21	-872,1519	0,0013	9,9027	1,8052	2,2072	5,6343
TCNQ_22	-902,2406	0,0003	9,2234	1,0568	2,8865	7,3445
TCNQ_23	-1069,8062	0,0003	10,1011	2,1407	2,0088	6,3119
TCNQ_24	-1364,3140	4,8625	9,9789	0,8581	2,1310	8,0415
TCNQ_25	-674,4769	0,0021	9,6496	1,4810	2,4603	4,6139
TCNQ_26	-827,1226	0,0000	8,7850	1,6236	3,3250	5,6701
TCNQ_27	-827,1288	5,7800	9,6308	0,8752	2,4791	5,4756
TCNQ_28	-1285,1043	9,4298	8,7151	-0,1976	3,3949	8,3138

TCNQ_29	-1620,9606	5,6378	9,5770	0,5840	2,5330	7,0014
TCNQ_30	-1545,2181	0,0002	8,7107	1,0135	3,3993	5,7957
			Jeu de test			
TCNQ_31	-1620,9663	7,0390	8,4998	1,5061	3,6102	6,0774
TCNQ_32	-788,3593	2,2953	9,3892	1,2772	2,7208	5,9068
TCNQ_33	-1592,2326	0,0060	9,8505	1,8656	2,2595	4,4763
TCNQ_34	-857,8923	0,0021	10,3050	2,3642	1,8050	5,1098
TCNQ_35	-1179,6872	0,2582	9,8981	1,2878	2,2119	6,3227
TCNQ_36	-904,0091	0,0009	8,2744	1,6443	3,8355	6,0517
TCNQ_37	-1132,4472	9,0068	8,7627	-0,0397	3,3473	7,6001
TCNQ_38	-672,4243	5,6929	10,1493	1,0663	1,9607	5,6617
TCNQ_39	-773,3150	0,9722	9,7702	1,6506	2,3398	5,0955
TCNQ_40	-1684,8960	2,5177	10,1839	0,8423	1,9261	8,0745

3.2. Sélection des descripteurs moléculaires pertinents

- **Soumission des descripteurs moléculaires au critère de sélection 1**

Tableau III : Soumission des descripteurs moléculaires au critère 1

Equation	Coefficient de corrélation $\|R\|$	Descripteur rejeté si $\|R\| < 0,50$
$\mathbf{E_{exp} = f(E(HF))}$	0,1210	Rejeté
$\mathbf{E_{exp} = f(\mu_D)}$	**0,6025**	**Retenu**
$\mathbf{E_{exp} = f(EI)}$	0,3155	Rejeté
$\mathbf{E_{exp} = f(AE)}$	**0,9615**	**Retenu**
$\mathbf{E_{exp} = f(N)}$	0,3155	Rejeté
$\mathbf{E_{exp} = f(Q)}$	**0,6191**	**Retenu**

L'examen des données du **Tableau III** montre qu'il existe une relation de dépendance linéaire entre le potentiel de première réduction et les descripteurs : μ_D, AE, et Q vue que $|R| > 0,50$. Concernant, l'énergie électronique E(HF) et l'indice de nucléophilie N, il apparait clairement que $|R| < 0,50$. Ainsi, E(HF) et N doivent être systématiquement rejetés. Parmi ces différents descripteurs calculés, seulement AE, Q et μ_D seront donc soumis au critère 2.

- **Soumission des descripteurs moléculaires au critère de sélection 2**

Tableau IV : Soumission des descripteurs au critère 2

Corrélation entre :	Coefficient a_{ij}	Descripteurs indépendants si $a_{ij} < 0,7$
AE et μ_D	-0,1168	**Indépendants**
AE et Q	-0,1367	**Indépendants**
Q et μ_D	0,3514	**Indépendants**

A l'analyse des résultats du **Tableau IV**, les coefficients de corrélation partielle sont tous inférieurs à 0,70. Cela traduit que les descripteurs :AE, Q et μ_D sont indépendants deux à deux. Ces derniers peuvent donc coexister dans le même modèle QSPR. Aussi, en vue d'identifier les descripteurs qui contribuent réellement à la prédiction du potentiel de première réduction, des tests statistiques ont été également réalisés.

1. Elaboration du modèle QSPR : $\mathbf{E^1_{théo} = f(AE, Q \text{ et } \mu_D)}$

- **Equation de régression et test de Student du modèle QSPR**

Tableau V : Valeurs des coefficients de régression du modèle 3

Source	Coefficient	Erreur standard	t	C_{xi}(%)	*p-value*
Constante	-0,4237	0,0662	-6,3987	-	< **0,0001** (***)
AE	0,4769	0,0308	15,4791	73,01	< **0,0001** (***)
Q	-0,0180	0,0063	-2,8545	13,46	**0,0084** (**)
μ_D	0,0143	0,0050	2,8669	13,52	**0,0081** (**)

(**) Très significatif $\quad |t_{critique}| = 2,06$

Les coefficients de régression du **Tableau V** attribués aux différentes variables explicatives conduisent à l'équation de régression suivante:

$$\mathbf{E^1_{théo}} = -0,4237 + 0,4769 * \mathbf{AE} - 0,0180 * \mathbf{Q} + 0,0143 * \mathbf{\mu_D}$$

L'équation de régression indique que les coefficients des variables explicatives AE et μ_D sont positifs quand celui de Q est négatif. Dans ces conditions, le potentiel de première réduction évolue dans le même sens que AE et μ_D quand il évolue dans le sens contraire que Q. En effet, l'augmentation des paramètres AE et μ_D entraine une augmentation du potentiel redox théorique tandis qu'une grande valeur de la charge Q entraine une diminution du potentiel rédox. Pour la constante à l'origine et la variable explicative AE, on note des valeurs des *p-value* appartiennent à l'intervalle $[0; 0{,}001[$ montrant que ces dernières ont une influence hautement significative sur le potentiel de première réduction. En ce qui concerne, les variables Q et μ_D, l'on enregistre des valeurs de *p-value* appartiennent à $]0{,}001; 0{,}01]$. Ce qui montre que ces deux dernières variables ont une influence très significative sur le potentiel de première réduction de la famille de molécules étudiées. Les valeurs absolues du test statistique t et les valeurs des contributions révèlent que l'affinité électronique **AE** apporte encore la plus forte contribution (73,01 %) indiquant que celle-ci est le descripteur prédictif principal du potentiel de première réduction de la famille de TCNQ étudiées. La somme des charge de Mulliken **Q**, apporte une contribution de 13,46 % quand le moment dipolaire apporte $\boldsymbol{\mu_D}$ apporte une contribution de 13,52 %. Le classement des descripteurs par ordre décroissant de priorité de ces descripteurs dans prédiction du potentiel de première réduction est le suivant : $\mathbf{AE > Q > \mu_D}$.

- **Table d'Analyse de Variance (ANOVA) et test global de Fisher du modèle**

Tableau VI : Table ANOVA du modèle

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	*p-value*
Modèle	3	1,6541	0,5514	165,5894	< **0,0001** (***)
Erreur	26	0,0866	0,0033		
Total corrigé	29	1,7407			

Dans ce **Tableau VI** (table d'ANOVA), on note que la *p-value* appartient à l'intervalle $[0; 0{,}001[$ indiquant que l'équation de régression du modèle est hautement significative pour la prédiction du potentiel de première réduction de la série de molécules étudiées. Cette significativité est confirmée par la valeur très élevée du Fischer (F=165,5894) qui est très grande que la valeur limite de signification ($F_{limite} = 2{,}98$). Pour être plus précis, une des variables explicatives au moins est pertinente pour expliquer la variable dépendante (potentiel rédox). De plus, la variance expérimentale vaut TSS =1,7407 quand la variance théorique due au modèle vaut ESS=1,6541. Le récapitulatif des paramètres déterminés à partir de la table d'ANOVA est reporté dans **Tableau 7**.

- **Paramètres statistiques du modèle 3**

Tableau VII. Paramètres statistiques du modèle

n	R	R^2	$R^2_{ajusté}$	s	F
30	0,9748	0,9503	0,9445	0,0577	165,5894

On note dans le **Tableau VII** que le coefficient de corrélation est très élevé ($R = 0{,}9748$) .Ce qui signifie que le potentiel de première réduction est fortement corrélé avec les descripteurs sélectionnés. Le coefficient de détermination $R^2 = 0{,}9503$ traduit que 95,03 % de la variance expérimentale du potentiel de première réduction est expliquée par les descripteurs du modèle. En outre, l'écart-type ($s = 0{,}0577$) très faible montre un bon ajustement et une forte fiabilité de la prédiction .Certes, les paramètres statistiques ont donné des résultats satisfaisants cependant, il est nécessaire de procéder aux tests de validation de ce modèle.

3.3. Validation interne du modèle

- **Validation croisée Leave-One-Out du modèle**

Tableau VIII. Paramètres statistiques de la validation croisée LOO du modèle

n	Q^2_{LOO}	$\overline{r^2_m(LOO)}$	$\Delta r^2_m(LOO)$	PRESS	SDEP
30	0,9429	0,9259	0,0039	0,0994	0,0576

On note remarquablement que le coefficient de validation croisée LOO du modèle est supérieur à 0,90 ($Q^2_{LOO} > 0{,}90$). Ce qui prouve le modèle 3 est excellent dans la prédiction du potentiel de première réduction de la famille de molécules étudiées. Aussi, sur 100 molécules du jeu d'apprentissage, 94,29 ont leurs potentiels redox prédits. Le modèle 3 a donc une capacité prédictive très élevée vis-à-vis des molécules du jeu d'apprentissage. Ce résultat montre donc que notre le modèle QSPR élaboré est très peu sensible à une opération de mettre à part une molécule et de la remettre dans la série d'apprentissage (Leave-One-Out) car le coefficient de validation croisée Q^2_{LOO} est proche de celui de détermination R^2. Ce qui justifie sa robustesse. Concernant le coefficient $\overline{r^2_m(LOO)}$, sa valeur est supérieure à 0,50 quand celle de $\Delta r^2_m(LOO)$ est inférieure à 0,2. En conséquence, pour la prédiction du potentiel redox du jeu d'apprentissage, le modèle est acceptable. Pour savoir si modèle QSPR établi est hasardeux, le test de randomisation de la propriété étudiée a été réalisé.

- **Test de Y-randomisation du modèle**

Dans le cas de la randomisation, une permutation circulaire (soit 29 itérations) a été effectuée. Le récapitulatif des valeurs moyennes des paramètres de randomisation sont donnés dans le **Tableau IX.**

Tableau IX : Valeurs moyennes des paramètres de la randomisation du modèle 3

Paramètre randomisé	R_r^2	s_r	F_r	${}^cR_P^2$
Valeur moyenne	0,1397	0,2397	1,5218	0,8777

La valeur moyenne du coefficient de détermination randomisé R_r^2 est très faible ($R_r^2 = 0{,}1397$) indiquant que l'équation de la droite de régression détermine seulement 13,97 % de la distribution des points (potentiel de première réduction). De plus, il y a une forte dispersion du nuage des points autour de la droite de régression confirmé par un écart-type randomisé élevé (s_r=0,2397). La valeur très faible de la statistique ($F_r = 1{,}5218$) du modèle randomisé montre l'équation du modèle randomisé est pas significative. Pour ce qui est du paramètre corrigé ${}^cR_P^2$ de Todeschini, sa valeur est largement supérieure à 0,50 (${}^cR_P^2 > 0{,}50$). Le paramètre ${}^cR_P^2$ étant supérieur à 0,50, le modèle QSPR élaboré n'est pas dû aux corrélations fortuites.

3.4. Validation externe du modèle

- **Paramètres de validation externe du modèle**

Tableau X : Paramètres statistiques de la validation externe du modèle

n_{ext}	R_{ext}^2	Q_{ext}^2	$\overline{r_m^2(test)}$	$\Delta r_m^2(test)$	PRESS (test)	RMSEP
10	0,9544	0,9394	0,9449	0,0000	0,0352	0,0593

De l'analyse des données du **Tableau X**, il est à signifier que modèle a un pouvoir prédictif très élevé en raison de la valeur élevée du coefficient de validation externe ($Q_{ext}^2 = 0{,}9394$). Cela traduit que sur 100 molécules du jeu de test, 93,94 ont leurs potentiels redox prédits par le modèle 3. De même, 95,44 % de la variance expérimentale du potentiel de première réduction est expliquée par les descripteurs du modèle 3. Pour ce qui concerne $\overline{r_m^2(test)}$, on note une valeur est supérieure à 0,50 tandis que celle de $\Delta r_m^2(test)$ est inférieure à 0,2. Ainsi, le modèle 1 est acceptable pour la prédiction du potentiel redox des molécules jeu de test. De plus, les cinq (05) critères de Tropsha ont été vérifiés**.**

- **Vérification des critères de Tropsha du modèle**

Critère 1 : $R_{ext}^2 = 0{,}9544 > 0{,}70$

Critère 2 : $Q_{ext}^2 = 0{,}9394 > 0{,}60$

Critère 3 : $\frac{|R_{ext}^2 - R_0^2|}{R_{ext}^2} = 0{,}0001 < 0{,}1$ et $k = 1{,}0007$ avec $0{,}85 < k < 1{,}15$

Critère 4 : $\frac{|R_{ext}^2 - R_0'^2|}{R_{ext}^2} = 0{,}0001 < 0{,}1$ et $k' = 0{,}9639$ avec $0{,}85 < k' < 1{,}15$

Critère 5 : $|R_{ext}^2 - R_0^2| = 0{,}0001 < 0{,}3$

On constate que tous les cinq (05) critères de Tropsha sont vérifiés. Par ricochet, le modèle est très performant dans la prédiction du potentiel de première réduction des molécules du jeu de test de la base de données expérimentales.

3.5. Comparaison entre valeurs prédites par le modèle et valeurs expérimentales du potentiel rédox du jeu de test.

Les valeurs théoriques des potentiels redox ont été comparées aux valeurs expérimentales en s'appuyant sur les constantes de régression des graphes $E_{théo}^1 = f(E_{exp}^1)$ de la **Figure 1** et $E_{exp}^1 = f(E_{théo}^1)$ de la **Figure 2**.

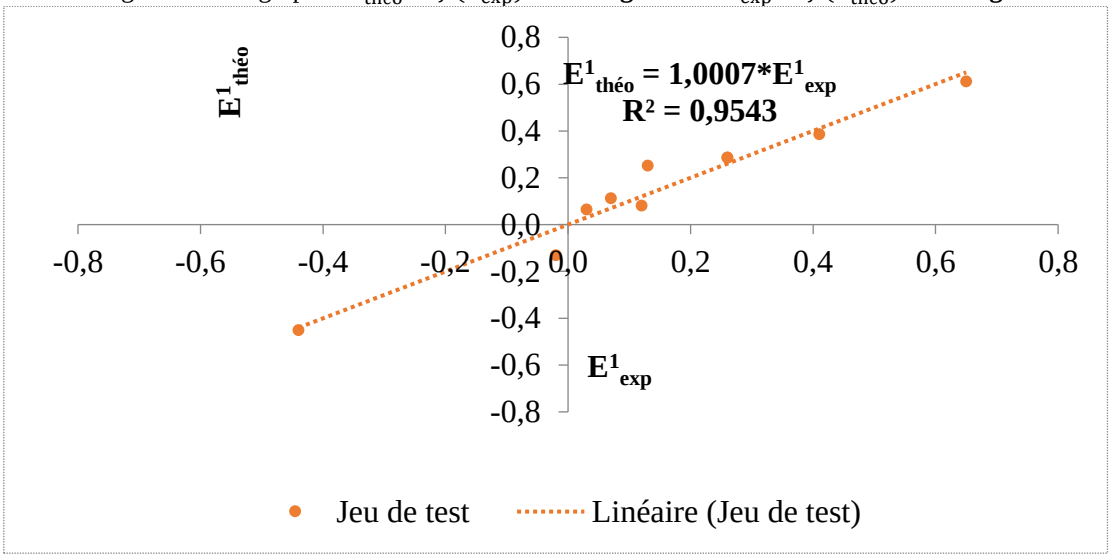


Figure 1 : Graphe $E_{théo}^1 = f(E_{exp}^1)$ de la série de test du modèle (intercept=0)

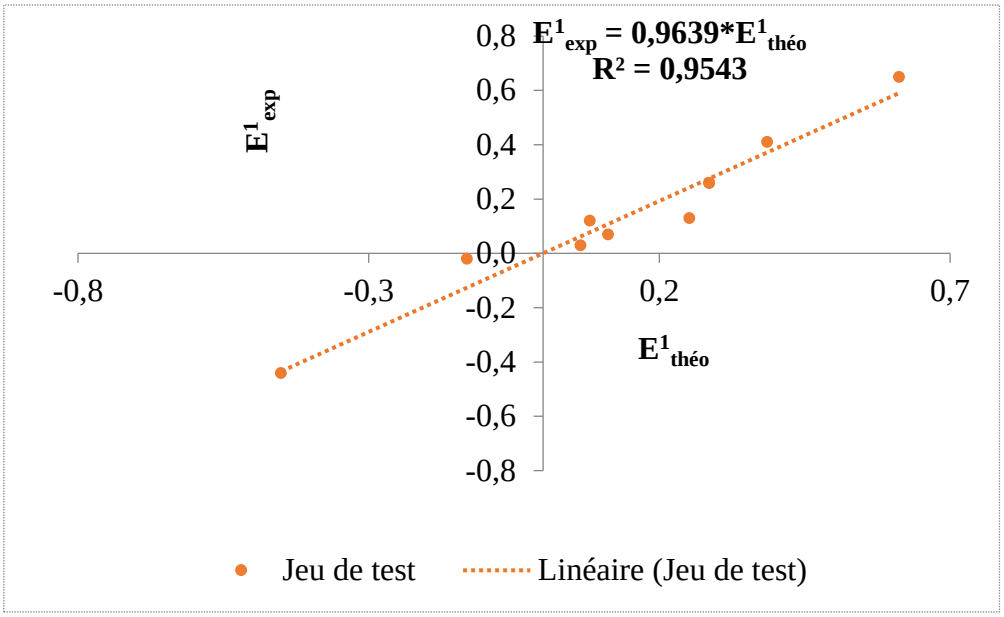


Figure 2 : Graphe $E^1_{exp}=f(E^1_{théo})$ de la série de test du modèle (intercept=0)

D'après les **Figures 1** et **2**, les valeurs des coefficients directeurs k=1,0007 et k'=0,9639 sont très voisines de l'unité. Ce qui signifie, la valeur de la propriété redox calculée est très proche de la valeur expérimentale ($E^1_{théo} \approx E^1_{exp}$). Ce qui conduit à un rapport plus proche de l'unité. Les résultats de la validation externe prouvent encore que le modèle très performant dans la prédiction du potentiel de première réduction de la série de molécules étudiées. Il peut être utilisé efficacement pour la prediction du potentiel de première réduction de nouveaux TCNQ appartenant à son domaine d'applicabilité.

3.6. Corrélation entre valeurs prédites par le modèle et valeurs expérimentales du potentiel redox

A travers la distribution du nuage des points autour de la droite de régression de la figure la **Figure 3**, on note qu'il y a une forte corrélation linéaire entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales du potentiel de première réduction. Sur la **Figure 4**, on constate qu'il y a une similitude entre les courbes des valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales notamment pour le jeu de test. En conséquence, ces graphes confirment que le modèle est validé et est très performant dans la prédiction du potentiel redox. Ce qui traduit également l'adéquation du niveau de théorie employé pour l'élaboration de ce modèle QSPR.

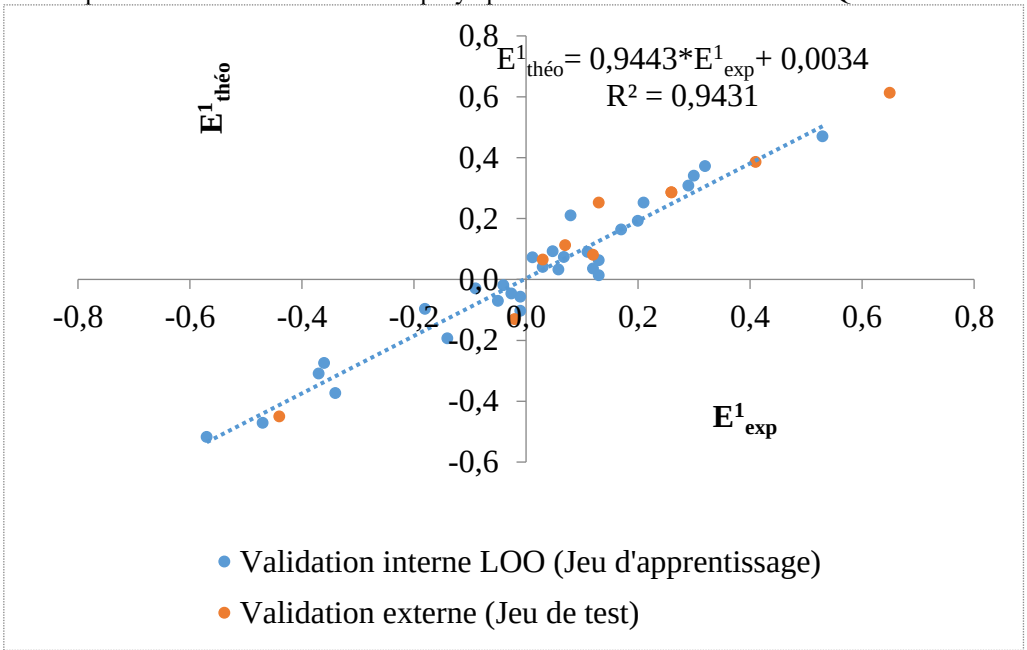


Figure 3. Diagramme de dispersion $E^1_{théo} - E^1_{exp}$ du modèle

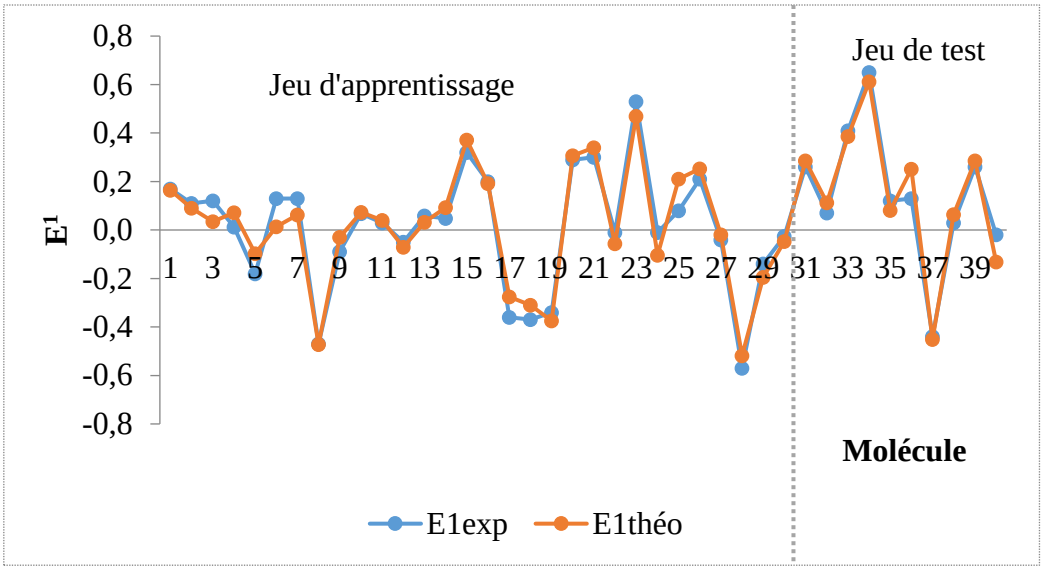


Figure 4. Similarité entre valeurs prédite par le modèle et valeurs expérimentales

3.7. Tests de normalité et d'autocorrélation des résidus du modèle

- **Test de Shapiro-Wilk du modèle**

Tableau XI : Valeurs des paramètres du test de Shapiro-Wilk du modèle

W	$W_{critique}$	p-value	$1-\alpha$
0,9778	0,940	0,6086	0,05

L'analyse des valeurs du **Tableau XI** montre que la *p-value* calculée est supérieure à $1-\alpha = 0{,}05$ (niveau de signification de 5%). Pour ce qui est de $W_{critique}$, on note une valeur est inférieure à celle de W calculé. En conséquence, l'hypothèse de normalité est compatible avec nos données. Cette distribution normale est confirmée par la répartition du nuage de points selon la première bissectrice (la droite d'équation $y = x$)(**Figure 5**).

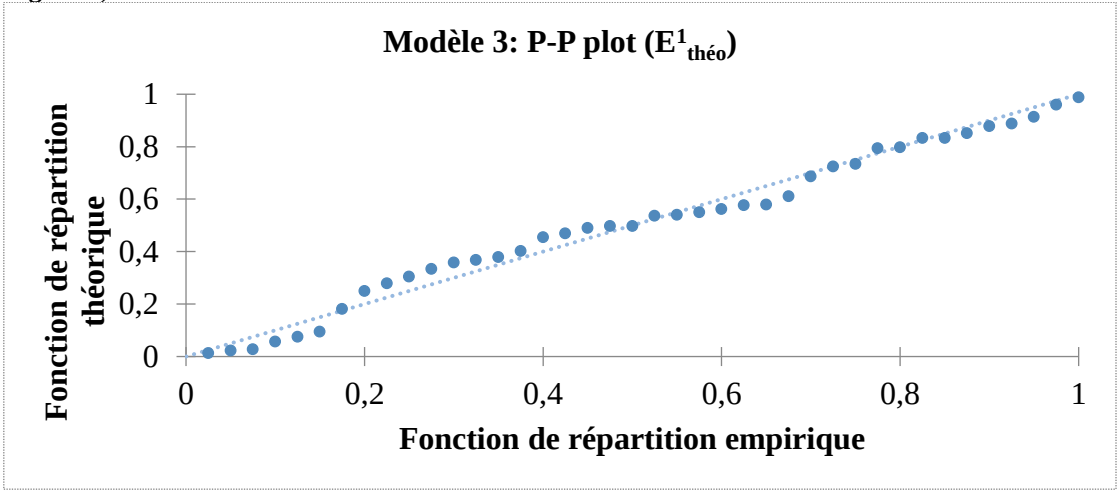


Figure 5 : Graphe P-P plot ($E^1_{théo}$) du modèle

- **Test de Durbin-Watson du modèle**

Tableau XII : Valeurs des paramètres du test de Durbin-Watson modèle

d	d_L	d_U	p-value	$1-\alpha$
1,8706	1,34	1,66	0,3060	0,05

Les données du **Tableau XII** montrent le test statistique calculé d est supérieur à la critique maximale (dU=1,66). Aussi, la *p-value* calculée est supérieure à $1-\alpha = 0{,}05$ (niveau de signification de 5%). Il est donc clair que les résidus ne sont pas autocorrélés. Ces résidus ne contiennent aucune information pouvant influencer la prédiction du potentiel de première réduction par le modèle. Cette interprétation est confirmée par la distribution aléatoire du nuage de points sur la **Figure 6**.

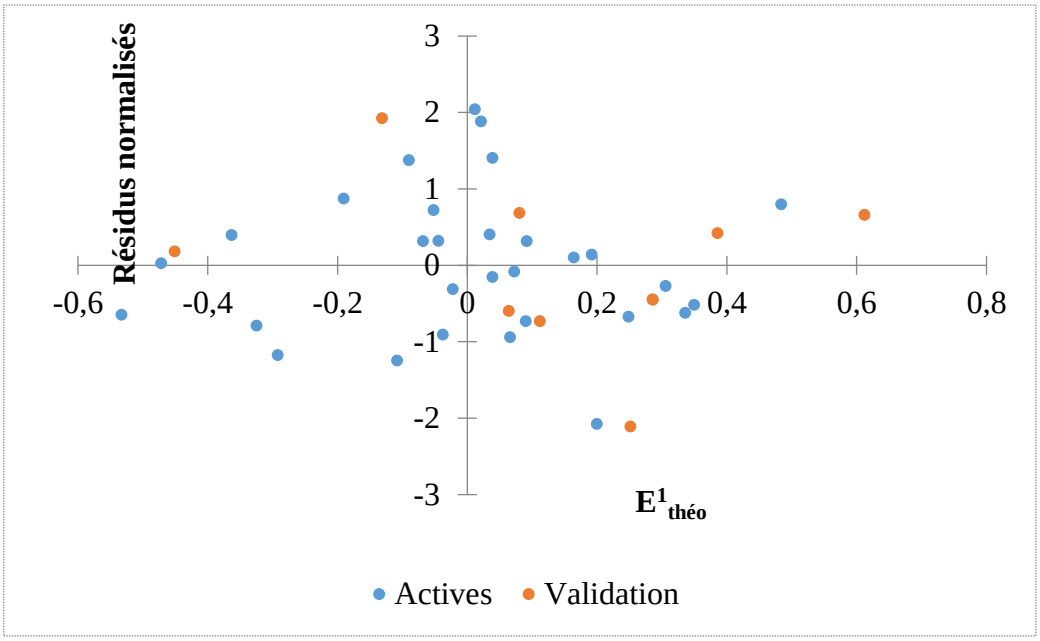


Figure 6 : Graphe résidus normalisé=$f(E^1_{théo})$ du modèle

3.8. Domaine d'applicabilité du modèle

A partir des valeurs de ce tableau, le diagramme de Williams a été représenté :

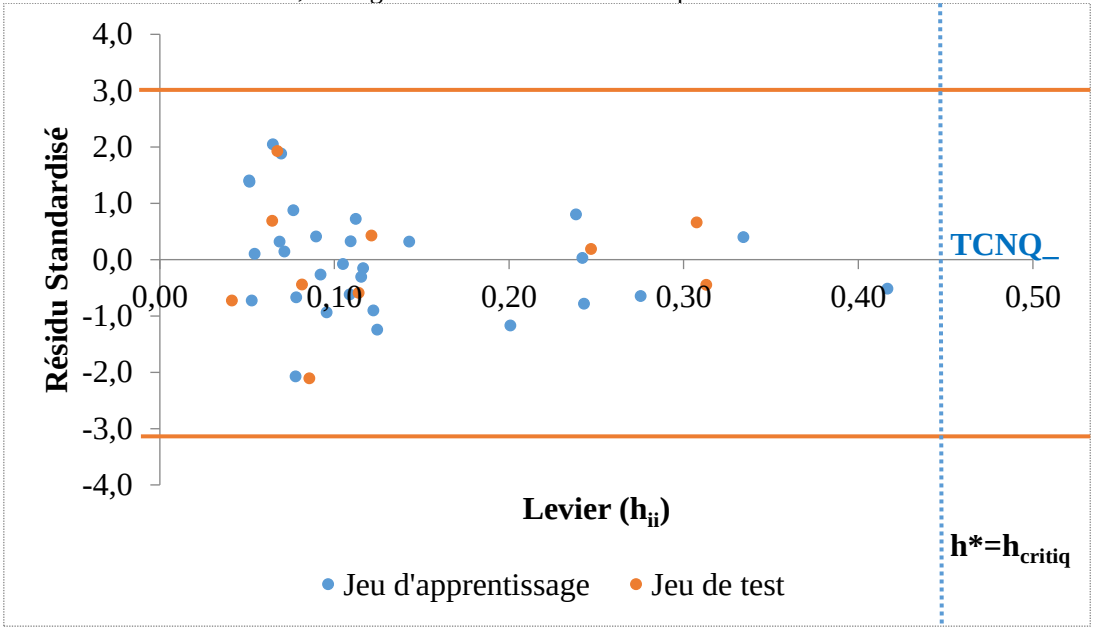


Figure 7 : Diagramme de Williams du modèle

Sur le diagramme de Williams, l'on remarque toutes les observations du jeu d'apprentissage ont leurs résidus standardisés et studentisés compris entre ±3 unités d'écart-type. Il en de même pour le jeu de test. Cela traduit qu'aucune observation des deux jeux n'est aberrante. Par ailleurs, les leviers obtenus sont tous inférieurs à la valeur seuil ($h^* = 0{,}4000$) hormis celui de TCNQ_15. L'observation TCNQ_15 a son levier supérieur à la valeur seuil mais avec un résidu standardisé bas (valeur comprise entre ±3 unités d'écart-type) traduisant que cette dernière renforce le modèle QSPR élaboré et augmente sa précision dans la prédiction : c'est bon point influent vue qu'il appartient au jeu d'apprentissage. Les résultats de la validation externe révèlent que le modèle peut être utilisé comme modèle de prédiction du potentiel redox de TCNQ futurs appartenant à cette même famille figurant dans son domaine d'applicabilité.

4. Conclusion

Dans ce travail, il était question de faire une étude de Relation Quantitative Structure-potentiel de première réduction d'une série de quarante (40) dérivé de Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). Un modèle QSPR prédictif dépendant de trois (03) descripteurs moléculaires a été établi. Ce sont : l'affinité électronique (AE), la somme de

la valeur absolue des charges de Mulliken (Q) et le moment dipolaire (μ_D). Ce modèle affiche divers paramètres statistiques et de validations très satisfaisants (R^2=0,9503 ; S=0,0577 ; F=165,5894 ; Q^2_{LOO}=0,9429 ; Q^2_{ext}=0,9394 ; $\overline{r^2_m(LOO)}$=0,9259 ; $\Delta r^2_m(LOO)$=0,0039). Ces différents paramètres révèlent que le modèle QSPR élaboré est validé et est performant dans la prédiction de potentiel de première réduction. Il est acceptable comme modèle de prédiction. Conséquemment, il peut être désormais utilisé pour prédire le potentiel de première réduction de TCNQ futurs de la même famille entrant dans son Domaine d'Applicabilité. C'est pourquoi, nous en perspective envisageons d'exploiter ce modèle pour de concevoir de nouveaux dérivés de de Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) avec de pouvoir oxydants modérés.

5. Bibliographie

[1] D S Acker, R J Harder, W R Hertier, W Mahler, L R Melby, R E Benson and W E Mochel, J Am Chem Soc, 1960, 82, 6408,

[2] D S Acker and W R Hertier, J Am Chem Soc, 1962,84,3370

[3] Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. ,*Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan,Journal of the American Chemical Society, 84(17), 3374–3387,* **1962**

[4] R.C. Wheland, *Correlation of Electrical Conductivity in Charge-Transfer Complexes with Redox Potentials, Steric Factors, and Heavy Atom Effects*, J. Amer. Chem. Soc., 98(13), 3926-3930, **1976**

[5] H N McCoy and W C Moore, J Am Chem Soc, 1911,33,273,

[6] H Kraus, J Am Chem Soc, 1913, 34, 1732

[7] J B Torrance, Acc Chem Res, 1979, 12, 79

[8] P N Prasad and D J Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley, New York, 1991,

[9] R Dagam, Chem Eng News, 1996, 74 (10), 22

[10] P M Chaikin and R L Greene, Physics Today, 1986, 24

[11] L R Melby, R J Harder, W R Hertler, W Mahler, R E Benson and
W E Mochel, *J Am Chem Soc*, 1962, 84, 3374

[12] J Ferraris, D O Cowan, V V Walatka, Jr and J H Peristein, *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 948

[13] L B Coleman, M J Cohen, D J Sandman, F G Yamagishi, A F GaritoandA J Heeger, *Solid State Commun*, 1973, 12, 1125

[14] T E Phillips, T J Kistenmacher, J P Ferraris and D O Cowan, J *Chem Soc, Chem Commun*, 1973,471

[16] A F GaritoandA J Heeger, *Acc Chem Res*, 1974,7

[17] James J. Delaney B.Sc., Synthesis of New Heterocyclic TCNQ Analogues, Doctorate of Philosophy, Dublin City University (School of Chemical Sciences), 202 p, **1997**.

[18] J R Andersen, O Jorgensen, Organic Metals; Mono- and 2,5-Di-substituted 7,7,8,8-tetracyano-pquinodimethanes and Conductivities of their Charge-transfer Complexes, *J. Chem Soc. Perkin Trans I*, 3095-3098, **1979**.

[19] R. C. Wheland, J. L. Gillson, Synthesis of Electrically Conductive Organic Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 98,3916-3925, **1976**.

[20] J. P. Ferraris, G. Saito, Organic Metals with Asymmetric Acceptors : The Monofluorotetracyanoquino-dimethane Anion, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*., 992-993, **1978**.

[21] G. Saito, J. P. Ferraris, Difluorotetracyanoquinodimethane : Electron Affinity Cut -off for 'Metallic' Behaviour in a Tetrathiafulvalene Salt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1027-1029, **1979**.

[22] Y. Tsubata, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai, T. Miyashi, Tetracyanoquinodimethanes fused with 13,s-thiadiazole and pyrazine units, *heterocycles*, 33, 337-348, **1992**.

[23] Y. Yamashita, Novel Electron Acceptors and Donors Containing Fused-heterocycles, *J. Org. Syn. Chem*., 47(12), 1108-1117, **1989**

[24] R Dennington, T Keith and J Millam., GaussView Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2009**.

[25] 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**.

[26] ACDLABS 10, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, ON, Canada, **2015**.

[27] Microsoft ® Excel ® **2010**.

[28] XLSTAT Version 2014.5.03, Copyright Addinsoft 1995-2014, **2014**.
[29] Minitab® 18
[30]: Snedecor G. W., Cochran W. G., *Statistical methods*, Wiley-Blackwell, 503 p, **1991**
[31] Vessereau A., Méthodes statistiques en biologie et en agronomie, *Lavoisier (Tec & Doc)*. *Paris*, 538 p, **1988**.
[32] Chatterje S. and Hadi A.S., Regression Analysis by Example. 4th Edition, John
Wiley & Sonc, Inc., Hoboken, 366 p, **2006**.
[33] A. F. Siegel, Practical Business Statistics, *IRWIN*, 3rd edition, **1997**.
[34] P. Besse., Pratique de la modélisation statistique, Publications du laboratoire de statistique et Probabilité, **2003**.
[35] R. D. Cook, S. Weisberg, An introduction to Regression Graphics, *Wiley Series in probability and mathematical statistics*, 265 p, **1994**.
[36] Golbraikh A., Tropsha A., Beware of q2!, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 20, 269-276, **2002**.
[37] Todeschini R. Milano, Chemometrics and QSAR Research Group, University of Milano Bicocca, Milano, Italy (personal communication), 2**010**.
[38] P. P. Roy, S. Paul, I. Mitra, K. Roy, On Two Novel Parameters for Validation of Predictive QSAR Models, *Molecules, 14*, 1660-1701, **2009**.
[39] Consonni V., Ballabio D., Todeschini R., Evaluation of model predictive ability by external validation techniques, *J. Chemometrics*, *24*(3-4), 194-201, **2010**.
[40] Roy K., Mitra I., Kar S., Ojha P. K., Das R. N., Kabir H., Comparative studies on some metrics for external validation of QSPR models, *J. Chem Inf Model*, 52, 396–408, **2012**.
[41] Tropsha A., Gramatica P., Gombar V.K., The Importance of Being Earnest:
Validation Is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models, *QSAR & Comb. Sc.*, 22, 69-77, **2003**.
[42] O. Ouattara, N. Ziao, Quantum Chemistry Prediction of Molecular Lipophilicity Using Semi-Empirical AM1 and *Ab Initio* HF/6-311++G Levels, *Computational Chemistry*, 5, 38-50, **2017**.
[43] P. Gramatica, Principles of QSAR models validation: internal & external, *QSAR and Combinatorial Sciences*, 26, 694–701, **2007**.
[44] T.I. Netzeva, A.P. Worth, T. Aldenberg, R. Benigni, M.T.D. Cronin, P. Gramatica, J.S.
Jaworska, S. Kahn, G. Klopman, C.A. Marchant, G. Myatt, N. Nikolova-Jeliazkova, G.Y.
Patlewicz, R. Perkins, D.W. Roberts, T.W. Schultz, D.T. Stanton, J.J.M. Van De Sandt, W.Tong, G. Veith, C. Yang, Current status of methods for defining the applicability domain of (quantitative) structure–activity relationships, *Alternatives to Laboratory Animals*, 33(2), 155–173, **2005**.
[45] Shapiro S. S. and Wilk M. B., *An analysis of variance test for normality (Complete Samples)*, Biometrika, 52(3-4), 591-611, **1965**
[46] Durbin J. and Waston G. S., *Testing for serial correlation in Least Squares Regression*, H. Biometrika, 38(1-2), 159-179, **1951**
[47] James G. MacKinnon, *Durbin-Watson Statistic. The New Palgrave Dictionary of Economics*, Palgrave Macmillan (ed.*)*, 1-3, **2008**
[48] Samprit Chattefuee, Ali S. Hadi, *Regression analysis by example*, fourth edition, 366p, **2006**

Synthèse, Caractérisation et calcul de Chimie quantique de 2-oxo-2H-chromen-3-yl Acétate

Abou Akoun[1], Sosso Siaka[2], Kouassi Affiba Florance[3], Djandé Abdoulaye[2]

[1]Département Génie Electrique et Electronique (GEE), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny Yamoussoukro, Côte d'Ivoire
[2]Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux, Equipe de Recherche : Chimie Organique et Phytochimie, Université Joseph KI-ZERBO, Ouagadougou, Burkina Faso
[3]Laboratoire de Physique Fondamentale et appliquée, Université d'Abobo Adjamé—Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire
* Courriel de l'auteur correspondant : abouakoun@gmail.com

Résumé : Le noyau coumarinique est présent dans plusieurs molécules d'importance pharmaceutique couvrant anti-VIH, anti-oxydant, etc. Compte tenu de leur importance, nous avons synthétisé le composé (I) par acylation du chroman-2,3-dione et caractérisé sa structure. Aussi, nous avons déterminé les orbitales frontières, leur écart d'énergie et l'hyperpolarisabilité (β) qui caractérise les propriétés d'optiques non-linéaires (NLO). Pour atteindre ces objectifs, nous avons soumis (I) à la diffraction des rayons X. A l'aide du package WINGX [1], nous avons déterminé la structure 3D et analysé le composé. Quant aux calculs de chimie quantique, nous avons utilisé les logiciels GAUSSIAN-09W [2] et GAUSSIAN-VIEW6.0 [3]. La structure de (I) a donné des valeurs de longueurs de liaisons, d'angles de valence, d'angles dièdres conformes aux valeurs de référence [4]. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène et des interactions de courtes liaisons. Les calculs théoriques ont montré que (I) est polarisable, a une réactivité chimique élevée et une faible stabilité cinétique à cause du faible écart d'énergie HOMO-LUMO (4.574eV). Aussi, (β) de $0.3278x10^{-30}$esu est supérieur à celle de l'urée ($0.1947x10^{-30}$esu) [5] indiquant les propriétés NLO de (I).
Nous recensons actuellement les molécules coumariniques pour la complexation moléculaire.
Mots-clés : Coumarine, Liaisons hydrogène, Chimiques Quantiques.

Synthesis, Characterization and Quantum Chemical Calculations of 2-oxo-2H-chromen-3-yl Acetate

Abstract: Coumarins form the core of several molecules of pharmaceutical importance covering anti-HIV, anti-oxidant, …, etc. In view of their importance, we have synthesized by acylation of chroman-2,3-dione a new coumarin derivative (I). Our main objective here is to characterize its structure and compute some chemical properties covering frontier molecular orbitals, their energy gap and the first-order hyperpolarizability (β) which makes decision for nonlinear optics (NLO) properties. To achieve these objectives, we subjected (I) to X-ray diffraction. By using the WINGX [1] package, we determined the 3D structure and analyzed it. As for quantum chemistry calculations, we used GAUSSIAN-09W [2] and GAUSSIAN-VIEW6.0 [3] software. The 3D structure of this new molecule gave values of bond lengths, valence angles and torsion angles consistent with the reference values [4]. The structure is stabilized by hydrogen bonds and short intermolecular contacts. Theoretical calculations showed that (I) is) is polarizable, has high chemical reactivity and low kinetic stability due to the low HOMO-LUMO energy gap of 4.574eV. Also, the (β) value of $0.3278x10^{-30}$esu is higher than that of urea ($0.1947x10^{-30}$esu) [5], indicating the NLO properties of (I).
We are currently synthetizing coumarin molecules for molecular complexation purpose.
Keywords: Coumarin, Hydrogen Bonds, Quantum Chemistry

1. Introduction

Les dérivés coumariniques attirent une attention particulière en raison de leurs propriétés biologiques largement répandues couvrant la lutte contre le VIH [6,7], anticoagulant [8], antioxydant [9], antitumoral [10], antibactérien [11] et anti-inflammatoire [12].
Compte tenu de leur importance et dans le prolongement de nos travaux sur l'analyse de la structure cristalline des dérivés coumariniques [13-14], nous rapportons ici la synthèse, la structure cristalline, l'optimisation de la géométrie et le calcul de quelques propriétés chimique du composé (I) telles que l'écart d'énergie des orbitales frontières HOMO-LUMO, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité (β) qui caractérise les propriétés d'optiques non-linéaires (NLO).

2. Matériel et méthodes

2.1 Synthèse de la molécule

Dans un ballon à col rond de 100 ml surmonté d'un condenseur, nous avons introduit successivement de l'éther diéthylique (25 ml), de l'anhydride acétique (0,65 ml; 6,17 mmol) et de la pyridine (2,35 mL ;

4,7 équivalents molaires). Tout en remuant fortement, du chroman-2,3-dione (1g ; 6,17 mmol) a été ajouté en petites portions sur 30 min. Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 h, puis versé dans une ampoule à décanter contenant 40 mL de chloroforme et lavé avec une solution diluée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit entre 2 et 3. La phase organique a été extraite, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur le sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et le solvant éliminé. Le précipité obtenu est filtré par aspiration, lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans du chloroforme pour obtenir des cristaux laminaires jaunes du composé (I) : rendement 72 % ; Mpt. 371-373 K.

2.2. Spectre de masse d'ionisation par électrospray

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre QTRAP 3200 équipé d'une source d'ionisation de pression d'air assistée pneumatiquement (API) pour les expériences ESI-MS^+.

Tension électrospray (ISV) : 5500V; tension d'orifice (OR) : 20 V ; pression de gaz de nébulisation (air): 10 psi et le spectre de masse est obtenu avec un analyseur quadripolaire.

2.3. Spectre IR

Le spectre infrarouge a été mesuré avec un spectromètre infrarouge Bruker IFS à transformée de Fourier 66/S (FT-IR), en utilisant la technique ATR (Attenuated Total Reflectance). L'échantillon (poudre ou cristal) est directement placé sur un cristal de germanium et le spectre est obtenu à l'aide d'un détecteur (MCT). Les bandes d'absorption sont exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}) avec une résolution de 1 cm^{-1}.

2.4. Spectre ^1H et ^{13}C

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 à 400 et 100 MHz respectivement, en utilisant le TMS comme étalon interne (déplacements chimiques en δ ppm, J en Hz) et le DMSO-d6 est pris comme solvant.

2.5. Analyse de la structure cristalline

Les données de diffraction sont recueillies à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Oxford Diffraction SuperNova, Dual, Cu à zéro, AtlasS2 [15] utilisant un monochromateur à miroir et un rayonnement Kα du Cu (λ=1,54184 Å) à 298 K. La structure brute a été déterminé par méthodes directes avec SIR2014 [16] incorporé dans le package WinGX et affinée avec la méthode des moindres carrés utilisant la matrice complète du programme SHELXL2014 [17] sur les paramètres de position et d'anisotropies des atomes non-hydrogène. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés en positions théoriques [C—H=0,93 (aromatique), 0,96 Å (méthyl)] et affiné avec l'approximation « riding model approximation » contraignant U_{iso} (H) à 1,2 (groupe aromatique) ou 1,5 (méthyle groupe) fois U_{eq} de l'atome porteur respectif.

2.6. Procédures de Calcul

L'optimisation de la géométrie du composé (I) a été réalisée avec le logiciel GAUSSIAN09 utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associé à la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-311^{++}G (d, p). La structure cristallographique a été utilisée comme structure de départ pour les calculs.

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse des spectres

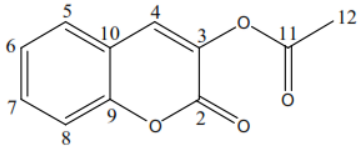


Figure 1. Schéma de numérotation des atomes pour l'analyse des spectres.

3.1.1. Spectre de masse d'ionisation par électrospray

Dans le spectre [5], les positions des ions $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$ et $[M+Na]^+$ à m/z 205, 222 et 227 respectivement, nous ont permis de déterminer le poids moléculaire de 204 $g.mol^{-1}$ qui correspond à la formule brute $C_{11}H_8O_4$.

3.1.2. Spectre infrarouge

Le spectre FT-IR [5] de ce composé a montré une forte bande d'absorption à 1776.7 cm^{-1} correspondant à $\bar{\upsilon}_{C=O}$ (ester) et une bande d'absorption moyenne à 1731.8 cm^{-1} attribué à $\bar{\upsilon}_{C=O}$ (lactone). Les bandes observées à 1081.7 et 1189.8 cm^{-1} sont attribuables à $\bar{\upsilon}_{C-O}$ (lactone) et $\bar{\upsilon}_{C-O}$ (ester), respectivement. Le cycle aromatique a donné une bande faible à 3064 cm^{-1} ($\bar{\upsilon}_{C-H}$) et une bande moyenne à 1607.4 cm^{-1} ($\bar{\upsilon}_{C=C}$).

3.1.3. Spectre ^{1}H-RMN

L'analyse (déplacements chimiques et constantes de couplage) du spectre ^{1}H-RMN [5] montre six signaux dont cinq dans la gamme 6-8,5 ppm indiquant des hydrogènes aromatiques. Les trois protons équivalents du groupement méthyle sont apparus sans ambiguïté à 2,49 ppm.

^{1}H-NMR (DMSO-d6, 400 MHz, δ ppm): 8.00 (s, 1H, H-4); 7.72 (dd, 1H, *J*=8.0, 2.1 Hz, H-5); 7.39 (td, 1H, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6); 7.62 (td, 1H, *J*=8.0, 2.1 Hz, H-7); 7.46 (d, 1H, *J*=8.0 Hz, H-8); 2.49 (s, 3H, H-12).

3.1.4. Spectre ^{13}C-RMN

Le spectre ^{13}C RMN [5] montre, comme attendu, onze pics.

^{13}C-NMR (DMSO-d6, 100 MHz, δ ppm): 156.08 (C-2); 135.33 (C-3); 125.04 (C-4); 131.47 (C-5); 128.44 (C-6); 131.68 (C-7); 116.16 (C-8); 151.52 (C-9); 118.27 (C-10); 168.19 (C-11); 20.12 (C-12).

3.1.5. Spectre DEPT-135

Le spectre du composé (I) [5] montre six pics positifs indiquant les cinq carbones tertiaires (aromatiques) et le blindé carbone primaire du groupement méthyle. C'est aussi intéressant de noter que les carbones quaternaires (C-2, C-3, C-9, C10 et C-11) sont absents.

^{13}C (DEPT-135)-RMN (DMSO-d6, 100 MHz, δ ppm) :125.04 (C-4); 131.47 (C-5); 128.44 (C-6); 131.68 (C-7); 116.16 (C-8); 20.12 (C-12).

3.1.6. Conclusion de l'analyse des spectres

Le recoupement de ces informations provenant de l'analyse spectrométrique permet de confirmer le schéma de la molécule synthétisée.

Aussi, d'autres études telles que l'étude cristallographique aux rayons X et les calculs théoriques pourront également être utilisées pour confirmer cette conclusion.

3.2. Détermination de structure

3.2.1. Résultats de la détermination

Tableau 1 : Paramètres d'appréciation de la qualité de la détermination de la structure

Réflexions indépendantes	2260	Indices finales R [$F^2 > 2.0\ \sigma(F^2)$]	$R_1 = 0.0384$ $w_R = 0.1130$
Réflexions avec I > 2 σ(I)	2223	Densité calculée [$g.cm^{-3}$]	1.435
Paramètres affinés	181	$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$(e. $Å^{-3}$)	0.143, -0.222
Facteur d'accord	1.108	$(\Delta/\sigma)_{max}$	< 0.001

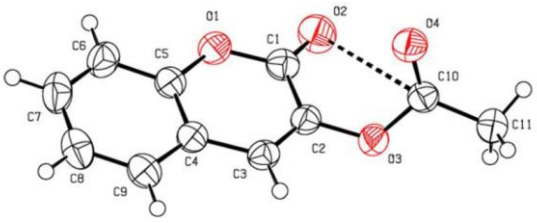


Figure 2. Une vue ORTEP de (I) avec la numérotation atomique. La lignes en pointillée indiquent un court contact intramoléculaire.

Tableau 2 : Longueurs de liaison expérimentales

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
O3—C10	1.3756 (14)	O2—C1	1.1970 (15)	C5—C6	1.3852 (18)
O3—C2	1.3899 (14)	C4—C5	1.3899 (16)	C9—C8	1.3762 (19)

O1—C1	1.3719 (15)	C4—C9	1.3982 (17)	C6—C7	1.380 (2)
O1—C5	1.3787 (15)	O4—C10	1.1899 (15)	C10—C11	1.4870 (17)
C3—C2	1.3343 (16)	C2—C1	1.4606 (16)	C8—C7	1.386 (2)
C3—C4	1.4380 (16)				

Tableau 3: Les angles de valence

Angles de valence	Valeur (º)	Angles de valence	Valeur (º)	Angles de valence	Valeur (º)
C10—O3—C2	117.53 (9)	C3—C2—C1	122.71 (11)	O1—C1—C2	115.88 (10)
C1—O1—C5	122.46 (9)	O3—C2—C1	116.18 (10)	C8—C9—C4	120.32 (12)
C2—C3—C4	119.52 (10)	O1—C5—C6	117.15 (11)	C7—C6—C5	118.79 (12)
C5—C4—C9	118.23 (11)	O1—C5—C4	121.07 (11)	O4—C10—O3	122.34 (11)
C5—C4—C3	118.23 (10)	C6—C5—C4	121.78 (11)	O4—C10—C11	127.15 (11)
C9—C4—C3	123.54 (11)	O2—C1—O1	118.14 (11)	O3—C10—C11	110.50 (10)
C3—C2—O3	120.62 (10)	O2—C1—C2	125.97 (12)	C9—C8—C7	120.32 (12)

3.2.2. Géométrie et conformation

Les longueurs de liaison et les angles de valence obtenus par radiocristallographie (Tableaux 2 et 3) sont en accord avec les longueurs de liaison et les angles de valence théorique suivant les hybridations des différents atomes. Les angles de torsion quant à eux nous a permis d'affirmer la planéité du cycle coumarine. Aussi, les paramètres de Puckering (Q = 0.6405 (12) Å et Φ=319.00 (11)°) [18] ont révélé une conformation enveloppes pour le pseudocycle à cinq atomes $O_2C_1C_2O_3C_{10}O_2$.

3.2.3. Etude des interactions

Tableau 4: Liaisons hydrogène. Distance A(i)…A(j) en Å et angle D-H…A en degré.

D-H…A	D-H	H…A	D…A	D-H…A
C_{11}-H_{11C}…O_3^i	0.96	2.29	3.44(2)	147.9

Code de symétrie : (i) −x+1/2, y+1/2, z

Tableau 5: Analyse des courts contacts intermoléculaires. Distance A(i)…A(j) en Å

Atome 1	Atome 2	Symétrie A2	$A_1…A_2$
H_{11A}	O_2	1/2-x,1/2-y,z	2.65
C_2	C_2	-x, y-2, z	3.2313(16)

Distance A(i)…A(j) est inférieure à la somme de rayons de Van de Waals des atomes.

Dans la structure cristalline, nous avons un motif cyclique S(5) [19] établi à partir de l'interaction de courte distance intramoléculaires O2…C10 (Figure. 2) pour générer un système pseudo bicyclique (Figure 2). De même, les interactions de courtes distances (Tableau 5) et la liaison hydrogène intermoléculaire C11-H11C…$O3^i$ assurent la cohésion du cristal.

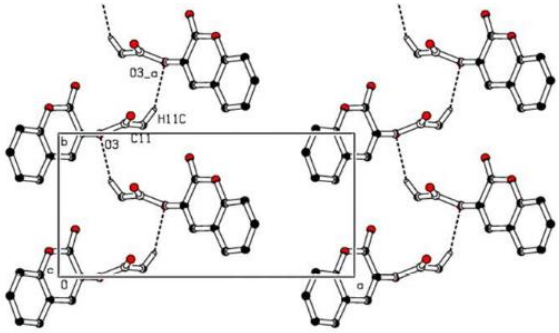


Figure 3. Partie du parking cristallin montrant des liaisons hydrogène (lignes pointillées) le long de [010]. Les atomes d'hydrogène non impliqués dans les liaisons hydrogène ont été omis pour clarté.

3.3. Calculs théoriques

3.3.1. Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP)

MEP joue un rôle important dans la réactivité des molécules car l'approche d'un électrophile sera attiré par un site négatif (site nucléophile). Il est défini en unité atomique, a.u, par :

Eq. 1

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} d^3r'$$

Où Z_A est la charge du noyau A localisé en R_A , $\rho(r')$ est la fonction densité électronique de la molécule, et r' est la variable d'intégration.

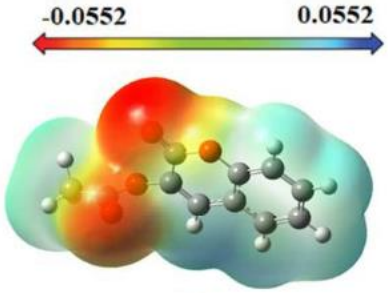


Figure 4 : Carte du Potentiel Electrostatique Moléculaire

Sur la figure 4, la couleur rouge indique les zones favorables à l'attaque électrophile (sites nucléophiles ou régions de potentiel négatif) et la couleur bleue identifie les sites bénéfiques pour les attaques nucléophiles (sites électrophiles ou site de potentiel positif).

. Sur cette figure, on observe deux sites d'attaques électrophiles (autour de l'atomes O2 et aux alentours de O3 et O4) indiquant des sites négatifs. C'est pourquoi la liaison hydrogène intermoléculaire est établie avec l'oxygène O3 (C11– H11C…$O3^{i}$) ainsi que l'interaction de courte liaison H11A…O2 (1/2-x,1/2-y,z).

3.3.2. Analyse HOMO-LUMO

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) ainsi que celle de l'optimisation (E) sont évaluées. Les paramètres tels que l'écart d'énergie *HOMO-LUMO* (ΔE), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (S) sont définies par :

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \qquad Eq.2$$

$$\chi = \frac{-(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \qquad Eq.3$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \qquad Eq.4$$

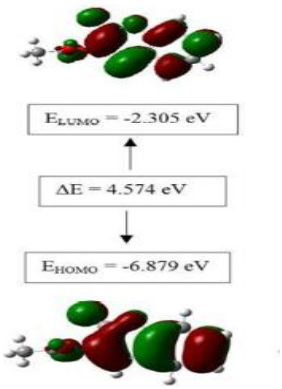
$$S = \frac{1}{2\eta} \qquad Eq.5$$

$$\mathrm{I} = -E_{HOMO} \qquad Eq.6$$

$$\mathrm{A} = -E_{LUMO} \qquad Eq.7$$

Tableau 6. Energies HOMO et LUMO et des paramètres dérivés

Paramètre	$E_{LUMO}(eV)$	$E_{HOMO}(eV)$	$I(eV)$	$A(eV)$	$\chi(eV)$	$\eta(eV)$	$S(eV^{-1})$	$\Delta E(eV)$	$E(a.u)$
Valeur	-2.305	-6.879	6.879	2.305	4.59	2.29	0.22	4.574	-916.88



Les valeurs des paramètres calculés sont consignées dans le tableau 6.

La valeur de l'écart d'énergie LUMO-HOMO de 4.574eV montrant une forte réactivité chimique et une faible stabilité cinétique de la molécule étudiée.

Figure 5: Distributions et niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO

3.3.3. Propriétés d'Optique Non-linéaire

Moment dipolaire $\mu = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2\right)^{\frac{1}{2}}$ $Eq.8$

Polarisabilité $\langle\alpha\rangle = \frac{\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}}{3}$ $Eq.9$

Anisotropie des polarisabilités

$$\langle\Delta\alpha\rangle = \left[\frac{(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{zz}+\alpha_{xx})^2+6(\alpha_{xy}^2+\alpha_{xz}^2+\alpha_{yz}^2)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad Eq.10$$

Hyperpolarisabilité du premier ordre qui caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau.

$$\beta = \left[\left(\beta_{xxx}+\beta_{xyy}+\beta_{xzz}\right)^2 + \left(\beta_{yyy}+\beta_{yzz}+\beta_{yxx}\right)^2 + \left(\beta_{zzz}+\beta_{zxx}+\beta_{zyy}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad Eq.11$$

Les paramètres de la molécule de l'urée ((<μ > = 1.37D, <α> = 3.83x10^{-24} esu, and <β > = 0.1947x10^{-30} esu).

Tableau 7. Résultats de calcul pour le moment dipolaire

μ_x	μ_y	μ_z	$\langle\mu\rangle$
2.2716	-3.8227	-1.4063	4.6638

Tableau 8. Les composantes de la polarisabilité : $\alpha \times 10^{-24} esu\ et\ \langle\Delta\alpha\rangle \times\ 10^{-24} esu$

α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\Delta\alpha\rangle$
9.81	0.80	12.71	0.80	0.28	13.74	12.09	4.07

Tableau 9. Hyperpolarisabilité du premier ordre

β_{xxx} $(a.u)$	β_{yyy} $(a.u)$	β_{zzz} $(a.u)$	β_{xyy} $(a.u)$	β_{xxy} $(a.u)$	β_{xxz} $(a.u)$	β_{xzz} $(a.u)$	β_{yzz} $(a.u)$	β_{yyz} $(a.u)$	β_{xyz} $(a.u)$	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)
-35,02	-21,93	-6,21	11,07	-10,02	-4,71	-5,49	9,91	1,59	0,65	0.3278

Paramètres de la molécule de l'urée, molécule de référence pour l'étude théorique des propriétés d'optique non linéaire ($\langle\mu\rangle = 1.37\ D, \langle\alpha\rangle = 3.83 \times 10^{-24}\ esu\ et\ \beta = 0.1947 \times 10^{-30}\ esu$).

Les valeurs calculées avec le logiciel Gaussian 09 sont supérieures à celles de la molécule de référence qui a des propriétés d'optique non linéaire avérées par conséquent la molécule étudiée peut être candidat à l'étude d'optique non linéaire.

4. Conclusion

Dans cette présente étude, les longueurs de liaisons et les angles de valence sont conformes aux valeurs standards suivant les hybridations des atomes. Aussi, nous avons observés des liaisons hydrogène et des interactions de courtes distances qui assurent la stabilité de la molécule. En outre, les calculs de chimie quantique ont révélé une réactivité chimique élevée et une faible stabilité cinétique à cause du faible écart d'énergie HOMO-LUMO (4.574eV). Ils ont aussi indiqué les sites nucléophiles (potentiels négatifs) localisés autour des atomes d'oxygène O2 et (O3, O4) de la molécule et une hyperpolarisabilité du premier ordre supérieur à celle de la molécule d'urée indiquant une possible candidature de la molécule synthétisée à l'étude de l'optique non linéaire.

Références bibliographiques

[1] Farrugia, L. J.; (2012) *J. Appl. Cryst.*, 45, 849–854.

[2] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; et al.; (2013) GAUSSIAN09. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA.

[3] GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

[4] Allen, F. H.; Walson, D. G.; Orpen, A. G.; Taylor, R.; (1987) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S1-S9.

[5] Abou, A., Sosso, S., Kouassi, A. F., Zoueu, T. J., Djandé, A, Ouari, O. Science Journal of Chemistry 2021; 9(2): 29-44

[6] Yu, D.; Suzuki, M.; Xie, L.; Morris-Natschke, S. L. & Lee, K.-H.; (2003) *Med. Res. Rev.* 23, 322–345.
[7] Yu, D.; Morris-Natschke, S. L. & Lee, K.-H.; (2007) *Med. Res.Rev.* 27, 108–132.
[8] Abernethy, J. L.; (1969). *J. Chem. Educ.* 46, 561–568.
[9] Vukovic, N.; Sukdolak, S.; Solujic, S. & Niciforovic, N.; (2010) *Arch. Pharm. Res.* 33, 5–15.
[10] Wang, M.; Wang, L.; Li, Y. & Li, Q.; (2001) *Transition Met. Chem.* 26, 307–310.
[11] Basanagouda, M.; Kulkarni, M. V.; Sharma, D.; Gupta, V. K.; Pranesha, P.; Sandhyarani, P. and Rasal V. P.; (2009) *J. Chem. Sci.*, 121, 485–495.
[12] Emmanuel-Giota, A. A.; Fylaktakidou, K. C.; Litinas, K. E.; Nicolaides, D. N. and Hadjipavlou-Litina, D. J.; (2001) *Heterocycl. Chem.*, 38, 717–722.
[13] Abou, A.; Djande, A.; Kakou-Yao, R.; Saba, A. and Tenon, A. J.; (2013) *Acta Cryst.*, E69, o1081–o1082.
[14] Ouedraogo, M.; Abou, A.; Djande, A.; Ouari, O. and Zoueu, T. J.; (2018) *Acta Cryst.*, E74, 530–534.
[15] Rigaku, OD.; (2015) *CrysAlis PRO*. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England.
[16] Burla, M. C.; Caliandro, R.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A. and
Polidori, G., *J.;* (2015) *Appl. Cryst.*, 48, 306–309.
[17] Sheldrick, G. M.; (2015) *Acta Cryst.*, C71, 3–8.
[18] Cremer, D. & Pople, J.; (1975). J. Am. Chem. Soc. 97, 1354–1358.
[19] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555–1573.

Conductivité des solvants aqueux et eau-éthanol et des solutions acides benzoïques : études expérimentales et théoriques

BAMBA Amara[1]*, AYEMOU Dja[1], EHOUMAN Ahissan Donatien[2], KOUAKOU Adjoumani Rodrigue[2], TOURE Adja[1], NIAMIEN Paulin Marius[1]

[1]Laboratoire de Réaction et Constitution de la Matière, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire
*[2]Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 882 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*Auteur correspondant: amiralbams911@gmail.com*

Résumé : La conductivité ionique est l'une des propriétés de transport, les plus précises et relativement faciles à mesurer. Cette propriété a été largement étudiée dans l'eau et différents solvants polaires [1-3] où différents sels se dissolvent facilement. Plusieurs travaux ont porté sur les changements de conductivité avec la température, la pression, la taille de l'ion, la concentration, etc. L'objectif de notre travail est d'étudier la conductivité des fluides aqueux et solvants eau-éthanol solutions d'acide benzoïque. Les données expérimentales ont été obtenues à partir de mesures de conductivité pour différentes concentrations, températures et constantes diélectriques . L'approche chimique quantique réalisée à travers la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sur la fonction B3LYP et l'ensemble de base 6-311 G (d, p) a conduit à des paramètres globaux comme EHOMO (orbite moléculaire occupée la plus élevée), ELUMO (orbite moléculaire inoccupée la plus basse), ΔE (écart énergétique), μ (moment dipolaire), χ (électronégativité), η (dureté globale) et S (la mollesse globale). Une approche QSPR basée sur le modèle non linéaire de Lukovits a également été établie entre la conductivité σ et certains jeux de paramètres moléculaires. Des modèles mathématiques plus approfondis sont envisageables
Mots clés : Conductivité, DFT, QSPR, solvants aqueux.

Conductivity of aqueous and water-ethanol solvents and benzoic acid solutions: experimental and theoretical studies

Abstract: Ionic conductivity is one of the most accurate and relatively easy to measure transport properties. This property has been extensively studied in water and various polar solvents **[1-3]** where different salts dissolve easily. Several works have focused on the changes of conductivity with temperature, pressure, ion size, concentration, etc. The objective of our work is to study the conductivity of aqueous fluids and water-ethanol solvents solutions of benzoic acid. The experimental data were obtained from conductivity measurements for different concentrations , temperatures and dielectric constants. The quantum chemical approach performed through density functional theory (DFT) on the B3LYP function and the 6-311 G (d, p) basis set led to global parameters such as EHOMO (highest occupied molecular orbital), ELUMO (lowest unoccupied molecular orbital), ΔE (energy gap), μ (dipole moment), χ (electronegativity), η (global hardness), and S (the global softness). A QSPR approach based on the nonlinear Lukovits model has also been established between the σ-conductivity and some sets of molecular parameters. Further mathematical models are conceivable.
Keywords : Conductivity, DFT, QSPR, aqueous solvents

1. Introduction

La conductivité ionique est l'une des propriétés de transport, les plus précises et relativement faciles à mesurer. Cette propriété a été largement étudiée dans l'eau et différents solvants polaires **[1-4]** où différents sels se dissolvent facilement. Plusieurs travaux ont porté sur les changements de conductivité avec la température, la pression, la taille de l'ion, la concentration, etc.

Cependant il existe de nombreux modèles théoriques et empiriques. D'autres modèles tels que l'équation développée par Villullas et Gonzalez , les modèles polynomiaux **[5]** et l'équation de Casteel-Amis **[6,7]** peuvent bien s'adapter aux données expérimentales de l'électrolyte solutions de la dilution infinie à la saturation. La température a un effet important sur la conductivité de la solution. L'élévation de la température d'une solution d'électrolyte augmente toujours la conductivité du milieu. Plusieurs modèles tiennent compte des deux paramètres la concentration et de la température, $\sigma = f(C, T)$ (σ est la conductivité, C est la concentration et T est la température). La constante diélectrique **[8]** est un paramètre physico-chimique qui indique la capacité ou non à dissoudre les solutés ionisés. L'ajout des solvants organiques miscibles à l'eau diminue la constante diélectrique du milieu, qui, d'autre part, sera augmentée en abaissant la température.

Les modèles de régression multivariée en chimie relient une variable de réponse (dépendante) Y à un bloc de les variables prédictives X, sous la forme d'une équation mathématique $Y= f(X)$ où les

prédicteurs sont déterminés par calcul à l'aide des méthodes DFT. Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) concerne une propriété physique ou chimique aux prédicteurs désignés comme descripteurs moléculaires.
L'objectif de ce travail consiste à étudier les effets de la concentration, de la température et de la constante diélectrique sur la conductivité de solutions aqueuses et mixtes de solvants eau-éthanol. D'autre part, nous projetons de relier conductivité des solutions étudiées à la concentration, la température, le pourcentage d'éthanol dans le solvant eau-éthanol et avec certains ensembles de paramètres moléculaires de de l'acide benzoïque.

2. Matériel et méthodes

Dans ce travail deux approches sont utilisées :

- *L'approche expérimentale : la méthode conductrimétique*

C'est une méthode d'électroanalyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'une solution. Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées par un analyseur de conductivité (HANNA instrument 2300)Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées par un analyseur de conductivité (HANNA instrument 2300).. Les études ont été menées à différentes températures (298K, 303 K, 308K, 313K, 318K, 323K, 328K, 333K) et à différentes concentrations (0,1Mm; 0,3mM; 0,5mM, 1mM; 3mM, 5mM).

- *L'approche théorique : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et QSPR*

- **Calculs quantiques**

Les calculs ont été faits au niveau B3LYP avec la base d'orbitales 6-311G (d,p). Le logiciel commercial (Gaussian 09 W) **[9]** a été utilisé. Les paramètres descripteurs de la molécule ont été calculés après optimisation de la structure moléculaire.

- **Méthode QSPR**

Les modèles QSPR sont des modèles mathématiques qui tentent de relier la structure dérivée caractéristique d'un composé à son activité biologique ou physico-chimique. Dans ce travail, des tentatives sont faites pour corréler certains ensembles d'indices composites (paramètres de chimie quantique et de réactivité) avec les conductivités des solutions étudiées en utilisant le modèle non linéaire proposé par Lukovits et al.**[10]**

$$\sigma = \frac{(AX_j+B)C_i}{1+(AX_j+B)C_i} \times 100 \qquad (1)$$

A et B sont des constantes ; X_j et $C_i$sont respectivement un paramètre descripteur de la molécule et la concentration en acide benzoïque.

3. Résultats et discussion

3.1 Effets de la concentration et de la température sur la conductivité de la solution aqueuse

Les **figures 1 et 2** donnent respectivement l'évolution de la conductivité des solutions d'acide benzoïque en fonction de la concentration et de la température pour différentes concentrations.

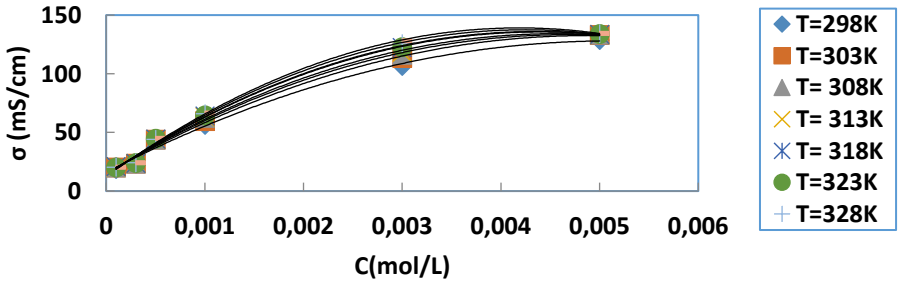


Figure 1: Conductivité en fonction de la concentration pour différentes températures

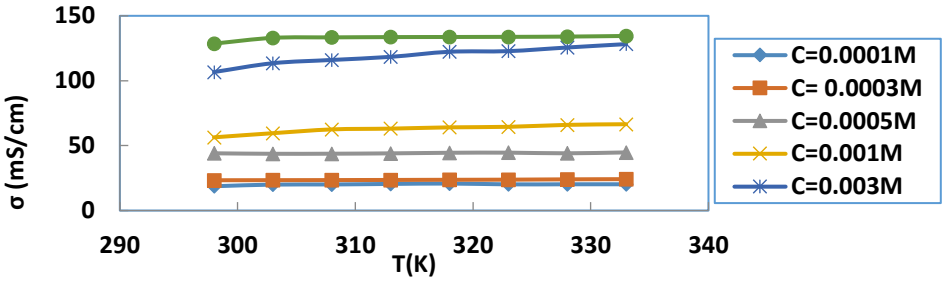


Figure 2: Conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations

Pour une même concentration, on remarque que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température (**Figure 2**). Pour les faibles concentrations (0,0001 à 0,0005M) cependant, l'augmentation de la conductivité n'est pas perceptible alors que pour les fortes concentrations (0,001 à 0,003M) la conductivité change de manière significative.
Cela pourrait s'expliquer **[11]** par le fait que pour de grandes concentrations où il y a beaucoup de paires d'ions, lorsque la température monte, l'agitation thermique les sépare et il n'y a donc plus de porteurs de charges entraînant une augmentation de la conductivité. On peut aussi remarquer que l'électrique la conductivité atteint une valeur maximale pour la concentration de 0,005M ; cela pourrait être lié à la constante diélectrique du milieu.

3.2 Effets du pourcentage d'éthanol et de la température sur la conductivité des solutions d'acide benzoïque en solvant eau-éthanol

La **figure 3** donne l'évolution de la conductivité avec la concentration en pourcentage d'éthanol dans le solvant eau-éthanol.

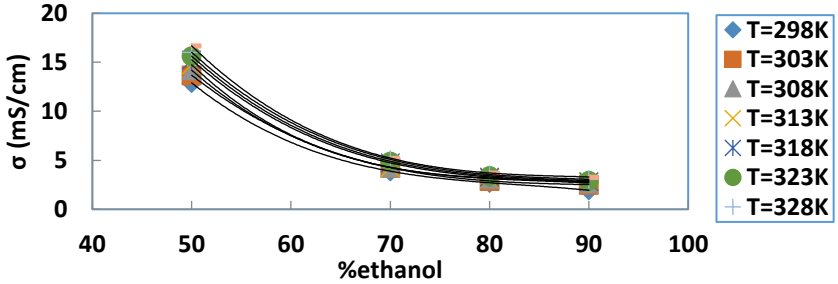


Figure 3: Conductivité en fonction du pourcentage d'éthanol pour différentes températures

A partir de cette figure, on peut observer que la conductivité diminue lorsque le pourcentage d'éthanol augmente dans le solvant eau-éthanol. Cette observation pourrait être interprétée comme une diminution de la capacité du solvant **[12]** à dissocier le soluté ou l'augmentation de la génération de paires d'ions.

3.3. Effets de la constante diélectrique du solvant sur la conductivité des solutions d'acide benzoïque en solvant eau-éthanol

La constante diélectrique d'un solvant composite eau-éthanol est donnée par l'équation **[13]**

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r,e}\chi_e + \varepsilon_{r,eth}\chi_{eth} \qquad (2)$$

Où $\varepsilon_{r,e}$,$\varepsilon_{r,eth}$, χ_e et χ_{eth} sont respectivement les constantes diélectriques et les fractions molaires de l'eau et de l'éthanol.
Toutes les valeurs des paramètres calculés sont contenues dans le **Tableau 1.**

Tableau 1: Fractions molaires de l'eau et de l'éthanol et constantes diélectriques du solvant eau-éthanol pour différentes compositions.

	Eau-éthanol :	Eau-éthanol :	Eau-éthanol :	Eau-éthanol :
χ_e	0,764	0,581	0,447	0,265
χ_{eth}	0,236	0,419	0,553	0,735
ε_r	65,64	55,66	48,30	38,44

La **figure 4** donne l'évolution de la conductivité en fonction de la constante diélectrique du solvant eau-éthanol pour différentes compositions.

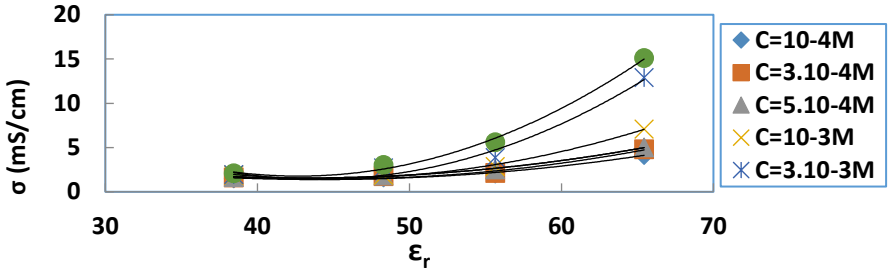


Figure 4: Conductivité électrique de la solution d'acide benzoïque en fonction de la constante diélectrique du solvant eau-éthanol.

La figure 4 montre que la conductivité de la solution augmente avec l'augmentation du pourcentage en eau (augmentation de la constante diélectrique).

3.4. Etudes théoriques de la conductivité des solutions aqueuses d'acide benzoïque

- **Calculs théoriques (DFT)**

Les calculs des descripteurs de la molécule ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP avec la base d'orbitales 6-311G (d,p).

Les valeurs des paramètres globaux de l'acide benzoïque, de l'eau et l'éthanol sont respectivement consignées dans les tableaux 2,3 et 4.

Tableau 2: Paramètres de réactivité de l'acide benzoïque d'après B3LYP/6-311G (d, p)

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$E_{LUMO}(eV)$	-1,671	$\eta(eV)$	2,240
$E_{HOMO}(eV)$	-6,152	$S(eV)$	0,446
$\Delta E(eV)$	4,481	$\mu_P\ (eV)$	-3,911
$\mu\ (D)$	2,534	$\omega\ (eV)$	1,707
$\chi(eV)$	3,911	$E_T(Ha)$	-420,939

Tableau 3: Paramètres globaux de l'eau d'après B3LYP/6-311G (d, p)

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$E_{LUMO}(eV)$	0,779	$\eta(eV)$	+4,462
$E_{HOMO}(eV)$	-8,145	$S(eV)$	0,224
$\Delta E(eV)$	8,924	$\mu_P\ (eV)$	-3,683
$\mu\ (D)$	2,0699	$\omega\ (eV)$	1,520
$\chi(eV)$	3,683	$E_T(Ha)$	-76,447

Tableau 4: Paramètres globaux de l'éthanol d'après B3LYP/6-311G (d, p)

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$E_{LUMO}(eV)$	1,004	$\eta(eV)$	4,174
$E_{HOMO}(eV)$	-7,344	$S(eV)$	0,240
$\Delta E(eV)$	8,348	$\mu_P\ (eV)$	-3,170
$\mu\ (D)$	1,6072	$\omega\ (eV)$	1,204
$\chi(eV)$	3,170	$E_T(Ha)$	-155,088

L'analyse des valeurs des paramètres ΔE (8,924 eV pour l'eau et 8,348 eV pour l'éthanol), μ (2,0699 D pour l'eau et 1,6072 D), χ (3,683 eV pour l'eau et 3,170 eV pour l'éthanol) et ω (1,520 eV pour l'eau et 1,204 eV pour l'éthanol) montre que l'eau est la composante du solvant eau-éthanol ayant la capacité la plus grande de dissolution du soluté, ce qui expliquerait l'augmentation de la conductivité avec l'augmentation (du pourcentage en eau ou de la constante diélectrique).

- **Etudes QSPR**

Ce travail a porté sur quatre concentrations et plusieurs jeux composites de trois paramètres structuraux ou quantiques (x_1, x_2, x_3). Les équations obtenues dérivant de l'équation (1) sont de la forme :

$$\sigma = \frac{(Ax_1+Bx_2+Dx_3+E)C_i}{1+(Ax_1+Bx_2+Dx_3+E)C_i} \times 100 \qquad (3)$$

Pour chaque jeu de trois paramètres, on a un système de quatre équations à quatre inconnues. Les résolutions des systèmes d'équations ont été réalisées à l'aide du logiciel EXCEL. Les valeurs des constantes A, B, D et E pour les différents jeux de paramètres et pour les concentrations comprises dans l'intervalle 10^{-4}M (100µM) à 10^{-3}M (1000µM) sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5: Constantes et coefficients de corrélation liés aux différents jeux de paramètres.

Jeux de paramètres	A	B	D	E	R^2
$(E_{HOMO}, \Delta E, \mu)$	2765,503	-158,890	43,297	17615,645	0,9215
$(E_{HOMO}, E_{LUMO}, \Delta E)$	2245,936	43,297	-115,593	14407,319	0,9215
$E_{HOMO}, \Delta E, \eta)$	3111,881	-158,890	$-1.27,10^{-5}$	19856,277	0,9216

Les Figures 5, 6 et 7 donnent les représentations de σ_{exp} en fonction de σ_{theo}.

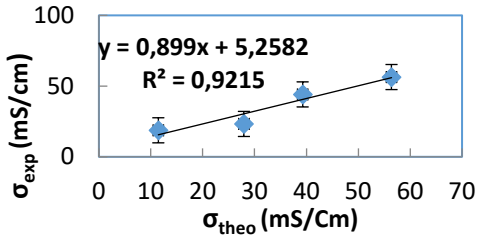


Figure 5: σ_{exp} en fonction de σ_{theo} pour (E_{HOMO}, ΔE, µ)

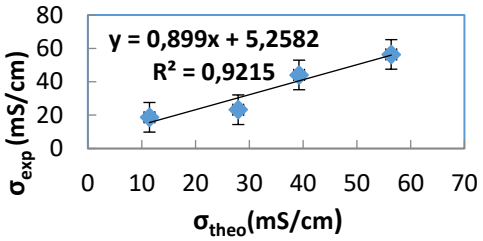


Figure 6: σ_{exp} en fonction de σ_{theo}pour (E_{HOMO},E_{LUMO}, ΔE)

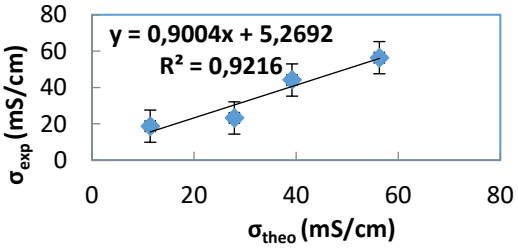


Figure 7: σ_{exp} en fonction de σ_{theo} pour (E_{HOMO}, ΔE, η)

Les représentations sont des droites dont les coefficients directeurs sont proches de l'unité. Afin d'exprimer la consistance entre les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons calculé la somme des carrés des erreurs (SCE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE en anglais). Les valeurs calculées de SCE et de RMSE sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8: Valeurs de SCE (SSE) et RMSE pour les différents ensembles de paramètres.

Jeux de paramètres	SCE=$\sum_{i=1}^{N}\left(\left(\sigma_{exp}^{i}-\sigma_{theo}^{i}\right)^2\right)$	RMSE=$\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(\sigma_{exp}^{i}-\sigma_{theo}^{i}\right)^2}{N}}$
(E_{HOMO}, ΔE, µ)	98,61	4,96
(E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE)	98,61	4,96
(E_{HOMO}, ΔE, η)	99,26	4,98

L'erreur quadratique moyenne est l'écart-type des résidus (erreur de prédiction). Les résidus mesurent les écarts entre les points expérimentaux et les points de la théorie décrits par le modèle. La RMSE mesure la différence moyenne entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales. Elle fournit une estimation de la capacité du modèle à prédire la cible (la valeur exacte). Plus la valeur de RMSE est faible, plus le modèle est efficace. Un modèle parfait (un hypothétique qui prédirait toujours la valeur exacte prévue) aurait une valeur de RMSE de zéro. Ainsi, en observant les valeurs des sommes des carrés des écarts SCE (98,61 et 99,26) et celles des carrés des erreurs quadratiques moyennes RMSE (4,96 et 4,98) liés aux trois jeux de paramètres quantiques et de réactivité, on peut voir que ces trois jeux ont le mêmes pouvoir de prédiction.

4- **Conclusion**

Ce travail nous a permis de mettre en évidence les influences des concentrations de soluté et de la température sur la conductivité des solutions aqueuses et eau-éthanol. Ces modèles nous ont permis de prédire les valeurs de conductivité des solvants aqueux et eau-éthanol des solutions d'acide benzoïque. Les modèles QSPR obtenus à partir de paramètres quantiques et de réactivité composites nous a permis de prédire les valeurs de conductivité pour la solution aqueuse d'acide benzoïque.

5- Bibliographie

[1] G. T. Hefter, M. Salomon, Conductivities of KF and CsF in methanol at 25°C. *J. Solution Chem*., 1996, 25: 541–553.
[2] R. Buchner, G. Hefter, Dielectric Spectroscopy of Cesium Fluoride in Methanol, *Journal of Solution Chem.*, 2002, 31: 521–535.
[3] Wright M.R., An introduction to aqueous Electrolyte solutions, John Wiley & sons, ltd, 2007, 602p.
[4] J. Barthel, L. Iberl, J. Rossmaier, et al., Conductance of 1, 1-electrolytes in acetonitrile solutions from −40° to 35°C. *J. Solution Chem.*, 1990, 19: 321–337.
[5]J. C. Wadsworth, The Statistical Description of Precision Conductivity Data for Aqueous Sodium Chloride. J. Solution Chem. 2012, 41, 715−729.
[6]J. F. Casteel; E. S. Amis, Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system. J. Chem. Eng. Data 1972, 17, 55−59.
[7] M. S. Ding, Casteel-Amis equation: its extension from univariate to multivariate and its use as a two-parameter function. J. Chem. Eng. Data 2004, 49, 1469−1474.
[8] D. P. Fernandez, Y. Mulev, A. R. H. Goodwin, J. M. H. Levelt Sengers, A database for the static dielectric constant of water and steam, Journal of Physical and Chemical Reference Data 24,1995,33.
[9] 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.
[10]I. Lukovits, Quantitative Structure Activity Relationship Employing Independent Quantum Chemical Indices, J. Med. Chem., 1983, 26, 1104-1109.
[11]Z. Weitao, C. Xia, W. Yan, W. Lianyin, H. Yangdong, Experimental and Modeling of conductivity for electrolyte solution, ACS Omega, 2020, 5, 22465-22474.
[12]S. Habka, Spectroscopie optique des paires d'ions: De la caractérisation des modèles en phase gazeuse à l'identification des paires d'ions en solution, thèse Université de Paris-Saclay 2017.
[13]A. Jouyban, S. Soltampour, H. K. Chan, A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature, Int. J. Pharm., 2004,269, 353-360.

Étude de l'absorption dans le domaine de l'ultraviolet des carbènes (méthylène, les hydrohalogenocarbènes et les dihalogenocarbènes) par des méthodes ab initio et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Alao L. Laye*; Bede A. Lucie; Koné Soleymane et N'Guessan Y. Thomas

Laboratoire de constitution et réaction de la matière :
Université Félix Houphouët-Boigny
22 BP 582 Abidjan 22 (Côte-d'Ivoire)
**latifaalao500@gmail.com*

Résumé : Les méthodes Ab-initio (Hartree-Fock (HF) et MP2[1-3]) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT[4-5] : B3LYP) associées aux bases de fonctions 6-311++G** et cc-pVTZ sont utilisées pour le calcul des spectres ultraviolet (des longueurs d'ondes et des forces d'oscillateur) et l'étude des propriétés du méthylène et de ses analogues (les hydrohalogénocarbènes et les dihalogénocarbènes) qui sont des biradicaux. Elles ont permis d'étudier le comportement des carbènes en absorption ultraviolet. Ces calculs ont été effectués dans l'objectif de caractériser et d'établir les spectres de ces composés en vue de les identifier dans le cosmos. Dans notre travail, l'étude théorique de la spectroscopie ultraviolet des carbènes a révélé que les valeurs des longueurs d'ondes diminuent ou augmentent de l'état fondamental de ses composés à leur état excité. En effet, l'analyse de la longueur d'onde a permis de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lorsqu'un carbène passe de l'état fondamental à un état excité dans le domaine de l'ultraviolet. Au terme de notre étude, nous pouvons affirmer que les résultats de nos calculs permettent de caractériser les propriétés spectroscopiques du méthylène et de ses analogues et d'établir leurs spectres (ultraviolet) pour les identifier et les connaître dans l'espace (cosmos).
Mots clés : méthylène ; spectroscopie ultraviolet, longueurs d'ondes, Ab-initio

Study of the ultraviolet absorption of carbenes (methylene, hydrohalocarbenes and dihalocarbenes) by ab initio methods and density functional theory (DFT)

Abstract: Ab-initio (Hartree-Fock (HF) and MP2[1-3]) and density functional theory (DFT[4-5]: B3LYP) methods associated with the bases of functions 6-311++G** and cc-pVTZ are used for the calculation of ultraviolet spectra (wavelengths and oscillator strengths) and the study of the properties of methylene and its analogues (hydrohalocarbenes and dihalocarbenes) which are biradicals. They allowed to study the behavior of carbenes in ultraviolet absorption. These calculations were carried out with the aim of characterizing and establishing the spectra of these compounds in order to identify them in the cosmos. In our work, the theoretical study of the ultraviolet spectroscopy of carbenes revealed that the values of the wavelengths decrease or increase from the fundamental state of these compounds to their excited state. Indeed, the wavelength analysis has provided a better understanding of the phenomena that occur when a carbene goes from the ground state to an excited state in the ultraviolet range. At the end of our study, we can affirm that the results of our calculations make it possible to characterize the spectroscopic properties of methylene and its analogues and to establish their spectra (ultraviolet) in order to identify them and know them in space (cosmos).
Keywords: methylene; ultraviolet spectroscopy, wavelengths, Ab-initio, B3LYP

Introduction

À ce jour, environ 200 espèces chimiques polyatomiques (molécules, radicaux libres ou ions) ont été détectées dans l'espace interstellaire par spectroscopie. La première molécule détectée dans le milieu interstellaire est le radical CH (méthylidyne), détecté en 1937 [6]. Parmi celles-ci, le méthylène[7] détecté en 1995 qui fait l'objet de la présente étude est le plus simple des carbènes.

La présence du méthylène et des radicaux libres dans le milieu interstellaire permet de dire que nous pouvons trouver de carbènes dans l'espace. D'où l'intérêt de l'étude de ces carbènes qui sont des biradicaux de la famille des radicaux, entités à très courte durée de vie.

Les carbènes sont des espèces organiques neutres composées d'un carbone divalent possédant six électrons de valence : deux électrons dans chaque liaison avec des atomes voisins et deux électrons non-liant. Ils s'obtiennent par photolyse des composés « DIAZO » ou « DIAZIRINE ». Ils sont aussi caractérisés par deux électrons non-engagés dans les liaisons. (figure 1)



Figure 1 : obtention des carbènes par photolyse

Les carbènes peuvent exister sous deux formes différentes suivant les orbitales dans lesquelles se trouvent les électrons non-liants : la forme singulet et la forme triplet [8-9] (Figure 2). Dans la forme singulet, les deux électrons sont appariés dans une des orbitales hybrides sp. Dans la forme triplet, les deux électrons sont non-appariés, et sont respectivement dans l'une des orbitales hybrides sp2 et dans l'orbitale vacante pz.

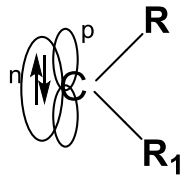
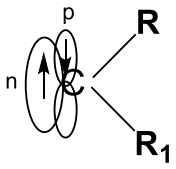
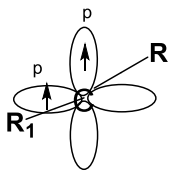
		
État Singulet fondamental S_0	État excité Singulet S_1	État excité Triplet T_1

Figure .2 : différents états électroniques du méthylène

Ces électrons non engagés dans les liaisons rendent les carbènes instables et qui font partie des composés à très courte durée de vie. Ils sont considérés comme des espèces transitoires très réactives et difficiles à isoler. Toutefois, ces molécules peuvent se rencontrer dans le cosmos où leur durée de vie est plus longue alors que dans l'environnement terrestre, leur accès direct est difficile, voire impossible. D'où l'intérêt de leur étude par voie théorique à l'aide de la chimie quantique.

Adéoti et coll. [10] ont tenté de résoudre le problème par des méthodes semi-empiriques (AM1 et MNDO) relatifs aux structures et à la réactivité des carbènes. Ces résultats ont montré une faible précision pour analyser les propriétés des carbènes et un désaccord récurrent entre les valeurs calculées et expérimentales.

Le but de ce travail est donc d'aider à identifier les carbènes (du méthylène et de ses analogues) dans l'espace.

L'objectif général de ce travail est d'obtenir par le calcul les spectres ultraviolets (longueur d'onde) et les propriétés (effet hypsochrome.et effet bathochrome) des carbènes (méthylène et de ses analogues qui sont de la famille des radicaux à courte durée de vie et très instables) à partir des méthodes Ab initio (les méthodes HF, post-HF) et DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) dans le but de les identifier.

De cet objectif général, découlent deux (2) objectifs opérationnels à savoir :

- ✓ Caractériser les propriétés des carbènes (méthylène et de ses analogues) qui sont des composés à courte durée de vie par les méthodes HF, post-HF et DFT notamment l'effet hypsochrome.et l'effet bathochrome.
- ✓ Établir les spectres du méthylène et de ses analogues et les identifier en vue de maîtriser dans le cosmos.

I- Matériel et méthodes

I-1 présentation des molécules étudies

Les carbènes étudies sont présentés dans la figure 3.

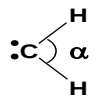
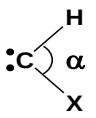
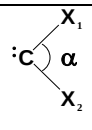
		
Méthylène	- hydrohalogénocarbènes : X=F ou Cl ou Br	- dihalogénocarbènes : X_1=X_2= F ou Cl ou Br

Figure 3 : Structure du méthylène et des dérivés étudiés

I-2 Méthodes de calcul

Pour ce travail, les calculs ont été effectués en phase gazeuse à l'aide du programme Gaussian 03 [11] en utilisant les méthodes suivantes : la méthode Hartree-Fock [1,2] (HF), les méthodes post-HF [2] et la fonctionnelle de la densité associe à la méthode B3LYP [4,5]. Les méthodes post-HF [2] sont la méthode de perturbation de Möller Plesset du 2ème ordre (MP2) [3] et la méthode Cis qui ont été utilisées dans ce travail. La méthode Cis a été utilise pour déterminer la longueur d'onde.

Avec chacune de ses méthodes utilisées, nous avons effectué une optimisation de géométrie de toutes les structures, c'est-à-dire du méthylène et de ses analogues. En suite avec le résultat optimise, nous faisons un sigle point (calcul énergie) en utilisant la méthode Cis en RHF (état S_0) et en UHF (état T_1).

II- Résultats et Discussion

II.1- Spectroscopie ultraviolet (UV)

II.1.1- Étude théorique du spectre ultraviolet (UV) du méthylène et de ses analogues

Cette étude porte sur le méthylène, les hydrohalogénocarbènes et les dihalogénocarbènes. Pour les états S_0 et T_1 de ces carbènes, nous avons relevé la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale (λ max) et la force d'oscillateur (f) correspondante. La différence entre les valeurs de λ (λ max) de l'état S_0 et de l'état T_1 est appelée Δλmax. Lorsque Δλmax est positive on parle d'effet bathochrome et quand Δλmax est négative, on parle d'effet hypsochrome.

II.1.1.1- Méthylène

Les résultats obtenus pour le méthylène sont consignés dans le tableau II.1 d'une part et sur les figures 4 d'autre.

Tableau. II.1 : Absorption UV du méthylène en considérant λ max (nm) dans les méthodes HF, MP2 et B3LYP avec les bases 6-311++G**

Base	λ max (nm)		f		Δλ (nm)	Δf
	S_0	T_1	S_0	T_1	(λS_0-λT_1)	(f S_0- f T_1)
HF 6-311++G**	790	172	0,009	0,040	619	-0,031
B3LYP 6-311++G**	742	173	0,009	0,037	569	-0,028
MP2 6-311++G**	749	172	0,009	0,039	577	-0,030

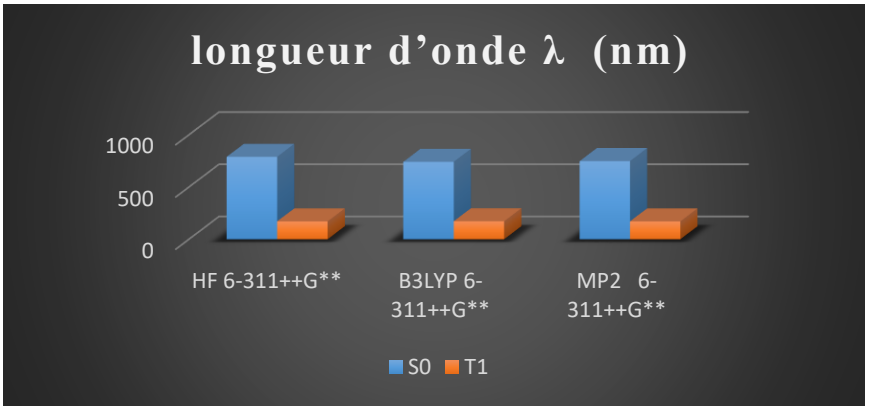


Figure. 2.2: longueurs d'onde λ max (nm) du méthylène dans les états S_0 et T_1 calculées avec différentes méthodes : (Hartree-Fock, MP2 et B3LYP)

Les résultats du tableau II.1 et de la figure 4 montrent clairement que le méthylène à l'état S_0 a des longueurs d'onde λ max (nm) très élevées comparées à celles de l'état T_1. L'absorption du méthylène

S_0 est maximale pour une longueur d'onde comprise entre 742 et 790 nm. Ces longueurs d'onde λ max (nm) sont dans le domaine du visible. Seul le méthylène T_1 absorbe dans le domaine de l'UV. L'état fondamental du méthylène est l'état T_1[12]. Entre les absorptions maximales du méthylène T_1 et du méthylène S_0, on observe un important effet bathochrome.
Pour la molécule de méthylène, les valeurs de leur force oscillatrice sont plus élevées à l'état triplet T_1 qu'à l'état singulet S_0.

II.1.1.2- Hydrohalogénocarbènes

Les résultats des calculs de la longueur d'onde (λmax) avec la force d'oscillation f correspondante sont rapportés dans le tableau II.2.

Les trois méthodes de calcul donnent λmax systématiquement supérieur pour l'état S_0 par rapport à T_1. Pour un même état, λmax augmente avec le numéro atonique (Z) de l'halogène. Cette augmentation est plus importante avec l'état électronique S_0. Le gap maximal observé entre λ max de CHBr et λmax de CHF, selon les trois méthodes de calcul, est estimé de 131 nm à 146 nm pour l'état S_0 et de 62 nm à 65 nm pour l'état T_1. Cependant, pour le même état (S_0 et T_1) des même hydrohalogénocarbènes, les méthodes HF, MP2 et B3LYP associées à la base 6-311++G** donne des valeurs de λmax moins dispersées.
Entre les états fondamentaux S_0 de ces hydrohalogénocarbènes [12] et leurs états T_1, on note une importante diminution de la longueur d'onde maximale d'absorption. Cette transition s'accompagne d'un important effet hypsochrome.
Exception faite pour le composé CHF, la force d'oscillation associée à λmax est plus importante à l'état S_0. Elle est nulle pour les hydrohalogénocarbènes CHCl et CHBr à l'état T_1. Dans les composés CHX (X= F, Cl, Br) à l'état S_0, elle décroît quand le numéro atomique augmente. (Tableau II.2).

Tableau II.2: Absorption UV (λ max) des hydrohalogénocarbènes dans les états S_0 et T_1 dans les méthodes HF, MP2 et B3LYP avec la bases 6-311++G**.

Base	λ max (nm)		f		Δλmax (nm)	Δf
	S_0	T_1	S_0	T_1	(λT_1-λS_0)	(f S_0- f T_1)
HF						
6-311++G**						
CHF	479	174	0,017	0,032	-305	-0,01
CHCl	598	204	0,010	0,000	-394	0,01
CHBr	625	239	0,008	0,000	-386	0,01
B3LYP						
6-311++G**						
CHF	470	172	0,016	0,030	-298	-0,01
CHCl	580	202	0,010	0,000	-377	0,01
CHBr	601	236	0,008	0,000	-365	0,01
MP2						
6-311++G**						
CHF	475	172	0,016	0,032	-303	-0,02
CHCl	593	201	0,009	0,001	-392	0,01
CHBr	613	234	0,008	0,000	-379	0,01

II.1.1.3- Dihalogénocarbènes

Les résultats des calculs de longueurs d'onde d'absorption UV et des forces d'oscillation associées sont rapportés dans le tableau II.3.

Les résultats du tableau II.3 montrent que la longueur d'onde maximale (λmax) diminue de l'état S_0 à l'état T_1 pour les dihalogénocarbènes. En absorption UV, le passage de l'état fondamental S_0 de ces composés[12] à l'état T_1 est accompagné d'un effet hypsochrome. Pour le même état électronique, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) augmente avec le numéro atonique.

Les trois méthodes de calcul Hartree-Fock (HF), MP2 et B3LYP donnent des valeurs plus concordantes de la longueur d'onde maximale (λmax) pour l'état T_1 par rapport à l'état S_0 de ces deux dihalogénocarbènes.
La force d'oscillation associée à la longueur d'onde maximale (λmax) est estimée très faible notamment pour le composé CCl_2. Pour le composé CF_2, elle est toujours plus faible à l'état T_1.

Tableau. II.3: Absorption UV des dihalogénocarbènes dans les états S_0 et T_1 en considérant λmax dans les méthodes HF, MP2 et B3LYP avec la base 6-311++G**.

Base	λ max (nm)		f		Δλmax (nm)	Δf
	S_0	T_1	S_0	T_1	(λT_1-λS_0)	(f S_0- f T_1)
HF						
6-311++G**						
CF_2	232	170	0,075	0,028	-62	0,05
CCl_2	469	236	0,009	0,001	-233	0,00
B3LYP						
6-311++G**						
CF_2	237	168	0,071	0,027	-69	0,04
CCl_2	462	240	0,009	0,001	-222	0,01
MP2						
6-311++G**						
CF_2	289	168	0,059	0,028	-121	0,03
CCl_2	469	235	0,009	0,001	-234	0,01

II.1.2- Conclusion partielle

Les valeurs obtenues pour une absorption UV maximale (λmax (nm)) montrent que le passage du méthylène T_1 au méthylène S_0 est toujours accompagné d'un effet bathochrome important. Pour ces analogues étudiés, le passage de l'état fondamentale S_0 à l'état T_1 est toujours accompagné d'un effet hypsochrome important. C'est le contraire de l'effet bathochrome.
Pour un même état électronique, la longueur d'onde d'absorption maximale (λmax) des hydrohalogénocarbènes étudiés et des dihalogénocarbènes étudiés augmente avec le numéro atonique (Z) de l'halogène.

Conclusion

L'étude spectroscopique a mis l'accent sur l'analyse des émissions dans l'ultraviolet (UV). Cette étude a montré que :

● La meilleure méthode pour étudier le spectre des carbènes est la méthode DFT associée à la fonctionnelle B3LYP.

● Concernant les absorptions ultraviolet, les résultats montrent que le passage de l'état fondamental de ces composés à leur état excité est tantôt accompagné d'effet bathochrome tantôt d'effet hypsochrome.

Pour cette étude, il faut retenir que les calculs effectués dans ce travail permettent d'affirmer que nos résultats ont permis de caractériser les propriétés spectroscopiques du méthylène et de ses analogues et d'établir leurs spectres (UV) pour les identifier et les connaître dans l'espaces (cosmos).

Références bibliographiques

[1]. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, Chem. Phys. Lett, 1990, 166, 281.
[2]. M. Head-Gordon and T. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett, 1994, 220, 122.
[3]. S. Saebo and J. Almlof, Chem. Phys. Lett, 1989, 154, 83.
[4]. P. Hohemberg; W. Kohn, Phys. Rev, 1964, 136, B 864.
[5]. W. Kohn; L. J. Shan, Phys. Rev, 1965, 140, A 1133.
[6]. Woon, D .E; «Méthylidyne radical» [Archive],the astrochemist, mai 2005 (consulté le 13 février 2007)
[7]. J. M. Hollis, P. R. Jewell, F. J. Lovas, «confirmation of interstellar méthylène», Astrophysical Jourmal,1995,Part 1,vol.438,P 259-264 (résumé [Archive])
[8]. G. Herzberg, electronic Spectra of Polyatomic molecules, Van Nostrand, Princeton, New-Jersey, 1967

[9]. M. Krauss, J.R. E. Natn, Stand, 1964, 68 A, 635

[10]. Maroufou Adeyemi Adéoti, Contribution à l'étude du mécanisme de l'action des carbènes sur les liaisons insaturées ; thèse université de Cocody, 1998

[11]. Frisch Mr. J., Trucks G.W., Schlege H.B., Scuseria G.E., Mr Robb. A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K. NR., Burant J.C., Mr. Millam J., Iyengar S.S., Tomasi J., Baroness V., Mennucci B., Mr. Cossi, Scalmani G., Rega NR., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada Mr., Ehara Mr., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida Mr., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Mr. Klene, Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross-country race J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., ElSalvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain Mr. C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.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 Mr. A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe Mr., TOKEN ENTRY W. Gill, Johnson B., Chen W., Wong Mr. W., Gonzalez C., and Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2003.

[12]. Alao Latifatou Laye , Contribution à l'étude des propriétés des carbènes par les méthodes Ab initio et Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) de la chimie quantique; thèse université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 2019

Étude des propriétés d'absorption de quatorze manzaménones, l'Artémisinine et la Quinine isolés et complexés avec la molécule d'eau puis avec la molécule d'alanine par la méthode TD-DFT

Atse Adepo Jacques[1]*, Sékou DIOMANDÉ[2], Soleymane KONÉ[1,]*, El-Hadji Sawaliho BAMBA[2]

1. Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière : UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny
2. UFR Agriculture, Ressources Halieutiques et Agro-industrie, Université de San Pedro.
22 BP 582 Abidjan 22 (Côte-d'Ivoire)
***atseadepojacques@gmail.com*

Résumé
Les manzaménones sont des acides gras atypiques hétérocycliques appartenant à la grande famille des lipides. Outre les activités antifongiques et antimicrobiennes, elles présentent des activités antipaludiques faisant d'elles d'excellents « candidat-médicaments ». Dans des travaux antérieurs, nous avons déterminé et comparer certaines propriétés (réactivité, stabilité et interactions) de quatorze manzaménones à celles de l'Artémisinine et de la Quinine. Cette partie résume les résultats des spectres d'absorption UV-Visible des molécules non complexées et complexées étudiés. La méthode TD-DFT a été utilisée pour réaliser les spectres et identifier les transitions électroniques. Les spectres d'absorption UV-Visible des molécules isolées, des complexes avec l'eau et des complexes avec l'alanine ont des longueurs d'onde λ_{max} comprises entre 200 nm et 350 nm. Les transitions associées sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Les bandes d'absorption des complexes Quinine---alanine et manzaménone N---alanine présentent des similitudes. Le complexe Quinine---alanine montre un effet hypochrome par rapport à la Quinine isolée. L'absorption des complexes avec la molécule d'eau révèle que celle-ci induit un effet bathochrome. Elle joue plus donc le rôle d'un groupement auxochrome que chromophore. Une étude des spectres d'absorption à trois est envisagée.
Mots-clés : Paludisme, manzaménones, TD-DFT, transition.

Study of the absorption properties of fourteen manzamenones, Artemisinin and Quinine isolated and complexed with the water molecule and then with the alanine molecule by the TD-DFT method

Abstract
Manzamenones are atypical heterocyclic fatty acids in the large lipid family. In addition to antifungal and antimicrobial activities, they have antimalarial activities making them excellent «drug candidates ». In previous work, we determined and compared some properties (reactivity, stability and interactions) of fourteen manzamenones with those of Artemisinin and Quinine. This section summarizes the results of the UV-Visible absorption spectra of the studied uncomplexed and complexed molecules. The TD-DFT method was used to make the spectra and identify the electronic transitions. The UV-Visible absorption spectra of isolated molecules, complexes with water and complexes with alanine have wavelengths λ_max in the range 200 nm to 350 nm. The associated transitions are of the $\pi \rightarrow \pi^*$ type. The absorption bands of the Quinine---alanine and manzamenone N---alanine complexes show similarities. The Quinine---alanine complex shows a hypochromic effect compared to isolated Quinine. The absorption of the complexes with the water molecule reveals that the latter induces a bathochromic effect. Therefore, it plays more the role of an auxochromatic group than a chromophore. A study of the absorption spectra at three is envisaged.
Keywords: Malaria, manzamenones, TD-DFT, transition

1. Introduction

Le paludisme est une maladie parasitaire due à l'infection des érythrocytes par un protozoaire hématophage de l'espèce *Plasmodium*. Il se transmet à l'homme lors de la piqûre d'un moustique Anophèle femelle infecté [1]. En effet, les moustiques sont les vecteurs exclusifs du paludisme. Il existe 3500 espèces de moustiques actuellement recensées dans le monde. Une soixantaine d'entre elles, appartenant toutes aux genres Anophèles sont capables de transmettre les plasmodies (ou parasites) responsables des paludismes humains [2]. Et parmi celles-ci, moins d'une dizaine seulement sont responsables de plus de 99% de la transmission au niveau mondial dont le mécanisme d'action se résume en deux étapes. La première étape est liée à la dégradation de l'hémoglobine en globine et hème. Pendant que la seconde est relative à la dimérisation de l'hème pour former l'hémozoïne.
Le paludisme reste par conséquent un fléau mondial. Plus de 40% de la population mondiale vit en zone endémique. Chaque année 300 à 400 millions de nouveaux cas occasionnant environ 3 millions de décès dont la majeure partie concerne des enfants de moins de 5 ans [3].

En Afrique de l'Ouest, le paludisme constitue une endémie caractérisée par ses conséquences immédiates, presque quotidiennes, sur l'ensemble de la population. La transmission des plasmodies, responsables des paludismes humains est tellement intense qu'aucun individu vivant en milieu rural traditionnel ne peut échapper à l'infection chaque année.
En Côte d'Ivoire, le paludisme constitue un problème majeur de santé publique. Selon le Programme National de Lutte contre le Paludisme (PNLP), en 2005, 57% des consultations générales dans les formations sanitaires ont été attribuées au paludisme [4].
L'on constate que les parasites du paludisme résistent de plus en plus aux antipaludiques utilisés en prévention ou en traitement, même aux dernières associations commercialisées comme les combinaisons à base de dérivés d'Artémisinine [5].
Depuis environ 25 ans, le parasite développe des résistances aux principales classes de médicaments notamment à la Quinine, médicament habituellement utilisé dans les cas graves [6, 7, 8]. Outres les médicaments comme la Quinine de sources végétales qui deviennent rares dues à l'effet des changements climatiques, les manzaménones de sources marines issues des éponges peuvent être de plus en plus extraites et utilisées dans la diversification des sources médicamenteuses pour le traitement du paludisme [9].
Dans la recherche de solutions aux problèmes de santé causés par le paludisme, il est impératif de trouver de nouveaux médicaments plus efficaces. Les organismes marins sont une source riche de composés aux propriétés pharmacologiques uniques [10, 11]. De nombreux produits naturels marins dotés de nouvelles structures moléculaires et de diverses fonctions biologiques au cours des dernières décennies [12]. Les manzaménones sont des dérivés d'acides gras atypiques appartenant à la grande famille des lipides. Elles sont extraites de l'éponge marine du genre *Plakortis kenyensis*. Des travaux ont montré qu'une de ces molécules (la manzaménone A) est un puissant inhibiteur de la β ADN polymérase et seulement faiblement actif contre la forme α de l'enzyme [13, 14, 15]. Depuis la découverte des métabolites du peroxyde en tant qu'agents antipaludéens efficaces, la plakortine [16] et ses composés apparentés ont été soumis à un dépistage systématique de l'activité antiplasmodique, en particulier des souches résistant à la Chloroquine. D'autres travaux de recherche ont porté essentiellement sur l'analyse biologique, la synthèse et la caractérisation structurale des manzaménones [9, 17].
Dans des travaux antérieurs, nous avons étudié la stabilité et les interactions des différentes molécules étudiées [18, 19].
L'étude des propriétés d'absorption est indispensable pour déterminer les transitions et les transferts de charges des molécules non complexées et complexées avec la molécule d'eau puis avec la molécule d'alanine.
Ce travail s'intéresse aux manzaménones, notamment à la recherche de « révélateurs structuraux » de leur propriété antipaludique. Chimiquement, il est fondamental de comprendre le comportement de toute molécule candidate au « médicament » dans le but d'optimiser les propriétés recherchées. L'objectif général de ce travail consiste à faire une comparaison des propriétés d'absorptions de manzaménones répertoriées dans la littérature à celles de deux antipaludéens. Les similitudes et/ou les différences seraient les indices ou les « révélateurs structuraux » de l'activité antipaludique pour les manzaménones. Pour cela, il a fallu : réaliser et comparer les spectres d'absorption des manzaménones et des deux antipaludéens à l'état isolé et à l'état complexé avec la molécule d'eau et avec la molécule d'alanine.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matétriel

Quatorze (14) manzaménones répertoriées dans la littérature constituent l'ensemble des molécules de cette étude. Les structures 2D de ces molécules sont regroupées dans la figure 1 ci-dessous.

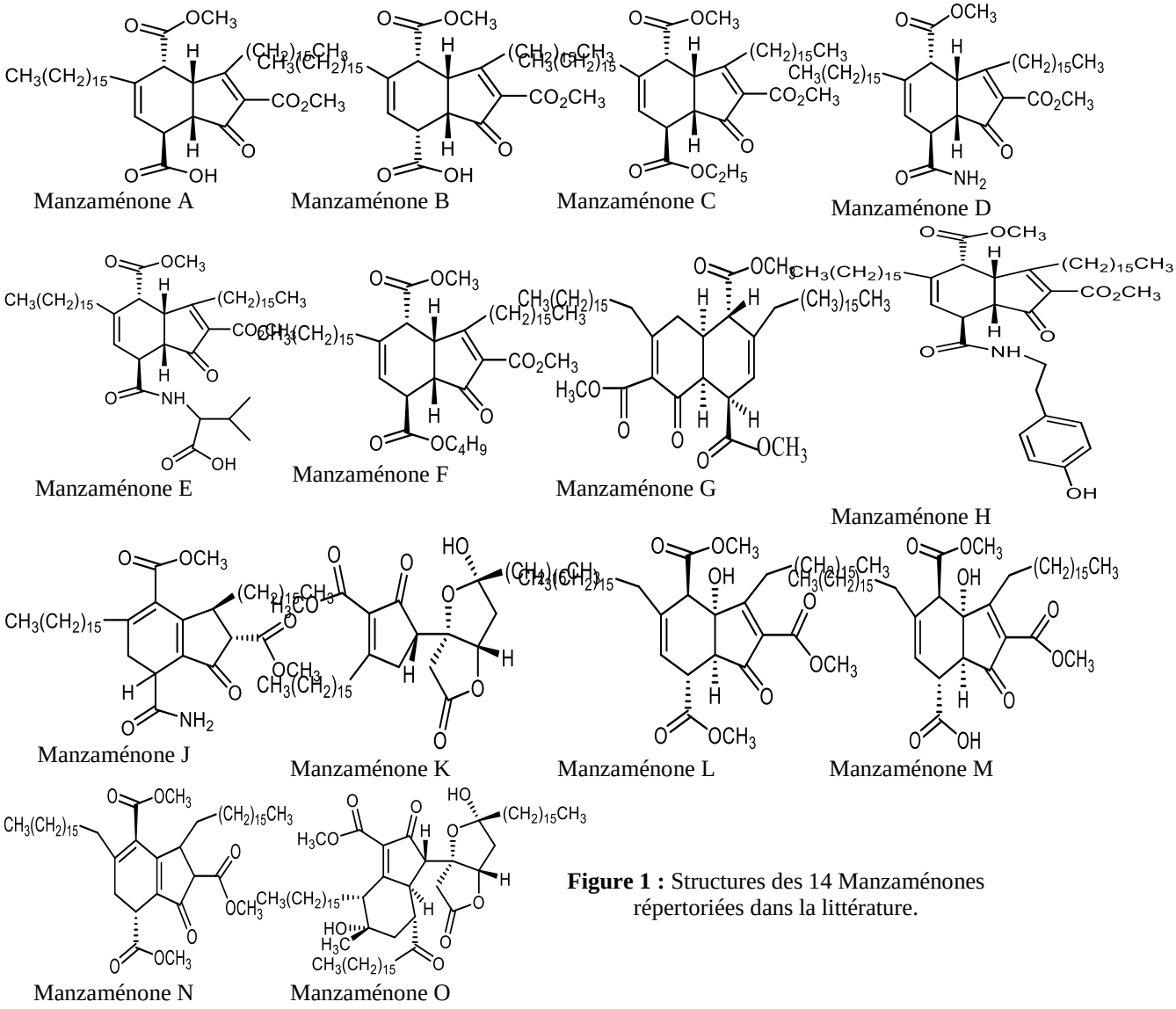


Figure 1 : Structures des 14 Manzaménones répertoriées dans la littérature.

2.2. Méthodes

Les calculs sont effectués avec le logiciel Gaussian 09 [20]. La méthode utilisée est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [21]. 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 base de fonctions étendue, conduisent à des valeurs qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [22]. 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.

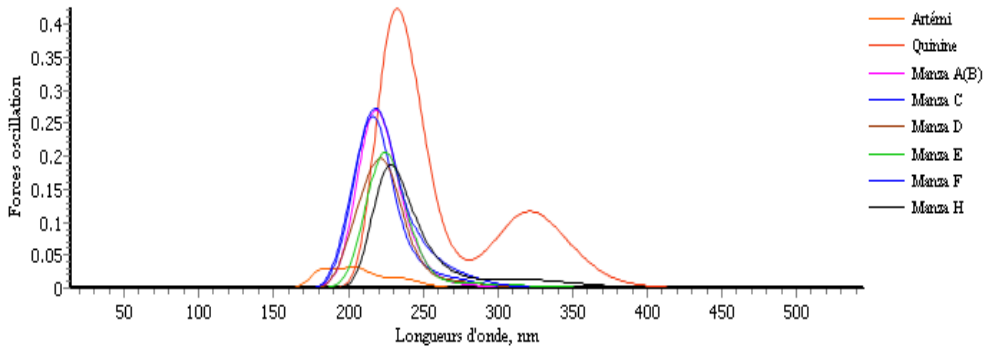
Dans l'état isolé, les structures des manzaménones ont été optimisées avec la méthodes mixte (ONIOM 2 ; B3LYP/6-31++G(d,p) :AM1). Celles de l'Artémisinine et de la Quinine sont obtenues au niveau B3LYP/6-31++G(d,p). Tous les complexes avec l'eau sont obtenus au niveau B3LYP/6-31++G(d,p). Ceux avec l'alanine sont obtenus au niveau B3LYP/6-31+G(d,p).
Les spectres d'absorption des différentes structures ont été réalisés grâce aux calculs TDDFT.

3. Résultats et discussion

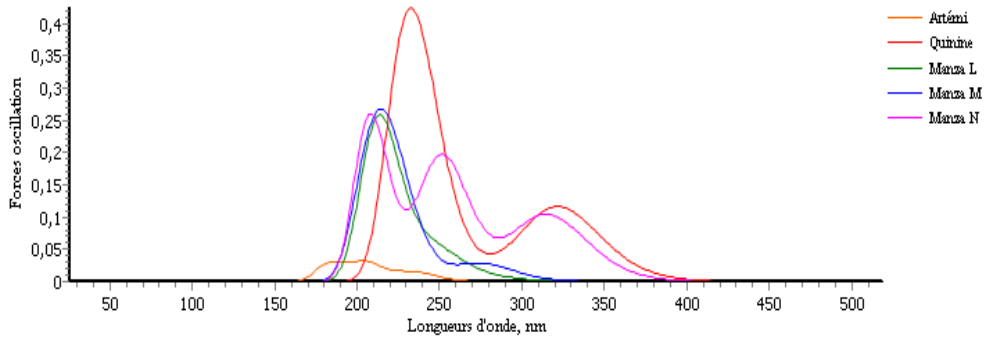
D'abord, les spectres d'absorption UV-Visible des molécules isolées sont comparés entre eux. Ensuite, ceux des complexes sont comparés entre eux. Enfin, les spectres des molécules isolées sont comparés à

ceux des formes complexées. Tous ces spectres sont également comparés à ceux de l'Artémisinine et de la Quinine isolées ou complexées. Pour les manzaménones présentant des similarités structurales, leurs bandes d'absorption, celles de l'Artémisinine et de la Quinine sont regroupées dans une même figure. La **figure 2**, présente les spectres des molécules non complexées. Ainsi, la **figure 3** présente ceux des complexes avec l'eau ; la **figure 4** contient les spectres des complexes avec l'alanine.

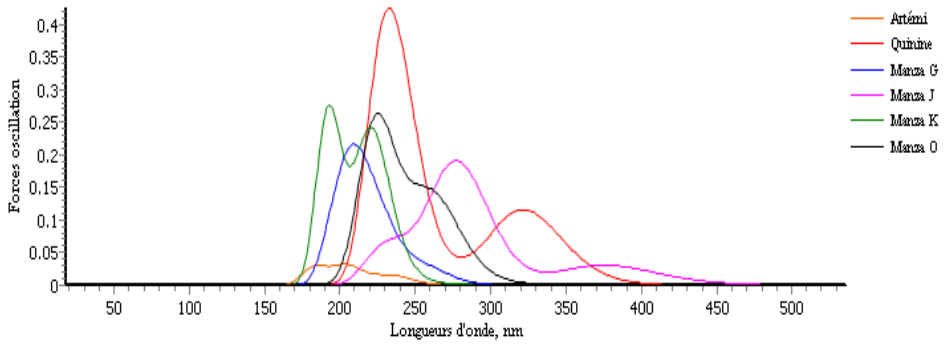
3.1. Bandes d'absorption des molécules non complexées



a : (A/B, C, D, E, F et H)



b : (L, M et N)



c : (G, J, K et O)

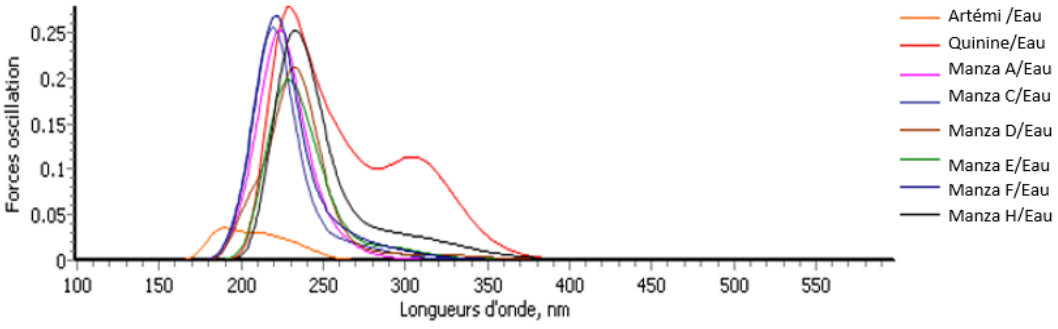
Figure 2: Spectres absorption UV-Visible des structures isolées de l'Artémisinine, la Quinine et des manzaménones : **a** (A/B, C, D, E, F et H), **b** (L, M, et N) et **c** (G, J, K et O).

Les bandes d'absorption des molécules isolées s'étalent de 170 nm à environ 400 nm. Toutes les molécules absorbent dans le domaine de l'Ultra-Violet. L'Artémisinine présente une très faible absorption dont la bande s'étale entre 170 nm et 260 nm. La bande de la Quinine présente deux pics d'absorption ; l'un avec une très forte intensité et le second avec une faible intensité. Les manzaménones

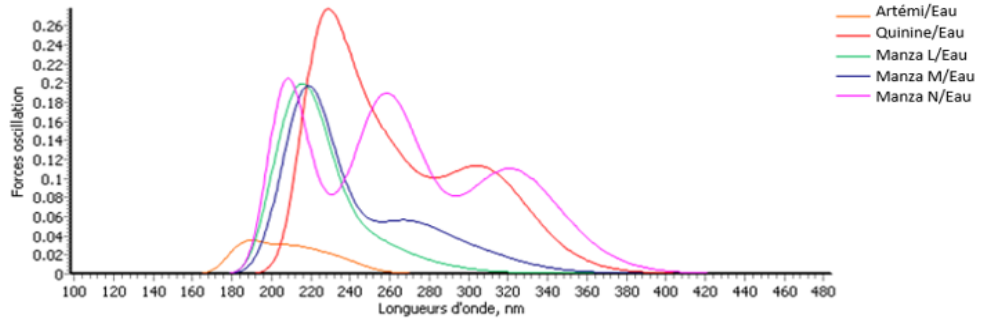
A(B), C, D, E, F, H (**figure 2 a**), L, M (**figure 2 b**) et G (**figure 2 c**) présentent chacune un seul pic d'absorption maximale. Son intensité est moyenne et comprise entre celles des deux pics que présente la Quinine. La manzaménone N (**figure 2 b**) présente trois (03) maximums d'absorption. Deux sont d'intensités moyennes et un de faible intensité. Les manzaménones J et K (**figure 2 c**) présentent chacune deux pics d'absorption. Ils ont des intensités moyennes pour la molécule K. L'un est moyen et le second très faible pour le composé J. La manzaménone O a une bande d'absorption d'intensité moyenne avec un épaulement après le pic. Les manzaménones isolées ont des intensités d'absorption plus grandes que celle de l'Artémisinine et plus faibles que celle de la Quinine.

3.2. Bandes d'absorption des complexes formés avec la molécule d'eau

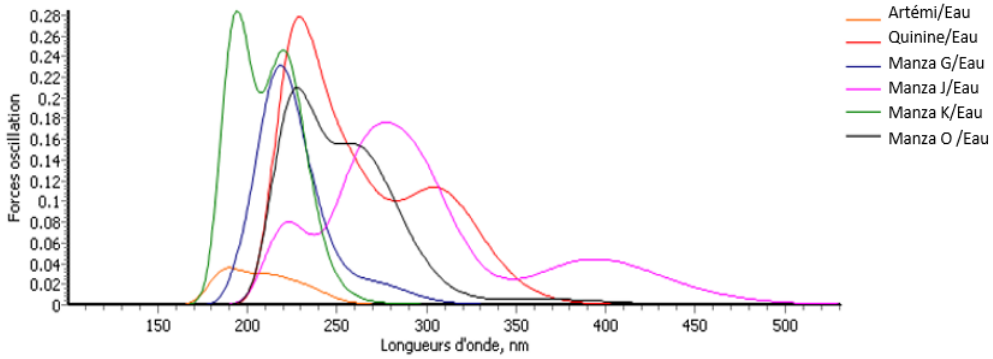
La **figure 3** présente les spectres d'absorption des complexes formés par l'Artémisinine, la Quinine et les manzaménones avec la molécule d'eau.



a : (A/B, C, D, E, F et H)



b : (L, M et N)



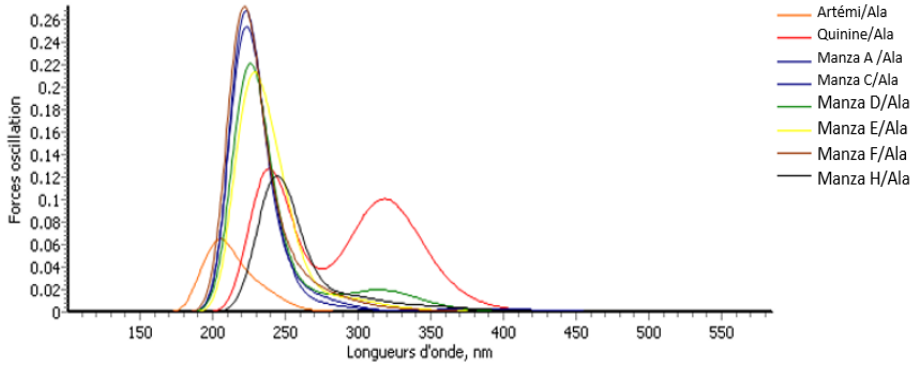
c : (G, J, K et O)

Figure 3 : Spectres absorption UV-Visible des complexes formés par l'Artémisinine, la Quinine et des manzaménones : **a** (A/B, C, D, E, F et H), **b** (L, M, et N) et **c** (G, J, K et O) et une molécule d'eau.

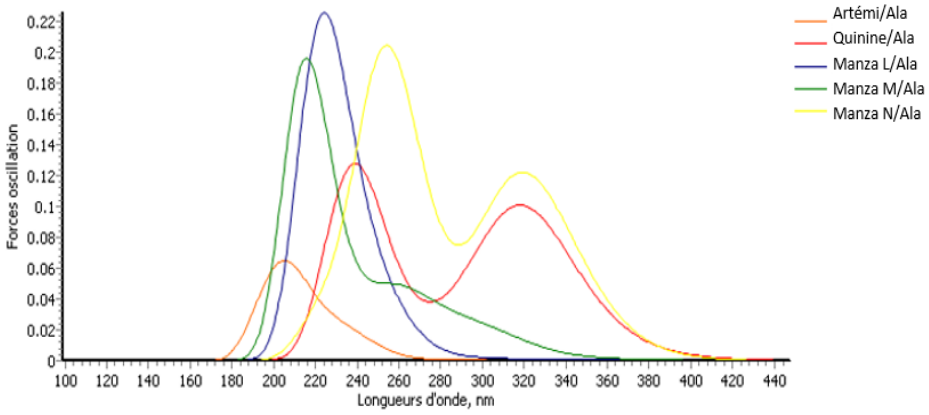
La comparaison aux spectres des molécules isolées (**figures 2**), révèle une modification des intensités des bandes d'absorption des complexes de la Quinine et de l'Artémisinine. La Quinine a subi un effet hypochrome significatif et l'Artémisinine un faible effet hyperchrome. Les intensités des bandes d'absorptions des manzaménones ne sont pas modifiées ou sont très peu modifiées lorsqu'elles sont complexées avec la molécule d'eau.
Au final, seule l'intensité de la bande d'absorption de la Quinine est véritablement modifiée par cette interaction liante avec la molécule d'eau.

3.3. Bandes d'absorption des complexes formés avec la molécule d'alanine

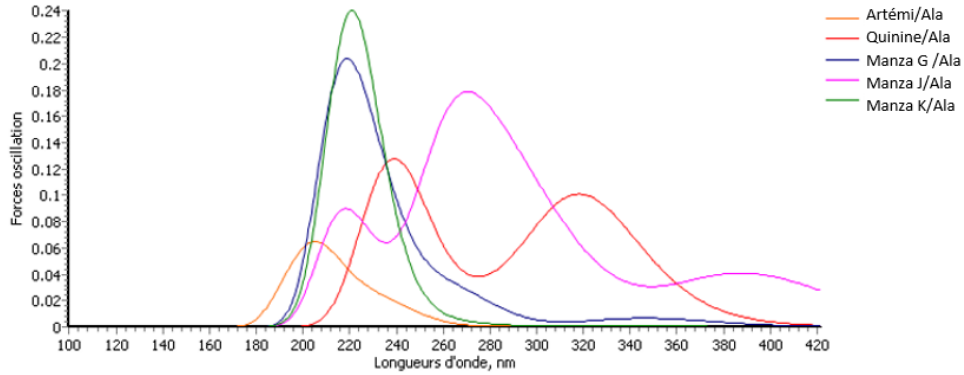
La **figure 4** présente les spectres d'absorption des complexes formés par l'Artémisinine, la Quinine et les manzaménones avec la molécule d'alanine.



a (A/B, C, D, E, F et H)



b (L, M, et N)



c (G, J, K et O)

Figure 4: Spectres absorption UV-Visible des complexes formés par l'Artémisinine, la Quinine et des manzaménones : **a** (A/B, C, D, E, F et H), **b** (L, M, et N) et **c** (G, J, K et O) et une molécule d'alanine.

La comparaison aux spectres des molécules isolées (**figures 2**), révèle une forte diminution des intensités des deux pics de la bande d'absorption du complexe de la Quinine avec la molécule d'alanine. Le complexe formé avec l'Artémisinine subit une augmentation de l'intensité du maximum d'absorption. La Quinine a subi un effet hypochrome significatif et l'Artémisinine un effet hyperchrome. Les intensités des bandes d'absorption des manzaménones, complexées avec la molécule d'alanine, sont soit faiblement diminuées (faible effet hypochrome), soit ne sont pas modifiées. Les bandes d'absorption des complexes des manzaménones K et N présentent respectivement un pic (**figure 4 C**) et deux pics (**figure 4 b**) au lieu de deux et trois dans les structures précédentes (**figure 2** ou **figure 3**). Les complexes de la Quinine et de la manzaménone N présentent des bandes d'absorption avec des similitudes : deux maximums avec des longueurs d'ondes identiques et deux peu différents (**figure 4 b**).
Au bilan, nos calculs montrent qu'une l'interaction liante avec la molécule d'eau ou la molécule d'alanine a un effet hypochrome très remarquable sur l'absorption de la Quinine. Une telle interaction a un effet hyperchrome sur l'Artémisinine. Elle a un très faible effet souvent hypochrome avec certaines manzaménones. Celui-ci est très peu perceptible. Globalement, les intensités des maximums d'absorption avec les manzaménones sont peu modifiées.

4. Conclusion

La méthode TDDFT a permis d'abord d'établir le type de transition dans les spectres d'absorption UV-Visible des différents complexes obtenus. Les longueurs d'ondes maximales relevées sont comprises entre 200 nm et 350 nm. L'ensemble de ses informations montrent que toutes les transitions ont un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$. L'analyse des spectres a permis d'indiquer la transition principale de chaque complexe. De plus, elle a aussi permis de comparer les spectres des molécules isolées à ceux des complexes (avec la molécule d'eau puis la molécule d'alanine). L'effet de la molécule d'eau sur les spectres d'absorption est plus marqué par l'augmentation de λ_{max} par rapport aux molécules isolées. Elle a plus joué le rôle d'un groupement auxochrome que chromophore.
Ces comparaisons ont permis d'indiquer éventuellement les différents effets « bathochrome », « hypsochrome », « hyperchrome » et « hypochrome » suite à la formation du complexe pour chaque molécule.

5. Bibliographie

[1] Olumese P. Epidemiology and surveillance: changing the global picture of malaria. Myth or reality?, Acta trop., **2005**; 95, 265.
[2] Fang J: Ecologie: a world without mosquitoes. *Nature* **2010**, 466: 432-434.
[3] RIDLEY R. G-Malaria: dissecting chloroquine resistance. Current Biology, **1998**, 8, R346-R349.
[4] PNLP. *Document de politique nationale pour la lutte contre le paludisme* Abidjan: Programme National de Lutte contre le Paludisme, **2005,** 18p.
[5] Dondorp AM Fairhurst RM, Slutsker L, Macarthur JR, Breman JG, Guerin PJ. The threat of artémisinin-resistant malaria, *N Engl J Med*, **2011**; 365, 1073.
[6] White N.J., Nosten F., Looareesuwan S., Olliaro P. Averting a malaria disaster. Lancet, **1999**; 353, 1965.
[7] Demar M.. Plasmodium falciparum in vivo resistance to quinine: description of tow RIII responses in French Guinea. Am. J. Trop. Med. Hyg., **2004**; 70, 125.
[8] S. Turschner, T. Efferth. Drug resistance in plasmodium: natural products in the fight against malaria, Mini-Rev. Med chem., **2009**; 2, 206.
[9] Matthew D. Norris and Michael V. Perkins. Structural diversity and chemical synthesis of peroxide and peroxide-derived polyketide metabolites from marine sponges *Natural Product Reports* REVIEW, **2016.**
[10]. Blunt JW, Copp BR, Munro MH, Northcote PT, Prinsep MR (2005) Marine natural products. Nat Prod Rep 22:15–61.
[11]. 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.
[12]. 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.

[13] Tanaka N., Asai M., Takahashi-Nakaguchi A., Gonoi T., Formont J., Kobayashi J. Manzamenone O, new trimeric fatty acid derivative from a marine sponge *Plakortis sp*. ***Organic letters***, **2013, 15**, 10, 2518-2521.
[14] M.Perpelescu, M.Tsuda, M.Suzuki, S. Yoshida and J.Kobayashi, *Nat.Med*, **2004,** 58, 86.
[15] Tsukamoto S., Takeuchi S., Ishibashi M., Kobayashi J., *J. Org. Chem*., **1992,** 57, 5255-5260.
[16] Fattorusso E, Parapini S, Campagnuolo C, Basilico N, Taglialatela-Scafati and Taramelli D, *J. Antimicrob. Chemother*., **2002**, 50, 883.
[17] Saleh Al-Busafi and Roger C. Whitehead. Predispositon in synthesis: efficient routes to (±) - untenone A and (±) - manzamenones A, C and F *Tetrahedron Letters*, **2000**, 3467-3470.
[18] Atse Adepo Jacques, Kone Soleymane, Diomande Sekou, Bamba El-Hadji Sawaliho ≪ Comparison of Molecular Properties (Stabilities, Reactivity and Interaction) of Manzamenones and Two Antimalarial Drugs (Quinine and Artemisinin) Using Mixed Method Calculations (ONIOM) and DFT (B3LYP) ≫, Computational Chemistry, **2022**, 10, 1-18;
[19] Atse, A J. , Diomande, S. , Kone, S. , & Bamba, E. S. (2022). ≪ Lipophilicity and Interactions Properties of a Group of Thirteen Manzamenones in Comparison with Artemisinin and Quinine Using Quantum Chemical Methods : ONIOM and DFT (B3LYP) ≫, European Journal of Applied Sciences, 10 (3). 258-274.
[20]. 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.
[21]. Hohenberg, P. Kohn, W (1964) Inhomogeneous electron gas. Phys.Rev. 136, B864
[22]. Koch, W, Holthausen, (1999) M.C.A in chemist's guide to densityfonctional theory 2nd Ed, Wiley-VCH,.Weinheim.

Caractérisation de la lipophilie moléculaire d'une série de sept molécules choisies dans la famille des benzymidazolyl-chalcones, des anthelminthiques utilisés dans le traitement des nématodes.

KASSI Kadjo François[1], Sopi Thomas Affi[2], Mamadou Guy-Richard KONE[3], Nahossé Ziao[*]

Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM) / Université NANGUI ABROGOUA (CÔTE D'IVOIRE)
**Email: nahosse_ziao@yahoo.fr*

Résumé : Ce travail entreprit, s'inscrit dans le développement et l'amélioration des anthelminthiques pouvant contribuer efficacement à la lutte contre certaines nouvelles races de nématodes, résistantes, au traitement des maladies parasitaires chez l'homme. Les recherches effectuées, s'intéressent particulièrement à la détermination de la lipophilie d'une série de molécules substituées de la famille des benzymidazolyl-chalcones, molécules à activité avérée contre les vers. Les méthodes de REKKER, de KLOPMAN et IROFF ainsi que le logiciel MOLINSPIRATION ont été utilisés pour déterminer la lipophilie de ces molécules. Les valeurs obtenues des coefficients de partage, ont révélé que ces molécules sont naturellement lipophiles. Ces résultats permettent d'apprécier le rôle important des méthodes de calcul de la lipophile moléculaire dans la détermination du mode d'action des molécules bioactives. Ce travail nous a permis de prédire et de mieux comprendre leurs activités biologiques (antihistaminiques, antifongiques, antiallergiques, antibactériennes et antivirales). Il nous a aussi permis d'identifier les meilleurs anthelminthiques qui offrent un large spectre d'action, un haut degré d'efficacité, une bonne marge de sécurité et une grande souplesse d'utilisation afin de circonscrire les problèmes de résistance.
Mots clés : Benzymidazolyl-chalcone, Coefficient de partage, Lipophilie moléculaire.

Characterization of the molecular lipophilicity of a series of seven molecules selected from the family of benzymidazolyl-chalcones, anthelmintics used in the treatment of nematodes

Abstract: This work is undertaken, is part of the development and improvement anthelmintics that can contribute effectively to the control of certain new and resistant races of nematodes in the treatment of parasitic diseases in humans. The research carried out is particularly interested in the determination of the lipophilicity of a series of substituted molecules of the benzymidazolyl-chalcone family, molecules with proven activity against worms. The REKKER, KLOPMAN and IROFF methods and the MOLINSPIRATION software were used to determine the lipophilicity of these molecules. The values obtained for the partition coefficients revealed that these molecules are naturally lipophilic. These results allow us to appreciate the important role of molecular lipophilicity calculation methods in determining the mode of action of bioactive molecules.This work has enabled us to predict and better understand their biological activities (antihistamines, antifungals, antiallergics, antibacterials and antivirals). It has also allowed us to identify the best anthelmintics that offer a broad spectrum of action, a high degree of efficacy, a good safety margin and a high degree of flexibility of use in order to limit resistance problems.
Keywords : Benzymidazolyl-chalcone, Partition coefficient, Molecular lipophilicity.

1. Introduction

Les benzimidazolyl-chalcones sont des composés organiques dont la structure repose sur deux bases principales : le benzimidazole et la chalcone. Ces deux structures sont bien connues des milieux pharmaceutiques et médicaux pour leurs nombreuses et intéressantes activités biologiques. Des anthelminthiques ont été développés à partir de ces deux bases pour lutter contre ces parasites. Cependant, depuis plus de deux décennies, l'apparition permanente de nouvelles races de nématodes, résistantes, inquiète de plus en plus les communautés agricole, médicale et sanitaire. Cette menace est d'autant plus alarmante que le nombre de personnes infectées à travers le monde est considérable. Ces nématodes constituent une cause majeure de mortalité infantile dans les pays en développement. De plus, la transmission est de type interhumain. Les nématodes produisent des œufs dans les intestins du patient infecté, qui va à son tour les rejeter via les scelles. Les œufs risquent alors de souiller l'eau et la nourriture (fruits, légumes, …), et ainsi de contaminer la personne qui les consommerait. À cette menace s'ajoute la mauvaise couverture sanitaire liée au manque croissant de médicaments anthelminthiques efficaces vis-à-vis de ces parasites en raison de l'émergence et la prolifération de souches chimiorésistantes [1,2]. Pour résoudre ce problème sanitaire, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Parmi celles-ci, la mise au point de nouvelles méthodes de développement d'amélioration des anthelminthiques plus performants constitue une excellente voie. 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 les nématodes, s'intéresse à une série de sept molécules choisies dans la famille des benzymidazolyl-chalcones. Il vise à déterminer par les méthodes de REKKER, de KLOPMAN et IROFF ainsi que le logiciel MOLINSPIRATION, la lipophilie de ces molécules, afin de prédire et de mieux comprendre leurs activités biologiques.

2. Matériel et Méthodes

Plusieurs centaines de composés dérivés des benzimidazoles ont été synthétisés, parmi lesquels quelques-uns pour l'efficacité de leur activité anthelminthique à large spectre, ont été sélectionnés. Ainsi, le noyau de benzimidazolyl-chalcones est présenté ci-dessous.

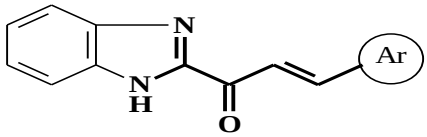
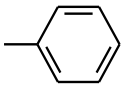
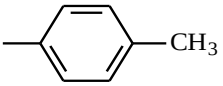
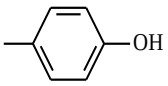
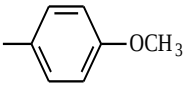
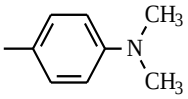
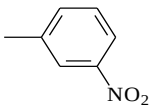
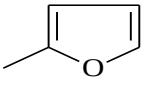


Figure 1 : Molécule de benzimidazolyl-chalcone substitué

C'est pour cette raison, que depuis de nombreuses années, plusieurs équipes de recherches s'intéressent à la synthèse des molécules à base de noyaux chalcones et leurs nombreux dérivés [3]. Dans ce travail, nous nous intéressons à sept molécules, dérivés de benzimidazolyl-chalcones obtenus par variation du substituant aryle (Ar) comme indiqué dans le **tableau 1** et codifiées HM.

Tableau 1 : Présentation de la série moléculaire étudiée (BENZIMIDAZOLYL-CHALCONE, SERIE HM)

CODE	Ar
HM_1	
HM_2	
HM_3	
HM_4	
HM_5	
HM_6	
HM_7	

Ces différentes molécules ont été synthétisées par OUATTARA *et al.* [4]. Les dérivés de benzimidazolyl-chalcone présentent un intérêt pharmacologique considérable en raison de leurs vertus thérapeutiques dans beaucoup de maladies. Plusieurs études ont prouvé que les dérivés de benzimidazolyl possèdent des

propriétés antihistaminiques [5], antifongiques [6], antiallergiques [7], antibactériennes [8-10] et antivirales [11]. Ces propriétés thérapeutiques étant liées à la conformation des molécules et aux interactions qu'elles peuvent établir les unes avec les autres. 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 se situe entre l'eau et l'octanol. Hansch et Fujita [12] en 1964, se fondant sur les travaux de Richet [13], de Meyer [14] et Overton [15], ont proposé d'utiliser le logarithme du coefficient de partage log(P), (en remplacement au système huile d'olive-eau [16]) pour appréhender les interactions de cette molécule avec les membranes biologiques.

$$logP = log\left(\frac{C_{octanol}}{C_{H_2O}}\right) \qquad (1)$$

Plus ce coefficient est élevé (p>1, log(P)>0), plus la substance est considérée comme lipophile et 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, et cela s'est traduit par une échelle de log (P) présentée par la **Figure 2** [17].

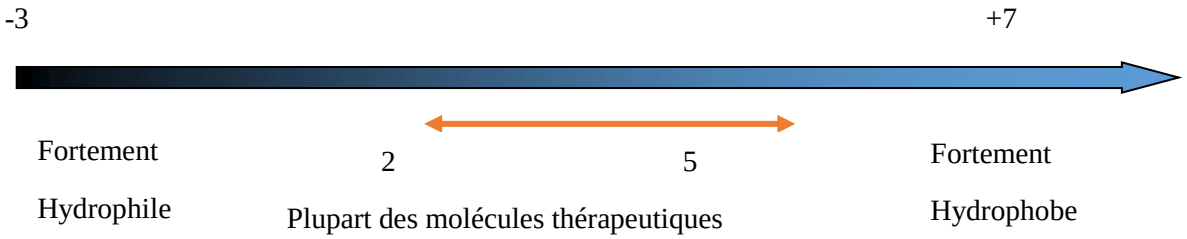


Figure 2 : Echelle de *log (P)*

La plupart des méthodes de détermination du coefficient de partage P souffrent du même problème à savoir que leur domaine d'application est relativement étroit. D'autre part, du fait de la nature intrinsèque de certaines molécules, leurs logP sont inaccessibles à l'expérience. Avec le développement des moyens de calcul notamment l'informatique, la détermination de logP dans le domaine de la conception assistée par ordinateur, est devenue possible. A cet effet, il existe plusieurs méthodes détermination du logP qui se différencient les unes des autres par le type d'approximation effectuée. Parmis lesquelles, les méthodes de REKKER, de KLOPMAN et IROFF ainsi que le logiciel MOLINSPIRATION ont été utilisés pour déterminer la lipophilie de ces molécules.

2.1 La méthode de REKKER

Elle 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 [18]. 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 ($\mathbf{C_M = 0{,}219}$), par un facteur variable k_j appelé « nombre clé ». Ainsi, l'expression de logP peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathbf{logP} = \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{a_n} \,.\, \mathbf{f_n} + \mathbf{C_M} \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{k_j} \qquad (\mathbf{2})$$

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 2** 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_2	0,519	
CH_3	0,724	
C_6H_5	-	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_2	-0,915	-0,039
OH	-1,448	-0,353
CO	-1,633	-0,976
OCH_3	-0,821	0,274
Cycles aromatiques accolés	$+1C_m$	Par paire de sommets communs, ainsi que pour chaque liaison unissant deux cycles
Liaisons conjuguées	$+1C_m$	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 notamment, la description incorrecte de la lipophilie des molécules complexes et l'attribution de la même contribution à des fragments identiques appartenant à des molécules différentes.

2.2 La méthode de KLOPMAN – IROFF

La méthode quantique de KLOPMAN – IROFF [19] (s'appuyant sur une approche d'estimation du logarithme du coefficient de partage) est basée sur des calculs de chimie quantique. Pour 61 composés organiques simples, les densités de charge atomique ont été déterminées en utilisant la méthode MINDO/3 et une méthode de HÜCKEL [20]. Le modèle mathématique ainsi développé est le suivant :

$$\mathbf{logP = 0,344 + 0,2078\ n_H + 0,093\ n_C - 2,119\ n_N - 1,937\ n_O - 1389\ q_C^2 - 17,28\ q_N^2 + 0,7316\ q_O^2 + 2,844\ n_A + 0,910\ n_T + 1,709\ n_M} \quad (3)$$

n_H, n_C, n_N, n_O : Nombre d'atomes respectif de l'hydrogène, carbone, azote et oxygène ;

$q_C^2\ q_N^2\ q_O^2$: Somme du carré des charges des atomes respectifs de carbone, azote et oxygène ou groupes.

$n_A, n_T\ et\ n_M$: Variables indicatrices qui indiquent la présence de groupements respectifs acide/ester, nitrile et amde.

Cette méthode possède quelques limites dues à son applicabilité aux seuls composés contenant des atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène et d'azote et aussi du fait que la distribution de la charge calculée n'est pas suffisante pour caractériser la solubilité d'un composé.

2.3 Les méthodes informatiques

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 [12-21]. 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

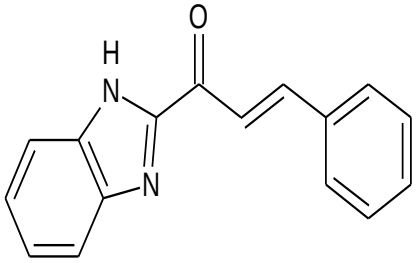
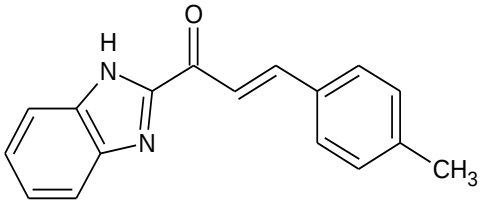
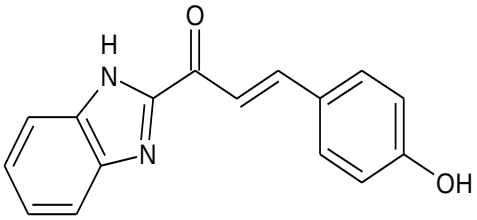
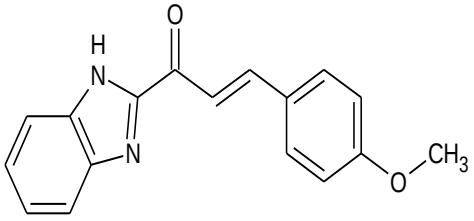
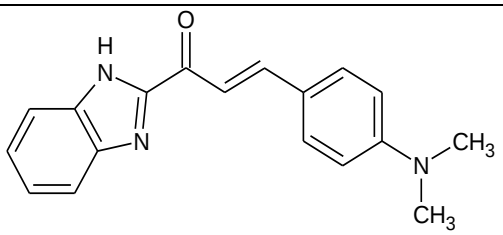
atomes, la liaison H et les effets de substructures polaires. Alors que l'approche Mi/logP se base sur les groupements fonctionnels prenant en compte les liaisons H intramoléculaires et les interactions de charges. Quant à l'ACD/logP, elle est basée sur les contributions des atomes et des fragments structuraux 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 [22]. Au-delà de cette incertitude, on peut conclure que les composés explorés sont nouveaux pour la base de données du programme ACD/logP.

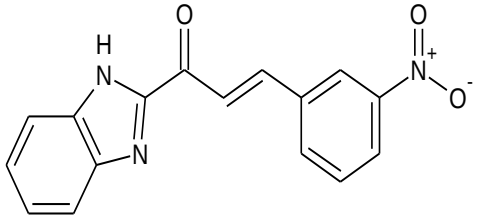
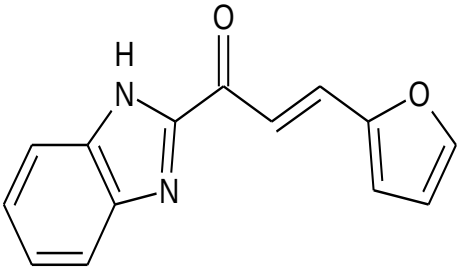
3. Résultats et Discussion

3.1. Calcul de la lipophilie par la méthode de REKKER

En tenant compte du tableaux 2, on obtient les calculs suivants :

Tableau 3 : Valeurs de lipophilie par la méthode de REKKER

CODE	Structure en 2D	Valeurs de logP
HM_1		$log\text{P}\ (HM_1) = 3f_{ar}\ (C_6H_5) + 2f_{ar}\ (N) + f_{ar}\ (CO) + 2f\ (CH) - 2f\ (C) + C_M\ (sommet\ commun)$ $log\text{P}\ (HM_1) = 3 \times 1{,}902 + 2 \times (-0{,}979) + (-0{,}976) + 2 \times 0{,}315 - 2 \times 0{,}110 + 0{,}219$ $\boldsymbol{logP(HM_1) = 3{,}401}$
HM_2		$log\text{P}(HM_2) = logP(HM_1) + f(CH_3) = 3{,}401 + 0{,}724$ $\boldsymbol{logP(HM_2) = 4{,}125}$
HM_3		$log\text{P}(HM_3) = logP(HM_1) + f_{ar}(OH) = 3{,}401 - 0{,}353$ $\boldsymbol{logP(HM_3) = 3{,}048}$
HM_4		$log\text{P}(HM_4) = logP(HM_1) + f_{ar}(OCH_3) = 3{,}401 + 0{,}274$ $\boldsymbol{logP(HM_4) = 3{,}675}$
HM_5		$log\text{P}(HM_5) = logP(HM_1) + f_{ar}(N) + 2f(CH_3) = 3{,}401 - 0{,}979 + 2 \times 0{,}724$ $\boldsymbol{logP(HM_5) = 3{,}870}$

HM_6		$\log P(HM_6) = logP(HM_1) + f_{ar}(NO_2)$ $= 3{,}401 - 0{,}039$ $\boldsymbol{logP(HM_6) = 3{,}362}$
HM_7		$\log P(HM_7) = 3f_{ar}(C_6H_5) - 3f(C) + 2f_{ar}(N) + f_{ar}(CO) + 2f(CH) + f_{ar}(O) + C_M$ $\log P(HM_7) = 3 \times 1{,}902 - 3 \times 0{,}110 + 2 \times (-0{,}979) - 0{,}976 + 2 \times 0{,}315 - 0{,}450 + 0{,}219$ $\boldsymbol{logP(HM_7) = 2{,}841}$

Discussion 1

Toutes les valeurs de lipophilie de la série de molécules sont positives, nous pouvons donc dire que ces sept molécules sont toutes lipophiles.

$\log(HM_2) > logP(HM_1)$: Cette augmentation de la lipophilie est due à la substitution d'un hydrogène par un fragment hydrophobe CH_3 ; $(HM_3) < log(HM_1)$: On a une diminution de la lipophile due à la substitution d'un hydrogène par un fragment hydrophile OH ; pour la molécule HM_4, on a une légère augmentation de la lipophilie par rapport à HM_1, cela est due à la substitution du H du fragment *OH* par CH_3. Certes, le fragment OCH_3 est hydrophile mais son hydrophilie est atténuée par CH_3.

Pour HM_5, l'hydrophilie de l'azote est atténuée par deux fragments CH_3, ce qui explique l'augmentation de la lipophilie de cette molécule. Pour HM_6, il y a une diminution de la lipophilie due au fragment hydrophile NO_2 qui est un électroattracteur. Il y a une diminution considérable de la lipophilie de HM_7 due à la présence du fragment 

La présence de l'atome d'oxygène (électronégatif) dans ce cycle favorise l'hydrophilie. Selon la méthode de REKKER, on obtient donc le classement suivant par ordre croissant des lipophilies :

HM_7 < HM_3 < HM_6 < HM_1 < HM_4 < HM_5 < HM_2

3.2 Calcul de la lipophilie par la méthode de KLOPMAN et IROFF

L'optimisation est nécessaire puisque l'on envisage de relever la valeur du moment dipolaire de chacune des molécules. Après l'optimisation des molécules au niveau B3LYP/6-31+G**, un calcul single point a ensuite été menée au niveau HF/6-31+G** pour obtenir les valeurs des moments dipolaires.

Tableau 4 : Valeurs de lipophilie et du moment dipolaire de la série de molécules au niveau de calcul HF/6- 31+G**//B3LYP/6-31+G**

Niveau HF/6-31+G**									
Molécule	$\boldsymbol{\mu(D)}$	$\boldsymbol{n_H}$	$\boldsymbol{n_C}$	$\boldsymbol{n_N}$	$\boldsymbol{n_O}$	$\boldsymbol{q^2_C}$	$\boldsymbol{q^2_N}$	$\boldsymbol{q^2_O}$	$\boldsymbol{logP}$
HM_1	**0,9380**	12	16	2	1	1,3107	0,3813	0,3503	**-10,0022**
HM_2	**1,7197**	14	17	2	1	1,7959	0,3833	0,3525	**-10,2009**
HM_3	**1,789**	12	16	2	2	2,1912	0,3826	0,6748	**-12,9481**
HM_4	**2,4448**	14	17	2	2	2,0595	0,3823	0,5552	**-12,3381**
HM_5	**2,5856**	17	18	3	1	2,7684	0,4256	0,3314	**-13,7013**
HM_6	**5,5855**	11	16	3	3	3,3646	0,3861	0,3874	**-19,1125**
HM_7	**1,6665**	10	14	2	2	2,7713	0,3864	0,4903	**-14,5557**

Discussion

Pour toutes les sept (7) molécules, les valeurs du logP sont toutes négatives pour le niveau de calcul choisi. Ce qui signifie que toutes ces molécules sont hydrophiles. Le caractère hydrophile est beaucoup plus accentué pour la molécule HM_6. La molécule HM_6 est très hydrophile (le logP vaut -19,11), ce caractère est dû à la présence de groupe électroattracteur NO_2. Les valeurs du $logP$ à ce niveau de calcul sont très élevées en valeur absolue. La base 6-31+G** est une méthode ab initio qui prend en compte les fonctions diffuses des anions/hétéroatomes caractérisés par des orbitales non liantes occupant une plus grande région de l'espace. Ce niveau de calcul prévoit des molécules plus hydrophiles. Avec la méthode HF/6-31+G**, on obtient le classement suivant :

$$\mathbf{HM_6 < HM_7 < HM_5 < HM_3 < HM_4 < HM_2 < HM_1}$$

3.3 Calcul de la lipophilie par le logiciel libre MOLINSPIRATION

Avec le logiciel MOLINSPIRATION, on obtient pour la série de molécules HM, les valeurs de lipophilie moléculaire consignées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs de lipophilie par MOLINSPIRATION

Molécule	HM_1	HM_2	HM_3	HM_4	HM_5	HM_6	HM_7
$logP$	**3,408**	**3,857**	**2,929**	**3,465**	**3,511**	**3,367**	**2,486**

Discussion

Les valeurs de lipophilie des sept molécules sont toutes positives. Ainsi, selon MOLINSPIRATION, nous avons des molécules lipophiles. Les arguments avancés dans le cas de REKKER sont valables ici car les lipophilies des molécules observent la même évolution, par ordre croissant.

$$\mathbf{HM_7 < HM_3 < HM_6 < HM_1 < HM_4 < HM_5 < HM_2}$$

4. Conclusion

Ce travail nous a permis de rappeler les notions de phénomène de partage et du coefficient de partition qui permettent de calculer la lipophilie moléculaire. Nous pouvons de façon générale retenir qu'il existe plusieurs méthodes de calcul de la lipophilie moléculaire. Parmi celles-ci, les méthodes expérimentales sont les plus précises. Quant aux méthodes théoriques, elles permettent de prédire la lipophilie des molécules. La méthode fragmentale de REKKER abordée dans cette étude, est en parfait accord avec la méthode QSAR du logiciel MOLINSPIRATION. Ces deux méthodes nous ont montré que les sept molécules sont lipophiles. Par contre la méthode quantique de KLOPMAN – IROFF est difficile à mettre en œuvre à cause de certains paramètres tels que les variables indicatrices liées à certaines fonctions chimiques, et notamment la charge atomique, paramètre arbitraire, sur laquelle est basée cette méthode. Ainsi la méthode quantique de KLOPMAN– IROFF aboutit à une nature plutôt hydrophile des sept molécules. Pour trancher quant à la nature lipophile de ces molécules, il serait judicieux de déterminer les valeurs expérimentales de lipophilie de la série de molécules HM afin de les confronter aux valeurs théoriques obtenues. Les difficultés de calcul de la lipophilie moléculaire proviennent du fait que la plupart des méthodes n'ont pas un champ large d'application.

5. Bibliographie :

[1] Geerts, S. et Gryseels, B. *Clin Microbiol Rev*. (**2000)**.13 (3), pp. **207-222**.

[2] Waller,P.J. The future of anthelmintics in sustainable parasite control programs for livestock, Helminthologia, (**2003)**. 40, pp. **97-102**.

[3] Fatih, U.; Adnan, S.;G. et Vesile, G. Spectrochimia *Acta Part A, SAA* (**2006)**; 5658.

[4] Ouattara, M.; Sissouma, D.; Koné, M. W.; Menan, H. E.; Touré, S.A. et Ouattara,L. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research,* (**2011)**.10 (6), pp.**767-775**.

[5] Souness, E.; Aldous, D.; Sargent, C, *Immunopharmacology*, (**2004)**. 47(2-3), pp.**127-162**.

[6] Sanja, O.; Podunavac, K.; et Dragoljub,D.C. *Chemical industry and Chemical Engineering Quarterly*, (**2011)**.17(1), pp **9-15**.

[7] Ayhan-Kilcigil, G.; Kus, C.; Can-Eke, B.; Iscan, M. *Arch. Pharm. Res*, (**2004)**. 27, pp.**156-163**.

[8] Carta, A. ; Loriga, M. ;Zanetti, S. ; et L. A. Sechi, L.A. *Farmaco*, (**2003)**. 58(12), pp.**1251-1255**.

[9] Andriole, V.T. The Quinolones. *Third Edition, Elsevier Academic Press*. (**2000)** p. **517**.

[10] Emami, S.; Shafiee, A.; Foroumadi, A. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, (**2005)**.3, pp.**123-136**.

[11] Mertens, A.; Muller-Beckmann, B.; Kampe, W.; Holck, J.P.; et Von der Saal, W. «*J. Med. Chem*, (**1987)**. 30, pp.**1279-1287**,

[12] Fujita, T.; Iwana, J.; Hansch, C.J. *J. Am. Chem. Soc*., (**1964).**86, pp. **5175-5180**.

[13] Richet, M. C. Note sur le rapport entre la toxicité et les propriétés physiques des corps, *Compt. Rend. Soc. Biol.*, (**1893)**.45, pp. **775-776**.

[14] Meyer, H. « Zur Theorie der Alkoholnarkose » *Arch. Exp. Path. Pharm.*, (**1899)**. pp.**109-118**.

[15] Overton, E. « Studien uber die Narkose zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie », *G. Fischer Verlag, Jena,* (**1901)** p. **195**,

[16] Kubinyi, H. «from narcosis to hyperspace: the history of QSAR», *Quant. Struct.-Act.Relat.,* (**2002)**. 21, pp. **348-356**.

[17] Lipinski, C. A. *Adv. Drug. Del. Rev*., (**1997)**. 23, pp. **3-25**,

[18] Rekker, R.F., Ter Laak, AM., et Mannhold, R. *Molecular Informatics*, (**1993)**. 12(2), pp. **152-157**.

[19] Klopman, G. ; et Wang, S. J. *Comp. Chem*., (**1991)**. 12, pp. **1025 – 1032**.

[20] Schrödinger, E. *Aun. Phys*, (**1926)**. 79, p. **486**,.

[21] Gunawardana, C., Mehrabian, M., Wang, X., Mueller, I., Lubambo, I., Jonkman, J., H. Wang, H., et Schmitt-Ulms, G. *Mol Cell Proteomics*, (**1999)**. 14 (111), pp. **3000 - 3014**.

[22] Petrauskas, V., et Maximowitsch, E., Matulis, D. *Journal of Physical Chemistry*, (**2015)**. 119 (137), pp. **164 - 171**.

Étude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution d'acide nitrique par le 2-(5-Nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ylidène)-3-oxo-3- (2-oxo-2H-chromèn-3-yl) propanenitrile

Cisse M'bouillé[1] , Tigori Mougo André[1] , Yeo Mamadou[2], Niamien Paulin Marius[2]

[1] *LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT, UFR ENVIRONNEMENT, UNIVERSITÉ JEAN LOROUGNON GUÉDÉ, BP 150 DALOA, CÔTE D'IVOIRE*

[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

En raison de l'agressivité des solutions acides, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est considérée comme l'une des méthodes les plus pratiques pour retarder la dissolution des métaux dans lesdites solutions. Dans cette étude, le dérivé de benzimidazolyle, à savoir les 2-cyanochalcones 2-(5-nitro-1,3-dihydro benzimidazol-2-ylidène)-3-oxo-3-(2-oxo-2H-chromen-3-yl) propanenitrile qui a été synthétisé a ensuite été appliqué comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans une solution de HNO_3 1M. L'action inhibitrice de cette molécule a été évaluée par des méthodes gravimétriques et de théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il a été constaté expérimentalement que ce composé a une meilleure performance d'inhibition et que son adsorption sur la surface du cuivre suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cette adsorption évolue avec la température et la concentration en inhibiteur, elle est endothermique et se produit spontanément avec une augmentation du désordre. L'analyse des paramètres cinétiques de corrosion appuyée par le modèle d'Adejo-Ekwenchi a révélé l'existence à la fois de la physisorption et de la chimisorption. Les calculs DFT ont indiqué que l'adsorption du composé sur la surface du cuivre est due à sa capacité de donner et d'accepter des électrons. Les régions réactives spécifiant les sites d'attaque électrophiles et nucléophiles ont été analysées à l'aide de fonctions de Fukui et de descripteurs doubles. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés aux résultats théoriques.

Mots clés : Fonctionnelle, Inhibitrice, corrosion ,

Combining experimental and quantum chemical study of 2-(5-nitro-1,3-dihydro benzimidazol -2-ylidene)-3-oxo-3-(2-oxo-2H-chromen-3-yl) propanenitrile as copper corrosion inhibitor in nitric acid solution

Due to acidic solutions aggressiveness, corrosion inhibitors use is considered to be one the most practical methods to delay metals dissolution in the said solutions. In this study benzimidazolyl derivative namely 2-cyanochalcones 2-(5-nitro-1,3-dihydro benzimidazol-2-ylidene)-3-oxo-3-(2-oxo-2H-chromen-3-yl) propanenitrile which was synthesized was then applied as a corrosion inhibitor for copper in 1M HNO_3 solution. The inhibition action of this molecule was evaluated by gravimetric and density functional theory (DFT) methods. It was found experimentally that this compound has a better inhibition performance and its adsorption on copper surface follows Langmuir adsorption isotherm. This adsorption evolves with temperature and inhibitor concentration, it is endothermic and occurs spontaneously with an increase in disorder. Corrosion kinetic parameters analysis supported by Adejo-Ekwenchi model revealed the existence of both physisorption and chemisorption. DFT calculations related that compound adsorption on copper surface is due to its electron donating and accepting capacity. The reactive regions specifying the electrophilic and nucleophilic attack sites were analyzed using Fukui and dual descriptor functions. Experimental results obtained were compared with the theoretical findings.

Keywords : functional, Inhibitor, corrosion,

1. Introduction (Times New Roman 11 normal)

La recherche d'inhibiteurs de corrosion est devenue un sujet sensible [1,2]. Bien que la corrosion dégrade certains matériaux et équipements métalliques, il est nécessaire de trouver des inhibiteurs capables de réduire ce phénomène sans nuire à la société et causer des dommages à l'environnement. En effet, certaines substances inorganiques dont les phosphates, chromates, dichromates, silicates, bromates, arséniates, tungstates, molybdates, chlorures et leurs dérivés ont longtemps été utilisées pour lutter contre la dissolution des métaux. Malheureusement ces composés [3] sont pour la plupart cancérigènes et polluent l'environnement.

La tendance actuelle est à la recherche de molécules organiques non toxiques pour l'inhibition de la corrosion des métaux, conformément aux normes de protection de l'environnement [4-5]. Ainsi cette contrainte a conduit plusieurs chercheurs à s'intéresser aux molécules pharmaceutiques et végétales pour prévenir la corrosion des métaux [6-7]. Le cuivre, qui est un métal couramment utilisé en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques, n'est pas épargné par la corrosion [8-9]. Lors de son utilisation, le cuivre se recouvre d'impuretés ou

de produits de corrosion. L'élimination de ces produits de corrosion nécessite des solutions acides car elles sont souvent difficiles à nettoyer. Ces opérations de nettoyage nécessitent certains acides tels que l'acide nitrique. Ces acides dissolvent souvent les équipements en cuivre, affectant ainsi les utilisateurs sur le plan de la sécurité et de l'économie.

Sur la base de toutes ces informations, il convient d'envisager une protection du cuivre contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs à base de médicaments ou d'extraits de plantes qui sont généralement très peu toxiques et stables à haute température [10]. Certains médicaments tels que les antibactériens [11], le diclofénac sodique [12], le paracétamol [6], la mélatonine [13], l'azithromycine [14] et les vitamines [4] ont été utilisés pour inhiber la corrosion des métaux. Pour cette raison, le 2-(5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ylidène)-3-oxo-3-(2-oxo-2H-chromen-3-yl) propanenitrile a été choisi pour ce travail afin d'évaluer son influence en milieu corrosif pour atténuer la dissolution du cuivre. De plus, cette molécule possède dans sa structure moléculaire des atomes d'oxygène (O) et d'azote (N) qui selon la littérature [4-5] peuvent faciliter les transactions électroniques entre l'inhibiteur et le cuivre.

Il s'avère que malgré le coût élevé des méthodes expérimentales, ces différentes transactions électroniques entre métal et inhibiteur restent inexpliquées. Cependant, la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est une méthode de calcul à faible coût, est actuellement de plus en plus utilisée pour expliquer le mécanisme d'inhibition [15]. Cette théorie rapporte que la performance d'inhibition d'une molécule dépend de la qualité de la couche protectrice qui résulte de la liaison chimique entre le métal et les molécules inhibitrices [16-18].

Dans ce travail, il semble opportun d'étudier le pouvoir inhibiteur de cette molécule organique synthétisée qui est le 2-(5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ylidène) -3-oxo-3- (2-oxo-2H - chromen-3-yl) propanenitrile sur la corrosion du cuivre dans une solution de HNO3 1 M en utilisant des approches expérimentales et théoriques combinées.

2. Matériel et méthodes (Times New Roman 11 normal)

2.1.Procédé de synthese de l'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé dans ce travail était le 2-(5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol- 2-ylidène)-3-oxo-3-(2-oxo-2H-chromen-3-yl) propanenitrile (NDCP)[20]:

2.2 Traitement du cuivre

Les coupons de cuivre se présentaient sous forme de tige mesurant 10 mm de longueur et 2,2 mm de diamètre. Pour effectuer le prétraitement des coupons en cuivre, ces coupons ont été successivement polis avec des papiers émeris fins de qualité de grain allant de 150 à 600, nettoyés à l'acétone, lavés à l'eau bidistillée, puis séchés dans une étuve (ASTEL) et pesés (m1).

2.4. Mesures gravimetriques

Des coupons de cuivre initialement prétraités ont été complètement immergés dans un flacon Erlenmeyer contenant 50 ml de HNO_3 1M sans et avec différentes concentrations de 2-(5-nitro-1,3-dihydrobenzimidazol-2-ylidène)-3-oxo-3-(2- oxo-2H-chromène-3-yl) propanenitrile. Après une heure d'immersion, les coupons récupérés, lavés à nouveau à l'eau bidistillée, séchés dans une étuve avant pesée à nouveau (m2). Les tests ont été répétés à des températures allant de 298 K à 323 K. La perte de masse (Δm) était la différence entre la masse initiale des coupons prétraités et la masse immergée dans la solution à blanc sans ou avec NDCP après traitement. Cette perte de masse est la valeur moyenne de la répétition de chaque essai. À partir des résultats de perte de masse, les paramètres tels que le taux de corrosion (W), le taux de recouvrement de surface (θ) et l'efficacité d'inhibition (IE) ont été calculés. Les expressions pour le calcul de ces paramètres sont décrites comme suit :

$$\boldsymbol{W} = \frac{\boldsymbol{\Delta m}}{\boldsymbol{S.t}} = \frac{\boldsymbol{m_1 - m_2}}{\boldsymbol{S.t}} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (2)$$

$$IE(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} * 100 \quad (3)$$

Δm : perte de masse (g) m_1 et m_2 sont respectivement, la masse (g) avant et après immersion dans la solution test ; t : temps d'immersion (h) ; S : surface totale du coupon (cm2) ; w_0 et w ; sont respectivement les taux de corrosion du cuivre en l'absence et en présence de NDCP.

2.5 Calculs chimiques quantiques

Pour évaluer les propriétés d'adsorption des molécules, la méthode DFT (théorie fonctionnelle de la densité) a été utilisée dans ce travail. Le choix de cette méthode est basé sur des considérations de corrélation électronique où la fonction d'onde est remplacée par la densité électronique.

Les contributions d'échange et de corrélation sont généralement traitées séparément puis combinées pour donner une fonctionnelle complète. Des fonctionnelles permettant de lier la densité électronique à l'énergie sont déterminées pour accéder aux calculs. Cette méthode atteint des résultats similaires à d'autres méthodes (ab initio, Hartree-Fock, post Hartree-Fock.) avec moins de temps de calcul[20].

Les paramètres chimiques quantiques impliqués dans le mécanisme d'inhibition du NDCP qui ont été déterminés par cette technique sont : l'énergie orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}), l'énergie orbitale

moléculaire inoccupée la plus faible (E_{LUMO}), l'écart d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO}-E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), énergie totale (E_T), l'affinité électronique ($A = -E_{LUMO}$) [21], énergie d'ionisation ($I = -EHOMO$) [21]. Certains paramètres tels que l'électronégativité (χ), la dureté (η), la douceur (σ), l'affinité et l'indice d'électrophylicité (ω) sont liés à l'énergie d'ionisation (I) et à l'affinité électronique (A). Ils sont exprimés à partir des relations suivantes [22,23] :

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

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

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

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

La fraction d'électron transféré (ΔN) de l'inhibiteur à la surface du cuivre a été calculée selon la relation suivante [24] :

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

où $\chi_{cu} = 4{,}98\ eV$ [34] et $\eta_{cu} = 0$ [25].

Les paramètres de sélectivité locale du NDCP tels que les fonctions de Fukui et le descripteur dual responsable des attaques nucléophiles et électrophiles ont également été déterminés [26,28]. Les équations suivantes ont été utilisées pour déterminer ces paramètres:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (10)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (11)$$

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

Où f_k^+ et f_k^- sont respectivementi les fonctions de Fukui nucleophiles et électrophiles, $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ et $q_k(N-1)$ sont la population électronique de l'atome k dans $N+1$, N et $N-1$ des systèmes d'électrons.

3. Résultats et discussion

3.1. Resultats gravimetriques

Afin d'avoir des informations significatives sur l'effet du NDCP dans la corrosion du cuivre, des tests gravimétriques ont été effectués. Les résultats de ces essais ont permis de tracer l'évolution de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité d'inhibition (IE) en fonction de la concentration en NDCP et de la température de la solution corrosive. On peut voir sur la figure **3** que le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température du milieu corrosif et l'absence de NDCP, alors que ce taux diminue considérablement en présence de NDCP. Bien que l'augmentation de la température favorise l'oxydation du cuivre, il est clair que pour des températures élevées, la présence de NDCP réduit fortement la dissolution du cuivre. Cette dissolution est caractérisée par la formation d'ions Cu^{2+} dans le milieu réactionnel.

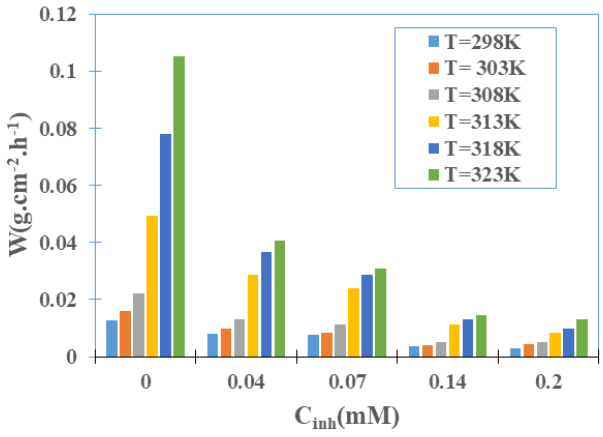


Figure 3. Vitesse de corrosion en fonction de la concnetration de NDCP pour différentes températures

L'analyse de la **figure 3** montre que l'efficacité de l'inhibition augmente à la fois en augmentant la concentration et la température. Ces observations rapportent que lorsque la température évolue, des ions Cu^{2+} sont massivement

produits. Ainsi, la présence de NDCP dans la solution nitrique favorise la formation d'une couche protectrice avec ces ions. Cet effet protecteur dont l'épaisseur dépend de la concentration en NDCP et qui se forme à la surface du cuivre, le préserve de l'environnement agressif, réduisant ainsi sa dissolution. Des résultats similaires ont été obtenus par des études antérieures [6, 29].

Afin d'evaluer le comportement d'adsorption du NDCP, il est alors nécessaire de déterminer le modèle isotherme et les paramètres thermodynamiques d'adsorption. Pour trouver le modèle d'isotherme adapté au comportement du NDCP, plusieurs tentatives ont été faites sur quelques isothermes ordinaires qui sont El-Awady, Freundlich, Temkin, Langmuir et Frumkin. Les ajustements obtenus avec différents graphiques indiquent que les données expérimentales des mesures gravimétriques sont en meilleur accord avec l'isotherme de Langmuir. En effet, les coefficients de régression (R2) des droites obtenus lors de l'étude de ce modèle sont plus proches de l'unité. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est fournie par l'équation correspondante suivante [35] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \qquad (13)$$

C_{inh} : concentration inhibiteur; K_{ads}: constante equilibre d'adsorption; θ: taux de surface couverte

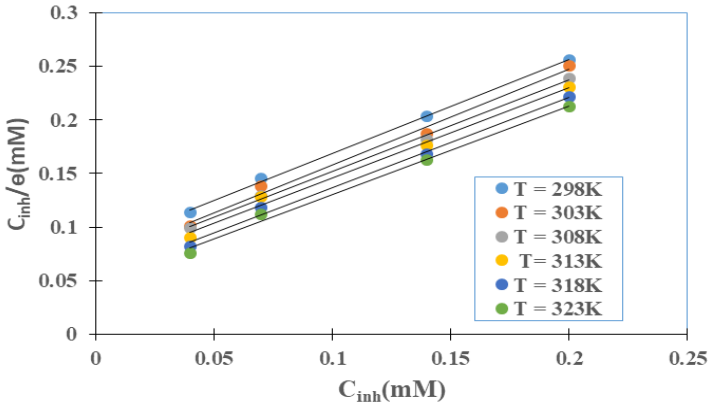


Figure 5. Isothermes d'adsorption de Langmuir de NDCP

De plus, l'énergie libre standard d'adsorption qui est un paramètre thermodynamique peut être calculée selon la relation suivante [43] :

$$\Delta G^0_{ads} = -RTln(55.5\ K_{ads}) \qquad (14)$$

Où R est la constante des gaz, T est la température absolue, K_ads la constante d'équilibre d'adsorption et 55,5 est la concentration d'eau (mol/L) en solution. L'enthalpie d'adsorption standard (ΔH^0_{ads}) et l'entropie (ΔS^0_{ads}) sont déterminées en appliquant l'équation suivante [36] :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \qquad (15)$$

La figure 6 illustre le tracé deΔG^0_{ads} en fonction de la température. Les valeurs ΔH^0_{ads}et ΔS^0_{ads} ont été déterminées respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite obtenue. Toutes les grandeurs liées à l'isotherme de Langmuir et aux paramètres thermodynamiques d'adsorption sont listées dans le tableau 1.

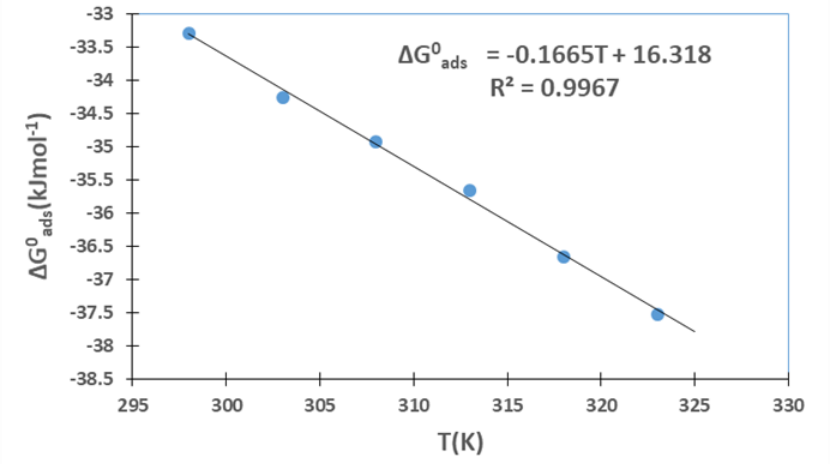


Figure 6. Evolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température

Dans ce cas, le NDCP s'adsorbe sur le cuivre selon l'isotherme de Langmuir. Cette isotherme mentionne qu'il existe un nombre fixe de sites sur la surface du cuivre et que chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule,

c'est ainsi qu'une monocouche de NDCP est adsorbée sur la surface métallique. De plus, les interactions entre les particules de NDCP adsorbées et la surface métallique sont négligeables et l'énergie d'adsorption est constante.
Comme on peut le voir dans la figure 6, les valeurs négatives de ΔG_{ads}^{0} suggèrent que l'adsorption du NDCP sur le cuivre est spontanée et que la couche issue de cette adsorption est stable [36]. Les résultats relatifs à ΔG_{ads}^{0} attestent que les valeurs de cette grandeur sont compris entre -20 kJ/mol et -40 kJ/mol, traduisant ainsi l'existence de deux modes d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [37]. Ces modes d'adsorption indiquent que des liaisons covalentes s'établissent donc entre la molécule et la surface métallique ainsi que des interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface du cuivre. Quant aux valeurs d'enthalpie d'adsorption standard(ΔH_{ads}^{0}) et d'entropie (ΔS_{ads}°), elles sont positives, cela traduit respectivement le caractère endothermique de l'adsorption du NDCP et un désordre croissant lors de l'adsorption des molécules de NDCP sur la surface du cuivre [17]. Ce trouble est causé par la désorption des molécules d'eau.

3.4 Analyse des paramètres de chimiques quantiques

3.4.1. Réactivité globale et orbitales HOMO-LUMO

Les estimations gravimétriques ont révélé que le NDCP a une bonne performance d'inhibition. Cette performance est due à ses propriétés absorbantes. Afin d'approfondir les caractéristiques du mécanisme d'inhibition, des calculs de chimie quantique ont été effectués. Ainsi, les paramètres globaux résultant de ces calculs ont été demandés pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus et pour mieux comprendre l'action d'inhibition du NDCP. Ces paramètres ont été déterminés avec DFT sur la base B3LYP/6-31G (d,p) et sont enregistrés dans le tableau 4.

Tableau 4. Descripteurs quantiques de la réactivité globale

Paramètres	Valeurs	paramètres	Valeurs
E_{HOMO} (eV)	-6.083	χ (eV)	4.402
E_{LUMO} (eV)	-2.720	η (eV)	1.682
ΔE (eV)	3.363	σ $(eV)^{-1}$	0.147
μ (D)	6.303	ΔN	0.172
I (eV)	6.083	ω	5.761
A (eV)	2.720	E_T (Ha)	-1325.08

La réactivité d'un composé organique dépend de sa capacité à donner ou à recevoir des électrons [38]. Les paramètres indicatifs du don et de l'acceptation des électrons sont respectivement les énergies orbitales HOMO et LUMO [38]. En effet, selon les valeurs obtenues dans la littérature [39,40], il a été constaté que la valeur NDCP E_{HOMO} est élevée, ce qui se traduit par un NDCP ayant une plus grande capacité à donner des électrons au cuivre qui a des orbitales moléculaires vides à faible énergie. En revanche, une valeur E_{LUMO} inférieure telle qu'affichée par celle obtenue avec le NDCP signifie que cette molécule est susceptible d'accepter des électrons provenant d'orbitales occupées appropriées au cuivre. L'évolution de la réactivité d'un composé organique est également contrôlée par le gap l'énergie (ΔE). En effet, lorsque ΔE diminue la réactivité de la molécule augmente et lorsque ΔE augmente la réactivité de la molécule diminue [39]. La valeur ΔE obtenue dans cette étude révèle que les échanges électroniques molécule-cuivre sont très favorables, ce qui contribue à établir des liaisons chimiques avec le cuivre. Ces liaisons renforcent sa capacité d'adsorption sur la surface métallique justifiant ainsi les rendements élévés obtenus expérimentalement.
Le moment dipolaire (μ) facilite l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal selon sa valeur [40-41], assure une bonne réactivité de la molécule, ce qui peut augmenter l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Dans notre étude, la valeur du moment dipolaire pour le NDCP (6,303 D) par rapport aux autres valeurs rapportées dans des travaux antérieurs est élevée [44-45], ce qui justifie la meilleure performance d'inhibition du composé dans la solution testée. Les propriétés de don et d'acceptation d'électrons de la molécule peuvent également être discutées avec le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) [42]. La faible valeur de I et la valeur élevée de A affichées dans le tableau 4 confirment ces propriétés pour le NDCP.
L'électronégativité (χ) représente la capacité d'attraction électronique d'une molécule [42]. La valeur d'électronégativité obtenue est inférieure à celle du cuivre, cela indique que les électrons NDCP sont fortement attirés par le cuivre. Ce transfert d'électrons est corroboré par la valeur positive de la fraction d'électrons transférés (ΔN) et la faible dureté (η) [48]. Par conséquent, la perte d'électrons subie par le cuivre dans 1M HNO3 est systématiquement réduite par un don d'électrons du NDCP. Ce don d'électrons contribue à la formation de liaisons covalentes avec le cuivre. La valeur élevée de la douceur globale (σ) indique que le NDCP est une molécule molle et qu'il possède donc une réactivité chimique élevée [43]. Une réactivité élevée qui favoriserait sa forte adsorption sur la surface du cuivre d'où une bonne efficacité d'inhibition.
L'indice d'électrophilie (ω) est un paramètre qui permet d'estimer la capacité d'un composé à accepter ou à donner des électrons [49]. Dans notre travail, une valeur élevée de ω atteste que le NDCP est un bon électrophile et a une bonne capacité à accepter les électrons du cuivre. Les paramètres de réactivité globale ont certifié que le transfert

d'électrons du NDCP au cuivre et vice versa est très favorable. L'énergie totale de valeur négative revendique cette affirmation . L'analyse des descripteurs de réactivité globale est cohérente avec les estimations gravimétriques.

3.4.2 Réactivité locale

Cette réactivité consiste à localiser au sein de la molécule les atomes responsables des attaques nucléophiles et électrophiles [50]. En effet la configuration moléculaire du NDCP indique que cette molécule possède 38 atomes dont 9 hétéroatomes (N, O). La présence de ces hétéroatomes et cycles aromatiques peut influencer le comportement de certains atomes dans la molécule. Ainsi les centres d'attaque qui permettent d'expliciter les propriétés électroniques seront élucidés par les fonctions de Fukui et le descripteur dual. Les valeurs de ces différents paramètres sont listées dans le tableau 5.

Tableau5. Descripteurs quantiques de réactivité locale

Atoms	$q_k(N+1)$	$q_k(N)$	$q_k(N-1)$	f_k^+	f_k^-	$\Delta f_k(\mathbf{r})$
25 C	0.008277	-0.030399	-0.00601	0.038676	-0.024389	0.063065
26 C	0.03758	0.571332	0.017502	-0.533752	**0.55383**	**-1.087582**
27 C	0.12133	0.273712	0.003994	-0.152382	0.269718	-0.4221
35 O	0.013162	-0.534604	0.033759	0.547766	-0.568363	1.116129
36 N	0.531004	-0.422971	-0.011664	**0.953975**	-0.411307	**1.365282**
37 O	0.239851	-0.385651	0.006784	0.625502	-0.392435	1.017937

Selon les valeurs des indices de réactivité locale rapportées dans le tableau 5, les atomes C(26) et N(36) sont respectivement des centres d'attaques électrophiles associées à la région HOMO et d'attaques nucléophiles associées à la région LUMO. Ces centres sont confirmés par f_k^- valeur élevée et la valeur la plus faible de $\Delta f_k(r)$ possédée par C(26) et les valeurs les plus élevées f_k^+ et $\Delta f_k(r)$ que possède N(36).

En effet le carbone C(26) entouré de deux hétéroatomes O(37) et O(38) ayant des paires d'électrons solitaires sera rempli d'électrons. Ainsi, ce site riche en électrons est apte à se lier à la surface du métal en donnant des électrons aux ions Cu^{2+} (**[Ar]3d^9**). Alors que l'azote N(36) qui n'est lié qu'à C(27) sera appauvri en électrons à cause de sa délocalisation de paires d'électrons. Ce site va donc recevoir des électrons du cuivre. Enfin, les sites identifiés sont responsables de la formation de liaisons chimiques.

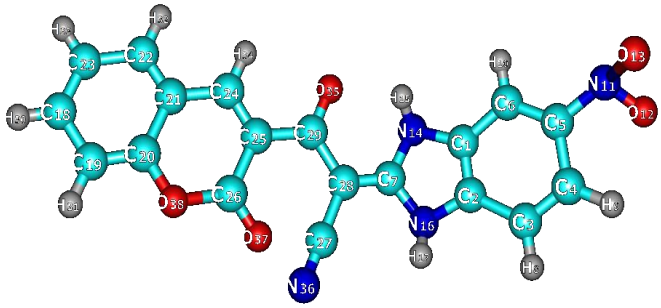


Figure 7. Géomérie optimisé de NDCP obtenu par DFT au niveau B3LYP/6–31G(d, p)

Conclusion

Les résultats de l'étude théorique et expérimentale obtenus sont :

- Les tests gravimétriques ont montré que le NDCP a une bonne d'inhibition de la corrosion du cuivre dans 1M HNO_3.
- L'inhibition de la corrosion du NDCP résulte généralement d'une formation de film protecteur sur la surface du cuivre dont l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la température et de la concentration d'inhibiteur.
- L'adsorption du NDCP sur la surface du cuivre obéit à l'isotherme du modèle de Langmuir et les paramètres d'adsorption indiquent que ce processus est spontané et endothermique.
- L'étude quantique justifiée par la DFT au niveau B3LYP/6-31-G(d,p), a prouvé une corrélation entre les paramètres liés aux structures électroniques et moléculaires du NDCP et sa capacité à retarder le processus de corrosion du cuivre a été établie
- Les calculs théoriques, en plein accord avec les résultats expérimentaux ont permis de mieux comprendre le mécanisme d'action du NDCP
- Les travaux futurs porteront sur la modélisation QSPR (à 25°C), qui consiste à établir une relation mathématique entre les paramètres chimiques quantiques et l'efficacité de l'inhibition et également à réaliser des études de surface avant et après immersion du cuivre dans la solution d'étude.

Reférences

[1] Zhan, C., Ahmed, A.F., Tianqi ,C., Anees, A.K., Chaoyang ,F., Noor, A.F.(2021) Green synthesis of corrosion inhibitor with biomass platform molecule: gravimetrical, electrochemical, morphological, and theoretical investigations. *Journal of Molecular Liquids*, **332**, 115852. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115852

[2] Hou, B.S., Xu, N., Zhang, Q.H., Xuan, C.J., Liu, H.F., Zhang, G.A.(2019) Effect of benzyl sub-stitution at different sites on the inhibition performance of pyrimidine derivatives for mild steel in highly acidic solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **95**, 541–554. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.010

[3] Qiang, Y., Zhang, S., Wang, L. (2019) Understanding the adsorption and anticorrosive mechanism of DNA inhibitor for copper in sulfuric acid. *Applied Surface Science*, Volume 492, 30 October 2019, Pages 228-238, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.190

[4] Tianqi ,C., Hui , G., Zhan,C. ,Mengjin ,C., Chaoyang ,F.(2021) Eco-friendly approach to corrosion inhibition of AA5083 aluminum alloy in HCl solution by the expired Vitamin B1 drugs, *Journal of Molecular Structure*,**15**,130881, https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130881

[5] Elabbasy, H.M., Gadow, H.S. (2021) Study the effect of expired tenoxicam on the inhibition of carbon steel corrosion in a solution of hydrochloric acid, *Journal of Molecular Liquids*, 1 114918. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114918

[6] Žaklina, Z., TasićMarija, B., Mihajlović, P., Radovanović, M. B., Simonović, A. T., Antonijević, M. M.(2021) Experimental and theoretical studies of paracetamol as a copper corrosion inhibitor, *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114817, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114817

[7] Gao , L., Peng , S.,Huang, X., Gong, Z. (2020) A combined experimental and theoretical study of papain as a biological eco-friendly inhibitor for copper corrosion in H2SO4 medium. *Applied Surface Science*,511, 145446. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145446

[8] Xu, Y., Zhang, S., Li, W., Guo, L. , Xu, S., Feng, L., Madkour, L.H.(2018) Experimental and theoretical investigations of some pyrazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on copper in sulfuric acid solution. *Applied Surface Science,* **459**,612-620, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.037

[9] Zhou, L., Zhang, S., Tan, B., Feng, L., Xiang, B., Chen, F., Li, W., Xiong, B. , Song, T., (2020) Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **113**, 253–263.https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.08.018

[10] Mahmoud N., El-Haddad (2013) Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, **55,**142-149. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044

[11] Lei G.,,Bochuan T., Xiuli Z.,,Wenpo L., Senlin L. ,Xingwen Z. (2020) Eco-friendly food spice 2-Furfurylthio-3-methylpyrazine as an excellent inhibitor for copper corrosion in sulfuric acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, **317**, 113915. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113915

[12] Abdallah, M., Al Bahira, A., Altass, H. M. , Fawzy, A., El Guesmi, N.,Al-Gorair, A. S., Warad, F. B., Zarrouk, A.(2021), Anticorrosion and adsorption performance of expired antibacterial drugs on Sabic iron corrosion in HCl solution: Chemical, electrochemical and theoretical approach. *Journal of Molecular Liquids*, **330**, 115702, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115702

[13] Almashhadani, H. A., Alshujery, M. K., Khalil, M., Kadhemd, M. M. Khadom A. A.(2021) Corrosion inhibition behavior of expired diclofenac Sodium drug for Al 6061 alloy in aqueous media: Electrochemical, morphological, and theoretical investigations. *Journal of Molecular Liquids*, **343**, 117656. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117656

[14] Žaklina Z.T., Marija B. Petrović M., Milan B.R., Milan M. (2018) Antonijević Electrochemical investigations of copper corrosion inhibition by azithromycin in 0.9% NaCl,Journal of Molecular Liquids, **265**, 687-692. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.116

[15] Djohan, V. , Angora, K. E. , Vanga-Bosson, A. H. , Konaté, A., Kassi, F. K., Yavo, W., Kiki Barro, P. C.(2011) In vitro susceptibility of vaginal Candida albicans to antifungal drugs in Abidjan (Ivory Coast), *Journal de Mycologie Médicale*, **22 (2)**, 129-133. https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2011.11.005

[16] Heon-Y.,Chi Ho L.,Sang Uck L.,Satomi Hamada, N., Prasad Y., Jin-Goo P.(2022) Theoretical validation of inhibition mechanisms of benzotriazole with copper and cobalt for CMP and post-CMP cleaning applications. *Microelectronic Engineering*, **262**,111833, https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111833 [

[17] Tengda M., Baimei T., Lei G., Savaş K., Zhengxiao K.,Shihao Z.,Ru W.,Nengyuan Z.,Yangang H. (2021) Multidimensional insights into the corrosion inhibition of potassium oleate on Cu in alkaline medium: A combined Experimental and theoretical investigation, *Materials Science and Engineering*, **272**, 115330. **https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115330**

[18] Lianjun, H.,Guofeng, P.,Hao W.,Yi X.,Ru W.(2020)The synergistic inhibitory effect and density functional theory study of 2,2'-[[(Methyl-1H-benzotriazol-1-yl)methyl]imino]bisethanol and potassium oleate on copper in H_2O_2 based alkaline slurries, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **603**, , 125275, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125275

[19] Fereshteh G. G., et *al.*(2015) Simple and efficient syntheses of novel benzo[4,5]imidazo[1,2-*a*]pyridine derivatives, Tetrahedron Letters, **56**(5),743-746**.** https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.12.099

[20] MJ Frisch; GW Trucks; HB Schlegel; GE Scuseria; MA Robb; JR Cheeseman; G Scalmani; V Barone; B Mennucci; GA Petersson; H Nakatsuji; M Caricato; X Li; HP Hratchian; AF Izmaylov; J Bloino; G Zheng; JL Sonnenberg; M Hada; M Ehara; K Toyota; R Fukuda; J Hasegawa; M Ishida; T Nakajima; Y Honda; O Kitao; H Nakai; T Vreven; JA Montgomery; Jr., JE Peralta; F Ogliaro; M Bearpark; JJ Heyd; E Brothers; KN Kudin; VN Staroverov; R Kobayashi; J Normand; K Raghavachari; A Rendell; JC Burant; S S Iyengar; J Tomasi; M Cossi; N Rega; JM Millam; M Klene; JE Knox; JB Cross; V Bakken; C Adamo; J Jaramillo; R Gomperts; RE Stratmann; O Yazyev; AJ Austin; R Cammi; C Pomelli; JW Ochterski; RL Martin; K Morokuma; VG Zakrzewski; GA Voth; P Salvador JJ Dannenberg; S Dapprich; AD Daniels; Ö Farkas; JB Foresman; JV Ortiz; J Cioslowski; DJ Fox. Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT). 2009.

[21] Becke D.(1986) Density functional calculations of molecular bond energies, The Journal of Chemical Physics, **84**,4524-4529. https://doi.org/10.1063/1.450025

[22] Lee,C., Yang, W., Parr. R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density Physical Review B. **37**, 785-789 https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

[23] Koopmans, T. (1934) Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, **1**, 104–113. https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2

[24] Saha, S.K., Ghosh, P., Hens, A., Murmu, N.C., Banerjee, P. (2015) Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,* **66,** 332–341. https://doi.org/10.1016/j. physe.2014.10.035

[25] Robert ,G., Parr László ,Szentpály V., Shubin L.(1999) Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society*. **121**, 1922-1924. https://doi.org/10.1021/ja983494x

[26] Becke, A.D.(1996) Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, **104**, 1040–1046. https://doi.org/10.1063/1.470829

[27] Michaelson, H. B (1977) The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, **48**, 4729-4733. https://doi.org/10.1063/1.323539

[28] Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G.,.Healy, E. F,.Stewart, J. P. (1985) Development and use of quantum mechanical molecular models, 76, AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*,107(13), 3902-3909. https://doi.org/10.1021/ja00299a024

[29] Berrissoul, A. Ouarhach, F. Benhiba, A. Romane, A. Zarrouk, A. Guenbour, B. Dikici, A. Dafali, Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach, Journal of Molecular Liquids Volume 313, 1 September 2020, 113493 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113493

[30] Morell, C., Grand, A., Toro-Labbé A.(2005) New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, Journal of Physical Chemistry. A, **109**, 205-212. https://doi.org/10.1021/jp046577a

[31] Martínez-Araya, J.I. (2015) Why Is the Dual Descriptor a More Accurate Local Reactivity Descriptor than Fukui Functions. Journal of Mathematical Chemistry, **5**, 451-465. https://doi.org/10.1007/s10910-014-0437-7

[32] Ahmed, R.K., Zhang, S. (2020) Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, **316**, 113849.https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113849

[33] Fouda, A.S., Ismail, M.A., Khaled, M.A. et al.(2022) Experimental and computational chemical studies on the corrosion inhibition of new pyrimidinone derivatives for copper in nitric acid. *Scientific Reports*, 12,16089. https://doi.org/10.1038/s41598-022-20306-4

[34] Yujie , Q., Shengtao , Z., Song ,Y., Xuefeng, Z., Shijin, C.(2017) Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution, *Corrosion Science*, **126**, 295-304. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.012

[35] Benzbiria,N.,Echihi,S.,M.E.Belghiti,M.E.,Thoume,A.,Elmakssoudi,A., Zarrouk, A., Zertoubi, M., Azzi, M. (2021) Novel synthetized benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution. Materials Today: Proceedings, 37,3932-3939 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.030

[36] Abdallah El, A.,Aaziz, J.,Moutie ,M. R.,Rachid, O.,Khalid,A., Hanane, Z., Mustapha, H., Hassan, B., Lahcen, B., Souad El ,I.(2022) Computational and experimental studies of the inhibitory effect of imidazole derivatives for the corrosion of copper in an acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, **345**, 117813, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117813

[37] Henry,U.N.,Ekemini,D.A.,Lukman,Olasunkanmi,O.,Chandrabhan, V.,Amal Al-Mohaimeed, M., Dunia A. A., Ebenso, E.E.(2021) N-substituted carbazoles as corrosion inhibitors in microbiologically influenced and acidic corrosion of mild steel: Gravimetric, electrochemical, surface and computational studies. *Journal of Molecular Structure*.122,129328**.** https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129328

[38] Dheeraj,S. C., Chandrabhan, V., Quraishi. M.A.(2021) Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights. *Journal of Molecular Structure* , **1227**, ,129374 https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129374

[39] Razieh ,F.,Behzadi, H., Morteza Mousavi-Khoshdel,S.M., Ali Ghaffarinejad, A.,(2020) Evaluation of corrosion inhibition of 4-(pyridin-3-yl) thiazol-2-amine for copper in HCl by experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, *1205* , 127658**.** https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127658

[40] Shariatinia,Z., Ahmadi-Ashtiani, A. (2019) Corrosion inhibition efficiency of some phosphoramide derivatives: DFT computations and MD simulations. Journal of Molecular Liquids, **292**, 111409. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111409

[41] Lukman ,O. O., Eno, E. E.(2020) Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4,5-dihydropyrazole as inhibitors of mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, **561**, 104-116**.** https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.097

[42] Tigori, M.A., Kouyaté, A., Kouakou, V., Niamien, P.M., Trokourey, A. (2020) Computational approach for predicting the adsorption properties and inhibition of some antiretroviral drugs on copper corrosion in HNO_3. *European Journal of Chemistry*, **11(3)**, 235-244. https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.3.235-244.2011

[43] Vandana S., Mahendra Y., Obot, I.B. (2020) Investigations on eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid environment: Electrochemical, DFT and Monte Carlo Simulation approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 599, 124881. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124881

Modélisation moléculaire du mécanisme d'hydratation des minéraux de gisements de lithium rocheux

Afiz BANA N'DOURO [1], Gaston KPOTIN* [2], Wilfried KANHOUNNON [3], Michael BADAWI [4], Yann FOUCAUD [5], Chloé KORBEL [6]

[1,2,3] *Université d'Abomey Calavi, LCP3M, Bénin*
[4,5,6] *Université de Lorraine and CNRS, LPCT, 54000 Nancy, France*
*gaston.kpotin@gmail.com

Résumé : En raison, de son rôle dans la transition énergétique à travers surtout la conception de batteries lithium-ions, le lithium est devenu le nouvel « or blanc » de l'économie verte[1] . La flottation est la principale méthode d'enrichissement des minéraux de lithium à partir de minerais de pegmatites de roche dure. La lépidolite $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ est l'un des principaux minéraux disponibles de lithium offrant une exploitation industrielle rentable [2]. Cependant, l'étroite similitude des propriétés physiques et chimiques qui la caractérise avec sa gangue (feldspath, quartz) rend son traitement par flottation complexe [3] . Cette étude vise à augmenter la production de lithium en améliorant son processus de flottation. Par une étude DFT avec le code VASP, nous avons étudié le mécanisme d'hydratation sur trois surfaces potentielles du lépidolite : une surface avec atomes de potassium au complet, avec atome de potassium de moitié et sans atomes de potassium. L'adsorption de l'eau dissociative était défavorable par rapport à l'adsorption moléculaire. L'eau moléculaire s'adsorbe préférentiellement de manière plane sur les surfaces présentant des atomes de potassium à la face et précisément sur ces atomes de potassium par interactions électrostatiques. Dans l'ensemble, cette partie est une première étape dans la compréhension des mécanismes de surface fine impliquant la flottation du lépidolite.
Mots clés : Lithium ; flottation, ; lépidolite ; DFT

Molecular modelling of the hydration mechanism of lithium rock minerals

Abstract

As a result of its role in the energy transition through the development of lithium-ion batteries, lithium has become the new "white gold" of the green economy. Flotation is the main method of enriching lithium minerals from hard rock pegmatite ores. Lepidolite $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ is one of the major lithium minerals available for cost-effective industrial exploitation [2]. However, the close similarity of its physical and chemical properties with its gangue (feldspar, quartz) makes its flotation treatment complex [3]. This study aims to increase lithium production through improvements in its flotation process.By a DFT study with the VASP code, we studied the hydration mechanism on three potential surfaces of the lepidolite: a surface with potassium atoms in full and half and without potassium atoms. Dissociative water adsorption was unfavoured compared to the molecular adsorption. The molecular water preferentially adsorbs in a plane on the surfaces with potassium atoms on the face and precisely on these potassium atoms by electrostatic interactions.Overall, this part is a first step in understanding fine surface mechanisms involving the flotation of lepidolite.
Keywords : Lithium, flotation, lepidolite, DFT.

1. Introduction

Avec l'intensification des débats autour de la transition énergétique à travers l'idée de se passer désormais des véhicules à combustion thermique, le lithium a rejoint le rang des métaux rares, stratégiques et critiques [4]–[6]. Suffisamment utilisé par l'homme pour alimenter les nouvelles industries à croissance rapides (industrie aéronautique, du verre, des céramiques etc.) , ce métal mou et sécable est devenu la pièce maitresse régissant la conception des batteries miniaturisées à hautes performances [7]–[10]. Désormais, pour l'Union Européenne, en 2035 on passe au tout électrique (voitures électriques) [11]. Cette application récente de la technologie lithium-ion dans les automobiles électriques a engendré une demande accrue de minéraux de lithium dont la production devrait augmenter progressivement [12], [4].

Les saumures de lacs salés et les minerais de roche dures représentent les sources économiques de lithium [13], [14]. L'importance du lithium en tant que métal stratégique, la distribution inégalée des gisements de saumures, le besoin d'approvisionnement sans cesse croissant en lithium sont autant de paramètres mettant au centre des réflexions sur la récupération de lithium à partir de minéraux contenant du Li tel que la lépidolite objet de notre étude.

La principale méthode utilisée pour la concentration du lépidolite est la flottation qui repose sur les propriétés de surface des minéraux obtenus après broyage du minerai [15]–[17].
Dans la présente étude, la lépidolite de formule $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ qui est notre minéral d'intérêt se retrouve associée à de la gangue constituée majoritairement de quartz (SiO_2), d'albite (feldspath sodique de formule $NaAlSi_3O_8$), de feldspath potassique ($KAlSi_3O_8$) . L'étude électrocinétique (mesure du potentiel zêta) montre que ces minéraux ont des propriétés de surface similaires, ce qui rend leur séparation par flottation complexe. Une amélioration de cette séparation nécessite une optimisation des mécanismes de surface qui ont lieu au cours de la flottation. Les minéraux étant broyés en milieu aqueux, ce facteur limite le rôle des approches expérimentales. Le présent travail réalisé dans cet article consiste à étudier théoriquement l'adsorption de l'eau sur la surface du lépidolite. Cette étape permet de déterminer le comportement du lépidolite au cours de l'hydratation et nous donne une idée sur la face adéquate pour une flottation directe ou inversée. En raison de son efficacité dans la simulation des mécanismes d'adsorption, des calculs DFT ont été réalisés à 0k pour comprendre l'effet de l'eau (sous forme moléculaire et dissociée) sur des surfaces potentielles de Lépidolite.

2- Méthodes

2.1- Détails computationnels

Dans cette étude, les calculs périodiques de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) ont été effectués avec le code VASP [18]. La fonctionnelle PBE avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposé par Perdew et al. a été utilisé [19] . Les interactions électron-ion ont été décrites à l'aide de la méthode d'onde plane PAW (Projected Augmented Wave) [20], [21] , et les équations de Kohn-Sham ont été résolues avec un critère de convergence de 10^{-6} eV. L'énergie de coupure a été fixée à 500eV et le seuil des forces exercées sur chaque atome au cours de la relaxation est de 0.02 eV [22]. L'intégration de la zone de Brillouin a été faite au point Γ . Les interactions de van der waals (vdw) ont été évaluées par la méthode de Grimme (DFT-D2) [23], [24]. Les différentes structures obtenues ont été visualisées à l'aide du logiciel VESTA.

2.2 Construction du modèle de surface et d'adsorption

Le modèle cristallin du lépidolite M1 a été sélectionné [25] et a permis de construire suivant le plan de clivage {001}, une cellule primitive initiale monoclinique de la maille d'étude. Pour avoir un modèle proche de la structure expérimentale qui présente des rapports Al/Si de 7/1 et 6/5 respectivement dans les couches tétraédrique (Al^{IV}) et octaédrique (Al^{VI}), nous avons construit une supercellule 211 qui permet d'avoir ces rapports. Les paramètres de la supercellule utilisée sont : a = 10,41800 Å ; b = 9,01100 Å ; c = 10,13756 Å ; α = 90,0000° ; β = 99,8511° ; γ = 90,0000°. Trois surfaces d'étude ont été générées (Figure 1) selon le taux de couverture de la surface en potassium. Pour éviter les interaction des molécules avec leurs images, un vide de 15 Å a été ajouté le long de la direction.
La supercellule est constituée de 80 atomes représentés par 04 atomes de potassium, 07 atomes de lithium, 07 atomes d'aluminium, 14 atomes de silicium, 40 atomes d'oxygène et 08 atomes de fluor. Suivant les atomes présents au niveau de chaque surface et représentant les sites d'adsorption potentiels de l'adsorbat on distingue :

1. La surface K-moitié où les atomes de potassium sont équitablement répartis en haut et en bas de la face (001) comme indiqué sur la Figure 1-b.
2. La surface K-complet où tous les atomes de potassium sont exposés en haut de la face (001) comme le montre la Figure 1-c
3. La surface Si : C'est la même structure que la surface K-complet mais l'adsorption s'est faite sur la base dénudée d'atome de potassium Figure 1-d.

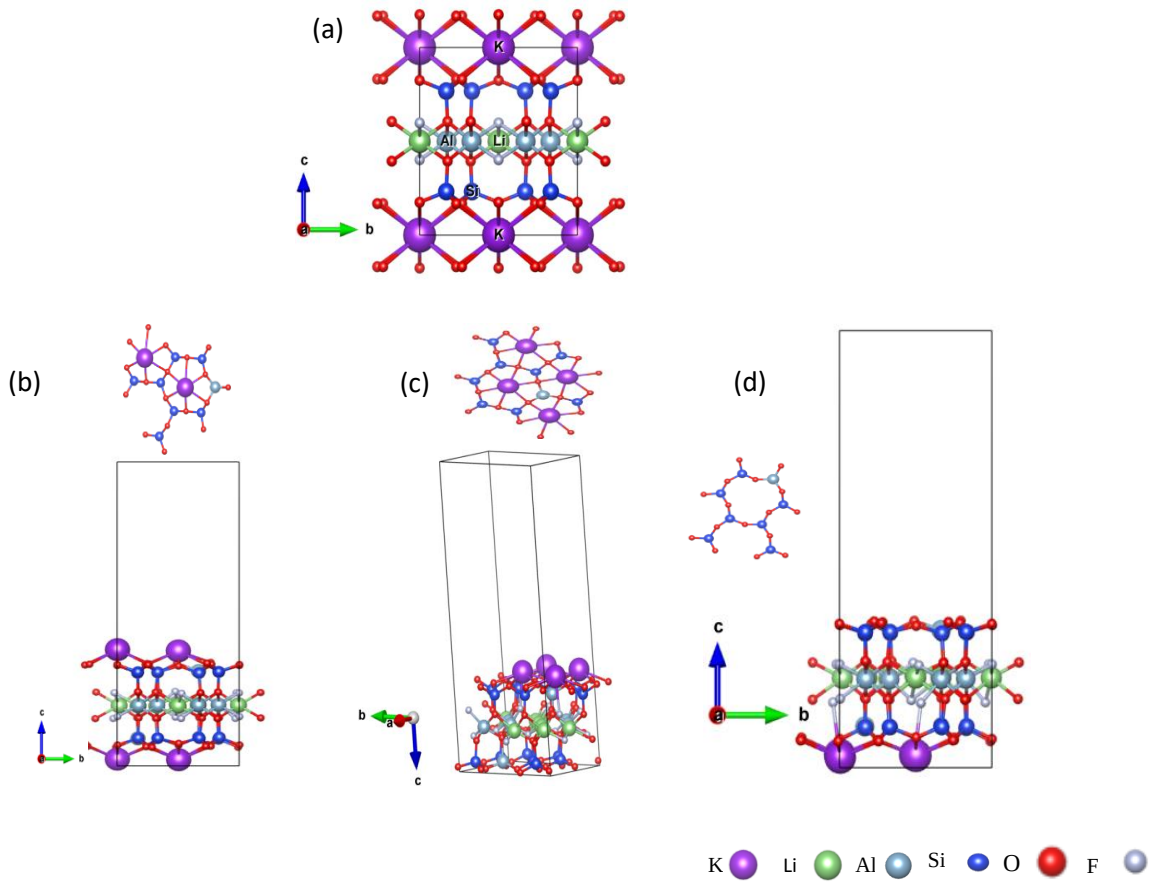


Figure 1 : Géométries des trois surfaces du lépidolite à clivage (001) : (a) surface générale, (b) surface K-moitié, (c) surface K-complet et (d) surface Si.

2.3 Calculs d'énergie

L'énergie d'adsorption à 0K de la molécule d'eau sous forme dissociative ou moléculaire a été calculée grâce à la formule de l'équation 1.

$$\Delta E_{ads} = E_{surf/w} - E_{surf} - E_w \qquad (1)$$

avec $E_{surf/w}$, E_{surf} , E_w représentant respectivement l'énergie du lépidolite avec la molécule d'eau adsorbée, l'énergie du lépidolite et l'énergie de la molécule d'eau en phase gazeuse. Les énergies de dispersion ont été calculées suivant la même procédure que les énergies d'adsorption. Elles ont permis d'appuyer les interprétations des résultats obtenus. L'analyse de Bader consiste à partager la densité électronique d'un système en différents volumes qui peuvent fournir la charge d'un atome lorsqu'ils s'intègrent dans l'espace [26]. Pour les configurations présentant les énergies d'adsorption la plus élevée et la moins élevée, la charge de Bader a été determinée (Equation 2).

$$\Delta Q = Q_{surf-X} - Q_{surf} - Q_{eau} \qquad (2)$$

Avec Q_{surf-X} , Q_{surf}, Q_{eau} qui sont respectivement la charge de Bader de la structure avec la molécule adsorbée, la charge de la surface et la charge de l'eau

3- Résultats et discussion

L'adsorption de l'eau a été modélisée sur quatre sites représentés par les différents atomes à la surface. Pour chacun des sites, différentes configurations d'adsorption de la molécule l'eau ont été examinées. Dans une première mesure, il s'agit de l'orientation de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau vers les atomes métalliques (K, Al et Si) de la surface verticalement (atomes d'hydrogène pointant vers le haut) ou horizontalement (les trois atomes de la molécule d'eau sont sur un même plan parallèle à la surface). Ces deux configurations sur chaque site sont dénommées O-vers-M et O-vers-M- plan (M tenant pour K, Al et Si). Dans une deuxième mesure, un ou les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont orienté(s) vers des atomes d'oxygène de la surface. On aura alors les configurations H-vers-O et 2H-vers-O.

3.1- Adsorption d'une molécule d'eau isolée

3.1.1- Adsorption de l'eau sous forme dissociée

Pour l'adsorption de la molécule d'eau, nous avons d'abord exploré la possibilité d'adsorption dissociative hétérolytique de l'eau sur les trois surfaces du lépidolite (001) à 0 K. Cette adsorption a été faite sur chacune des trois surfaces du minerai. Pour cette partie, le groupe (OH) de la molécule d'eau a été positionné sur les sites métalliques (K, Al et Si) et le second atome d'hydrogène (H) a été positionné sur un atome d'oxygène voisin du site ou parfois loin du site. Plusieurs configurations d'adsorption ont donc été obtenues.

Les adsorptions faites suivant la distance HO-H courte ont entrainé la reformation systématique de l'eau qui s'est adsorbé préférentiellement sur les surfaces K-moitié et K-complet notamment pour les configurations portées vers les atomes K et Al. L'égalité approximative des deux sites s'étend aux énergies de dispersion qui sont toutes les deux égales (≈ -12,73 KJ.mol^{-1}). On constate sur les deux sites que la molécule d'eau a été adsorbée simultanément par deux atomes de potassium de surface avec des distances $d_{K-O} = 2{,}95$ et 3,19Å puis $d_{K-O} = 3{,}01$ et 3,11Å respectivement. De plus, l'atome de potassium a été le site finale d'adsorption de l'eau sans distinction des modèles de configuration.

Pour une distance HO-H élevée, les résultats de l'adsorption dissociative de l'eau indiquent des valeurs d'énergies d'adsorption presque toutes positives, notamment les configurations impliquant le site Si des trois surfaces.

En définitive, l'adsorption dissociative réalisée sur ces sites de différentes surfaces sont thermodynamiquement défavorables. D'énergie d'adsorption positive, ces modèles ont abouti à des adsorptions finales dans lesquelles il n'a pas eu une reformation de l'eau.

Globalement, les résultats obtenus pour les trois surfaces indiquent que l'adsorption dissociative de la molécule d'eau est largement défavorable. En effet, dans toutes les configurations prises, les relaxations structurales ont entraîné la reformation systématique sur toutes les trois surfaces d'étude du lépidolite

3.1.2- Adsorption de l'eau sous forme moléculaire

Pour cette partie, une disposition plane et verticale de la molécule d'eau à la surface a été envisagée. Cependant, suivant les premiers résultats obtenus, nous avons donné la préférence à la molécule d'eau sous forme plane car ($\left|E_{eau(O-vers-X)}\right| < \left|E_{eau(O-vers-X-plan)}\right|$). Les énergies des configurations finales obtenues montrent que les adsorptions des molécules sont toutes exothermiques ($E_{ads} < 0$) **.** Les molécules sont plus adsorbées sur la surface K-moitié du lépidolite que sur les deux autres surfaces restantes ($\left|E_{ads-Surf-Si}\right| < \left|E_{ads-K-complet}\right| < \left|E_{ads-K-moitié}\right|$). Les énergies comparées des trois surfaces prouvent que la surface K-moitié est plus stable que les surfaces K-complet et Si car $1\text{KJ.mol}^{-1}(|-569{,}4518| > |-566{,}9669| > |-566{,}9666|)$.

Sur la surface **K-moitié**, quel que soit le site métallique sur lequel est orienté la molécule d'eau, elle se fixe sur les atomes de potassium de la surface après relaxation. Les configurations avec une orientation de la molécule d'eau vers un atome d'oxygène de la surface à travers ses atomes d'hydrogène ou vers un atome d'aluminium à travers son atome d'oxygène donnent les structures finales les plus stables. Ainsi, les configurations **2H-vers-Osurf-plan** (Figure 2-a) et O-vers-Al-plan sont plus stables et équiprobables étant donné les énergies d'adsorption respectivement égales à $-72{,}29\ KJ.mol^{-1}$ (incluant une énergie de dispersion égale à -11,58 KJ.mol^{-1}) et $-72{,}27\ KJ.mol^{-1}$ (pour une énergie de dispersion égale à -11,68 $KJ.mol^{-1}$). Concernant la surface **K-complet**, comme dans le cas des adsorptions sur la surface K-moitié, la molécule d'eau s'est fixée sur les atomes de potassium quelle que soit la configuration initiale. La comparaison des énergies d'adsorption montre que les configurations initiales avec les atomes de la molécule d'eau orientés vers les atomes Al et O à la surface sont les plus stables. Avec une énergie d'adsorption égale à -63,45 $KJ.mol^{-1}$ dont une $\Delta E_{dis} = -18{,}80 KJ.mol^{-1}$, l'adsorption plane de l'eau sur le site Al **(O-vers-Al-plan)** (Figure 2-b) est le **plus stable** suivi de très près par l'adsorption sur l'atome d'oxygène de la surface. Cette configuration favorable à l'adsorption moléculaire révèle dans sa géométrie finale une molécule d'eau liée simultanément à deux atomes de potassium avec $d_{K_1-O} = 2{,}98$Å et $d_{K_2-O} = 3{,}16$Å.

Sur la **surface Si**, dépourvue d'atome de potassium, les sites d'adsorption sont les atomes d'aluminium (Al), de silicium (Si) et d'oxygène (O). Les énergies d'adsorptions obtenues lors de l'adsorption de l'eau moléculaire sur cette surface sont beaucoup plus faibles (en valeur absolue) que sur les surfaces précédentes, ce qui est conforme aux résultats obtenus lors des adsorptions dirigées sur les sites Si.

Au total, les surfaces du lépidolite ont une réactivité différente par rapport au mécanisme d'adsorption d'une seule molécule d'eau. Sur la surface K-moitié et K-complet, la présence des atomes de potassium créée une coordination avec la molécule d'eau une fois l'adsorption faite. En effet, dans la géométrie finale, la molécule d'eau était systématiquement coordonnée par son atome d'oxygène au cation potassium de surface. Ces surfaces interagissent suivant un mécanisme de chimisorption. Tenant toujours compte des énergies d'adsorption, la surface Si est la moins sensible à la molécule d'eau et donc la moins hydratable contrairement à la surface K-moitié.

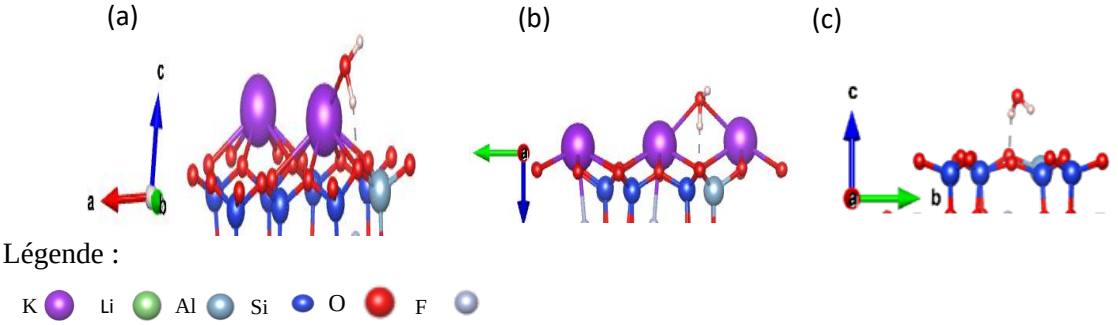


Figure 2 : Géométrie finale d'adsorption de l'eau moléculaire sur les surfaces à disposition partielle (a), totale (b) et zéro atomes de potassium (K-moitié, K-complet et surface Si) de la lépidolite (001) : les lignes en pointillées représentent des liaisons hydrogènes.

3.2- Charges de Bader et Iso surfaces de densité

- **Charges de Bader**

L'analyse des paramètres électroniques de notre système s'est étendue aux calculs des charges de Bader de la surface d'adsorption et de l'eau. Le Tableau 1 présente respectivement les valeurs calculées des charges de Bader nettes pour les configurations plus stable et moins stable des adsorptions réalisées sur chacune des surfaces.

L'analyse des variations de charges de Bader avant et après adsorption (ΔQ) calculées montre que la molécule d'eau se comporte dans presque tous les cas comme donneuse d'électrons et le lépidolite accepteur d'électrons. La polarité de l'eau à travers les électrons disponibles de l'atome d'oxygène contribue à l'établissement de liaison H_2O-surface constatée. La faible valeur de la densité de charge au niveau de la surface Si appuie l'hydrophobicité constaté lors de l'adsorption de l'eau. Il faut néanmoins signaler que le transfert de charge observé est assez faible. La quasi-conservation de charge pourrait justifier la présence de liaison hydrogène et les interactions dispersives obtenues lors de l'adsorption de l'eau moléculaire.

Tableau 1 : Transfert de charge ΔQ pour la molécule d'eau et la surface dans les configurations plus stables

Surfaces d'étude	**Charge de Bader ΔQ**	
	eau	**Surface**
K-moitié	0.036	-0.036
K-complet	0.052	-0.051
Si	0.002	-0.002

3.3 - Etudes comparatives des surfaces du Lépidolite

L'adsorption dissociative de l'eau a été explorée sur les trois surfaces du lépidolite à clivage (001). Cette opération qui fait partie du processus d'étude des mécanismes d'hydratation a permis de faire plusieurs constats. Des résultats obtenus, on retient que le mécanisme d'adsorption de l'eau dissociée entraîne systématiquement la recombinaison des groupements pour redonner la molécule d'eau. La surface K-moitié présente une affinité plus élevée pour la molécule d'eau suivie de la surface K-complet et en dernière position la surface Si.

L'adsorption moléculaire de la molécule d'eau sur la surface du lépidolite a aussi été simulée. Comme pour l'adsorption dissociative, la surface K-moitié apparait plus réactive suivie de la surface K-

complet et en dernière position la surface Si. Les interactions entre la surface et la molécule d'eau sont beaucoup plus fortes que dans l'adsorption dissociative. Il est important de noter aussi que, quelle que soit la configuration initiale adoptée, la molécule d'eau s'oriente vers un ou plusieurs atomes de potassium de la surface après relaxation. Ce phénomène peut s'expliquer par des considérations théoriques basées sur le concept HSAB (Hard and Soft Acid and Base) [28], [29].

4- Conclusion

L'étude théorique de l'adsorption d'une molécule d'eau sous forme moléculaire et dissociative sur du lépidolite a été réalisée à l'aide de calculs DFT. Trois surfaces d'étude ont été retenues suivant le taux de couverture en atome de potassium. Les résultats des calculs ont démontré que :

- La surface K-moitié est la plus stable car ayant une énergie de relaxation supérieure en valeur absolue à celle des deux autres surfaces à savoir les surfaces K-complet et Si.
- L'adsorption de l'eau moléculaire est favorisée au détriment de l'adsorption dissociée.
- L'adsorption dissociative suivant un modèle H-OH élevée est thermodynamiquement défavorable ($E_{ads} > 0\ KJ.mol^{-1}$) comparativement à l'adsorption dissociative H-OH courte.
- La molécule d'eau s'adsorbe préférentiellement dans une configuration plane.
- Toutes les géométries finales montrent une adsorption de l'eau sur le site du potassium pour les surfaces K-moitié et K-complet.
- Ces adsorptions incluent des énergies de dispersion influençant les interactions entre adsorbat-adsorbant.
- La surface Si présente la plus faible énergie d'adsorption et ces adsorptions se rapprochent d'un mécanisme de physisorption contrairement aux deux autres surfaces.

Cette étude théorique a mis en lumière une des étapes du mécanisme d'hydratation du lépidolite (001) essentielle pour la compréhension des mécanismes d'interface solide-liquide. A travers ses résultats, une hydratation plus complète et efficace des surfaces est possible en vue de proposer des collecteurs adéquats pour la flottation du lépidolite.

Références :

[1] O. Dubourdieu et P. Thomas, « Le lithium (Li) : aspects géologiques, économiques et industriels », *Planet Terre*, avr. 2019, [En ligne]. Disponible sur: https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/lithium-or-blanc.xml

[2] X. Zhang, T. Aldahri, X. Tan, W. Liu, L. Zhang, et S. Tang, « Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting », *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 147, p. 107777, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107777.

[3] W. Cui et J. Chen, « Insight into mineral flotation fundamentals through the DFT method », *International Journal of Mining Science and Technology*, vol. 31, nº 6, p. 983-994, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.10.001.

[4] M. Azevedo, C. Nicolo, T. Hagenbruch, K. Hoffman, A. Lala, et O. Ramsbottom, « Lithium and Cobalt : a tale of two commodities », juin 2018. Consulté le: 5 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mckinsey.com/~/media/mckinsey/industries/metals%20and%20mining/our%20insights/lithium%20and%20cobalt%20a%20tale%20of%20two%20commodities/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities.ashx

[5] U. Wietelmann et J. Klett, « 200 Years of Lithium and 100 Years of Organolithium Chemistry: 200 Years of Lithium and 100 Years of Organolithium Chemistry », *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 644, nº 4, p. 194-204, mars 2018, doi: 10.1002/zaac.201700394.

[6] A. Bernard, « Lithium », in *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, 2022, p. 495-500. doi: 10.1016/B978-0-12-822946-0.00018-0.

[7] Z. P. Cano *et al.*, « Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets », *Nat Energy*, vol. 3, nº 4, p. 279-289, avr. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0108-1.

[8] A. Chagnes et J. Swiatowska, *Lithium process chemistry resources, extraction, batteries, and recycling*. Amsterdam: Elsevier, 2015.

[9] A. Ebensperger, P. Maxwell, et C. Moscoso, « The lithium industry: Its recent evolution and future prospects », *Resources Policy*, vol. 30, nº 3, p. 218-231, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2005.09.001.

[10] B. Tadesse, F. Makuei, B. Albijanic, et L. Dyer, « The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review », *Minerals Engineering*, vol. 131, p. 170-184, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023.

[11] F. FERRIERE, « Officiel : l'Allemagne sauve le moteur thermique avec le carburant de synthèse », 25 mars 2023. Consulté le: 25 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.automobile-propre.com/officiel-allemagne-sauve-moteur-thermique-carburants-synthese/
[12] L. Talens Peiró, G. Villalba Méndez, et R. U. Ayres, « Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook », *JOM*, vol. 65, nº 8, p. 986-996, août 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0666-4.
[13] H. Li, J. Eksteen, et G. Kuang, « Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review », *Hydrometallurgy*, vol. 189, p. 105129, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105129.
[14] A. L. Thadée, « Étude des saumures naturelles et industrielles : Approche expérimentale et par modélisation de l'extraction du lithium par évaporation », PhD Thesis, 2017. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2017PAUU3012/document
[15] S. M. Bulatovic, *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007.
[16] Q. Chen *et al.*, « Froth flotation of rutile – An overview », *Minerals Engineering*, vol. 163, p. 106797, mars 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2021.106797.
[17] J. Liu, R. Xie, Y. Zhu, Y. Li, et C. Liu, « Flotation behavior and mechanism of styrene phosphonic acid as collector on the flotation separation of fluorite from calcite », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 326, p. 115261, mars 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115261.
[18] G. Kresse et J. Hafner, « *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals », *Phys. Rev. B*, vol. 47, nº 1, p. 558-561, janv. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
[19] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)] », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, nº 7, p. 1396-1396, févr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
[20] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, nº 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
[21] G. Kresse et D. P. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Physical Review B*, vol. 59, p. 1758-1775, 1999.
[22] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set », *Computational Materials Science*, vol. 6, nº 1, p. 15-50, 1996, doi: https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.
[23] S. Grimme, « Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections », *J. Comput. Chem.*, vol. 25, nº 12, p. 1463-1473, sept. 2004, doi: 10.1002/jcc.20078.
[24] S. Grimme, « Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction », *J. Comput. Chem.*, vol. 27, nº 15, p. 1787-1799, nov. 2006, doi: 10.1002/jcc.20495.
[25] S. GucceNFIetNI, « Cation ordering in lepidolite », 2007.
[26] G. Henkelman, A. Arnaldsson, et H. Jónsson, « A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density », *Computational Materials Science*, vol. 36, nº 3, p. 354-360, juin 2006, doi: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
[27] A. Semmeq, Y. Foucaud, N. El Yamami, A. Michailovski, S. Lebègue, et M. Badawi, « Hydration of magnesite and dolomite minerals: new insights from ab initio molecular dynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 631, p. 127697, déc. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127697.
[28] O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, T. A. Rachmanova, et S. P. Zhdanov, « Influence of Li+, Na+ and K+ cation concentrations in X and Y zeolites on isotherms and heats of adsorption of propane and water », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 75, nº 0, p. 2662, 1979, doi: 10.1039/f19797502662.
[29] R. G. Pearson, « Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 100, p. 403-425, 1990, doi: https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L.

Etude DFT de la relation entre la structure électronique de quelques séries de molécules et l'activité inhibitrice de l'enzyme α-Glucosidase dans le traitement du diabète

Maounou Boris AMOUSSOU, Wilfried Gbèdodé KANHOUNNON, KPOTIN A. Gaston*, Alice T. M. KPOTA, Urbain Amah KUEVI, Guy Sylvain Y. ATOHOUN

Laboratoire de Chimie Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire (LCP3M), Unité de Chimie Théorique et de Modélisation Moléculaire (UCT2M), Université d'Abomey-Calavi (UAC)/Bénin

* gaston.kpotin@gmail.com

Résumé

Le diabète est une maladie chronique caractérisée par une hyperglycémie, accompagnée d'une perturbation des métabolismes glucidiques, lipidiques et protéiques, résultant d'un défaut de sécrétion et/ou d'action de l'insuline (une glycémie à jeun supérieure à 1,26 g/L (7 mmol/L). Divers moyens thérapeutiques et préventifs sont proposés. Cependant, force est de constater que les médicaments antidiabétiques utilisés de nos jours deviennent de plus en plus inefficaces. C'est dans ce cadre que cette étude de la relation entre la structure électronique et l'activité inhibitrice de quelques séries de molécules est réalisée afin de proposer de nouvelles structures moléculaires qui seraient plus efficaces. Cette étude QSAR de l'activité inhibitrice des dérivés du 4-amino-1,2,4-triazole sur l'enzymes α-Glucosidase a été réalisée suivant l'approche Klopman-Peradejordi-Gomez (KPG). La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) sous la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d,p) implémentée dans le logiciel GAUSSIAN a été utilisée. Le logiciel Statistica.10 a permis d'obtenir une équation par régression linéaire multiple. L'analyse de cette équation nous a permis de proposer un pharmacophore 2D à partir duquel huit nouvelles molécules plus actives ont été proposées. Elles feront objets de docking moléculaire afin d'élucider les interactions ligand-protéine.

Mots clés : Diabète ; QSAR; enzyme α-Glucosidase ; triazole.

DFT study of the relationship between the electronic structure of some series of molecules and the inhibitory activity of the enzyme α-Glucosidase in the treatment of diabetes

Abstract

Diabetes is a potentially life-threatening public health problem characterized by hyperglycemia, accompanied by disruption of carbohydrate, lipid and protein metabolisms, resulting from a lack of secretion and/or action of insulin (fasting blood glucose greater than 1.26 g/L (7 mmol/L). However, it is clear that the antidiabetic drugs used today are becoming increasingly ineffective. It is therefore of great interest to use new bioactive molecules in order to inhibit the activity of these enzymes. In this framework, the relationship between the electronic structure and the inhibitory activity of some series of molecules have been carried out in order to propose new molecules which are more active. This QSAR of the inhibition activity of derivatives of 4-amino-1,2,4-triazole on the enzyme α-Glucosidase have been realized by Klopman-Peradejordi-Gomez (KPG) approach. Calculations are used by the theory of functional density (DFT) with its functional B3LYP and its 6-31G (d,p) base implemented in the GAUSSIAN software. One multiple linear regression equation was obtained using Statistica.10. The analysis of this equation allowed us to propose one 2D pharmacophore and then eight new, more active molecules were proposed from these results. This molecules will be used as molecular docking objects to elucidate ligand-protein interactions.

Key words: Diabetes; QSAR ; α-Glucosidase enzyme; triazole.

1- Introduction

L'α-Glucosidase liée à la membrane intestinale humaine transforme les oligosaccharides, trisaccharides et disaccharides en glucose et autres monosaccharides dans la bordure en brosse de l'intestin grêle [1]**.** Le taux élevé du glucose issu de cette transformation dans le sang, est l'une des causes primordiales de nombreuses maladies dont le diabète. En effet, le diabète est un problème de santé publique potentiellement mortel qui intéresse le monde entier, de par sa fréquence, ses conséquences à long terme, ainsi que le coût du traitement [2]. Il est une forme de maladie métabolique chronique caractérisée par une hyperglycémie, accompagnée d'une perturbation des métabolismes glucidiques, lipidiques et protéiques résultant d'un défaut de sécrétion et/ou d'action de l'insuline [3]**.** La recherche de nouvelles molécules capables d'inhiber l'action de cette enzyme dans l'organisme semble être la meilleure solution pour lutter contre le diabète et est aujourd'hui l'une des préoccupations majeures. Pour proposer de nouveau pharmacophore et de puissants composés antidiabétiques en ciblant l'enzyme α-Glucosidase nous avons étudier dans ce travail la relation quantitative structure-activité de quelques séries de molécules, dérivées du 4-amino-1,2,4-triazole.

2- Matériels et méthodes

2.1- Sélection des molécules

Pour ce qui concerne la sélection des molécules et les activités biologiques, les dérivés de la 4-amino-1,2,4-triazole et leurs activités biologiques sont sélectionnés à partir d'une étude récente[4]. La formule générale de ces molécules est illustrée à travers la figure 1. Il faut noter que les données expérimentales utilisées dans ce travail sont l'activité inhibitrice *in vitro* sur l'enzyme α-Glucosidase (α-G), quantifiées comme IC_{50}.

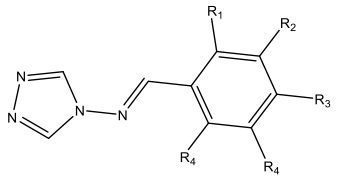


Figure 1: Structure générale des dérivés de la 4-amino-1,2,4-triazole

La numérotation commune du squelette commun de ces molécules est illustrée à la figure ci-dessous :

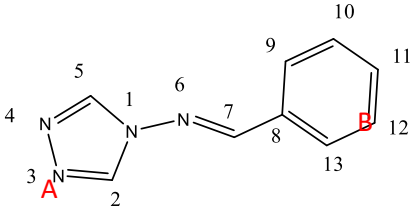


Figure 2 : Squelette commun des dérivés du 4-amino-1, 2,4-triazole

2.2- Relation quantitative structure activité (QSAR)

La méthode QSAR de Klopman-Peradejordi-Gómez (KPG) consiste en une équation linéaire reliant le logarithme d'une activité biologique (IC_{50}), mesurée in vivo ou in vitro avec un groupe d'indices de réactivité atomique locaux d'un ensemble d'atomes de la molécule : log(IC50)= a + f(LARIs) (I) où a est une constante. Les LARIs sont associés à des interactions électrostatiques atome-atome, donneur d'électrons et propriétés accepteur d'électrons, charge maximale qu'un atome peut recevoir, etc.

La formule générale de cette équation s'écrit comme suit :

$$\log(\mathrm{IC50}) = \mathrm{a} + \mathrm{b} * \log(\mathrm{M_D}) + \sum_{o=1}^{subs} \rho_o + \sum_{i=1}^{Z}\left[e_i Q_i + f_i S_i^E + S_i S_i^N\right] + \sum_{i=1}^{Z}\sum_{m=(HOMO-2)^*,i}^{(HOMO)^*,i}\left[h_i(m)F_i(m^*) + j_i(m)S_i^E(m^*)\right] + \sum_{i=1}^{Z}\sum_{m'=(LUMO-2)^*,i}^{(LUMO+2)^*,i}\left[r_i(m')F_i(m'^*) + t_i(m')S_i^N(m'^*)\right] + \sum_{i=1}^{Z}\left[g_i\mu_i^* + k_i\eta_i^* + o_i\omega_i^* + Z_i\zeta_i^* + W_iQ_i^{*,max}\right]$$

Avec où M_D est la masse du médicament, ρ_o est le paramètre d'orientation du o-ème substituant, Q_i est la charge nette de l'atome i. S_i^E, S_i^N sont respectivement la superdelocalisabilité électrophilique et nucléophilique atomique totale pour l'atome i, $F_i(m^*)$ est l'indice de Fukui (population d'électrons) de l'atome i dans un OM occupée (vide) m* (m'*). $S_i^E(m^*)$, est la superdelocalisabilité électrophilique de l'OM m* occupé de l'atome i et $S_i^N(m'^*)$ est la superdélocalisabilité nucléophilique de l'OM m'* de l'atome i. $\mu_i^*, \eta_i^*, \omega_i^*, \zeta_i^*, Q_i^{*,max}$, sont, respectivement, le potentiel chimique, la dureté atomique locale, l'électrophilie atomique locale, la mollesse atomique locale et la quantité de charge électronique que l'atome i peux accepter [5].

3- Résultats et Discussions

3.1- Modèle de prédiction de l'activité inhibitrice des dérivés du 4-amino-1, 2,4-triazole sur l'enzyme α-Glucosidase

a) Résultats

La meilleure équation issue de la régression linéaire multiple de l'étude quantitative de la relation entre la structure électronique des dérivés du 4-amino-1,2,4-triazole et leurs activités biologiques est la suivante :

$$\log(IC50) = 2{,}82 - 0{,}86Q_4^{max} + 1{,}11F_9(HOMO)^* - 1{,}13S_5^E(HOMO)^* - 0{,}17S_9^E - 1{,}35F_{11}(HOMO-2)^* - 10{,}21Q_7 - 7{,}28\zeta_5 \quad \textbf{Eq (1)}$$

Avec : n=29 ; R=0,93 ; R^2=0,87 ; R^2 ajusté=0,83 ; F(7,21)=19,863 ; p <0,00000 ; Erreur-type d'estimation : 0,07

Vingt-neuf (29) cas de molécules ont été étudiés dans cette étude, aucun aberrant n'est détecté et aucun résidu en dehors de la limite ± 2σ. Ici, Q_4^{max} est la charge électronique maximale que l'atome 4 peut recevoir d'un site donneur, $F_9(HOMO)^*$ est l'indice de Fukui (la population électronique) de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée localisée sur l'atome 9, $S_5^E(HOMO)^*$ est la superdélocalisabilité électrophilique de l'orbitale la plus haute occupée localisée sur l'atome 5, S_9^E est la superdélocalisabilité totale (capacité atomique totale) de l'atome 9, $F_{11}(HOMO-2)^*$ est la population d'électron (indice de Fukui) de la troisième orbitale moléculaire la plus haute occupée localisée sur l'atome 11, Q_7 est la charge nette (possibilités d'interactions électrostatiques) de l'atome 7, ς_5 est la facilité de l'atome 5 à échanger un électron avec un site donneur d'électrons. En ce qui concerne les variables indépendantes dans cette partie du travail, le tableau 3 montre que la corrélation interne la plus importante est r^2 (Q_7, Q_4^{max}) = 0.34. La figure **3** montre le graphique des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées de log(IC50). Les paramètres statistiques associés à l'équation **Eq (1)** montrent qu'elle est statistiquement significative et que la variation des valeurs numériques de sept (07) indices de réactivité atomique locale explique environ 95% de confiance de la variation de l'activité biologique.

Tableau 2 : Coefficients beta et t-test des coefficients dans l'équation **Eq (1).**

Variables	Beta coefficients	t(21)	p-Value
Q_4^{max}	-0,44	-3,49	0,002180
$F_9(HOMO)^*$	0,58	6,48	0,000002
$S_5^E(HOMO)^*$	-0,89	-7,90	0,000000
S_9^E	-0,83	-7,06	0,000001
$F_{11}(HOMO-2)^*$	-0,71	-5,81	0,000009
Q_7	-0,54	-3,93	0,000767
ς_5	-0,43	-3,49	0,002170

Tableau 3: Coefficients de corrélation pour les variables apparaissant dans l'équation **Eq (1).**

Variables	Q_4^{max}	$S_5^E(HOMO)^*$	ς_5	Q_7	S_9^E	$F_9(HOMO)^*$
$S_5^E(HOMO)^*$	0.29	1.00				
ς_5	0.22	0.03	1.00			
Q_7	0.34	0.18	0.18	1.00		
S_9^E	0.03	0.00	0.09	0.26	1.00	
$F_9(HOMO)^*$	0.00	0.00	0.03	0.11	0.12	1.00
$F_{11}(HOMO-2)^*$	0.02	0.10	0.21	0.01	0.01	0.02

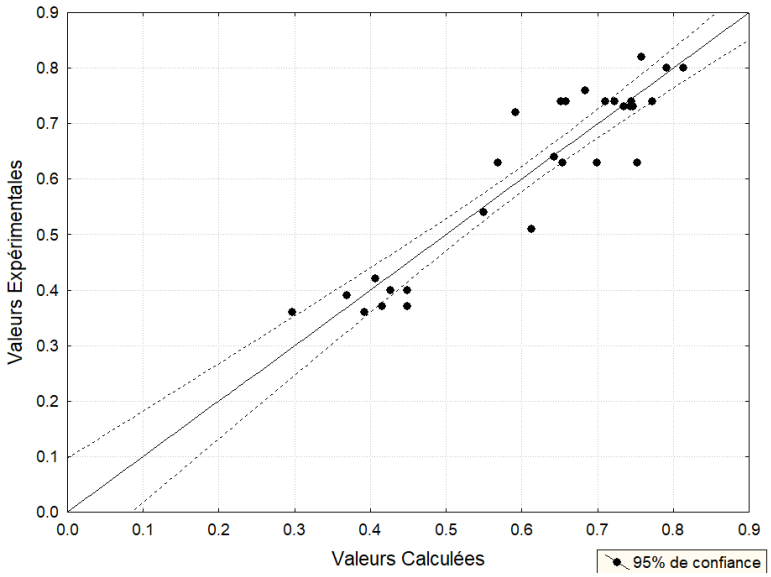


Figure 3 : Graphe des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées de log(IC50). Les lignes en pointillés indiquent l'intervalle de 95% de confiance dans la corrélation.

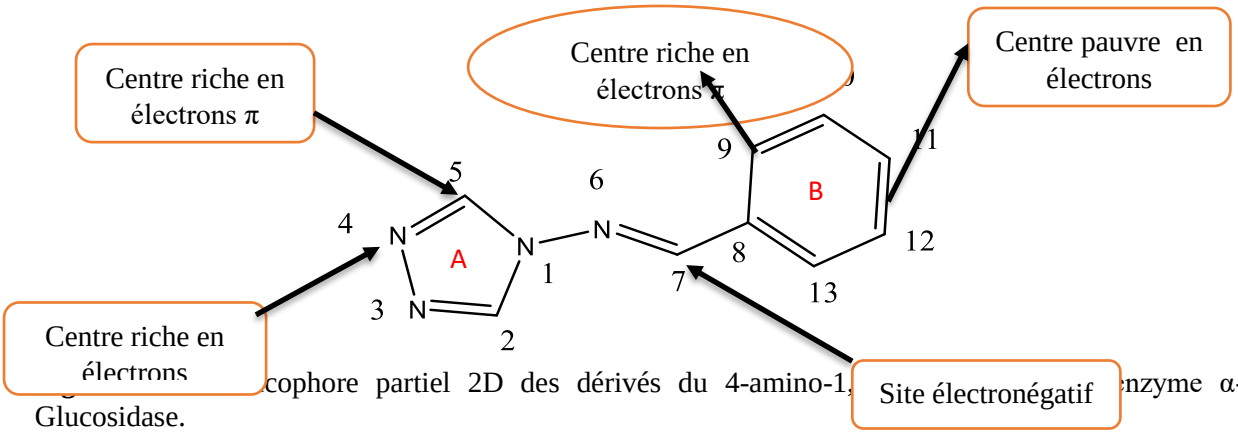
b) Discussion

Les valeurs du tableau 2 montrent que l'importance des variables dimunie dans l'ordre ci-après : $S_9^E \approx S_5^E(HOMO)^* > F_{11}(HOMO-2)^* > Q_7 > Q_4^{max} \approx \varsigma_5 > F_9(HOMO)^*$. Le même tableau 2 nous montre qu'aucun indice n'a une faible signification dans l'équation obtenue cependant, l'analyse de cette équation statistique se fera sur tous les sept (07) indices de réactivité atomique locaux. Toutefois, vue la nature des indices mis en jeu, le processus semble être une analyse basée sur le contrôle des charges et des interactions orbitalaires. Les résultats obtenus dans cette partie du travail indiquent que l'activité inhibitrice des 29 molécules étudiées dans cette série est associée à une variation simultanée d'un ensemble de dix (10) indices de réactivité atomique locale du squelette commun. La méthode d'analyse variable par variable (VpV) a été utilisée pour cette étude. Par ailleurs, les indices de Fukui sont toujours positifs, la superdélocalisabilité électrophilique totale et celle partielle sont négatives, la superdélocalisabilité nucléophilique est généralement positive, le potentiel chimique électronique est négative. L'analyse VpV nous montre qu'une bonne activité biologique serait liée à de faibles valeurs négatives des indices tels que :$S_5^E(HOMO)^*$, S_9^E, Q_7 des valeurs positives élevées pour les indices comme : $F_{11}(HOMO-2)^*$, ς_5, Q_4^{max} et une valeur faible positive de $F_9(HOMO)^*$.

Analysons à présent à l'échelle moléculaire les résultats obtenus à travers l'équation **Eq (1)**.

L'atome 5 est un atome de carbone du cycle A. Le signe négatif du coefficient de l'indice $S_5^E(HOMO)^*$ impose une faible valeur négative de cet indice. Cette faible valeur s'obtiendrait en abaissant l'énergie de l'orbitale $(HOMO)_5^*$ afin de la rendre moins réactive. Ainsi à travers des interactions π-π ou π-σ, l'atome 5 interagit avec un centre riche en électrons ou un fragment chargé négativement (groupe carboxylate par exemple). Ceci confirme la grande valeur positive de l'indice ς_5. L'atome 9 est un atome de carbone du cycle B du squelette commun. Une faible valeur négative de S_9^E est favorable à une meilleure activité biologique, ce qui implique que l'atome 9 interagit avec un centre riche en électrons, et confirme la faible valeur positive de l'indice $F_9(HOMO)^*$. L'atome 7 est un atome de carbone appartenant à la chaine linéaire du squelette commun qui est lié directement au groupement phényle du même squelette. Le signe négatif du coefficient de la charge nette Q_7 impose le choix de la valeur négative faible de cet indice et induit que l'atome 7 interagit avec un site électronégatif. L'atome 11 est un atome de carbone du cycle B. La présence de l'orbitale $(HOMO-2)^*$ implique que les orbitales $(HOMO-1)^*$ et $(HOMO)^*$ participent au processus. Une valeur positive élevée de $F_{11}(HOMO-2)^*$ est favorable à une meilleur activité biologique, ce qui implique que l'atome 11 interagit à travers ses orbitales avec un centre déficitaire en électrons. Il peut s'agit d'une interaction de type π-π ou π-σ. L'atome 4 est un atome d'azote du cycle A. La différence d'énergie entre la $(HOMO)_4^*$ et la $(LUMO)_4^*$ étant positive, alors pour obtenir une valeur positive élevée de Q_4^{max} , l'atome 4 semble être impliqué dans une interaction avec un centre riche en électrons du site actif du récepteur.

Les différentes analyses précédentes nous ont permis de proposer le pharmacophore ci-dessous.



cophore partiel 2D des dérivés du 4-amino-1, nzyme α-Glucosidase.

c) Proposition des composés hypothétiques basés sur ce pharmacophore

Selon les sites indiqués sur ce pharmacophore (figure 4), huit nouvelles molécules antidiabétiques hypothétiques ont été proposées. En effet, sur les sites 4, 5, 7, 9 et 11, différents substituants de nature chimique ont été positionnés soit avec un effet mésomère attracteur (-M)/un groupement avec effet inductif attracteur (-I) ou soit avec un effet mésomère donneur (+M)/un groupement avec effet inductif donneur (+I) respectivement.

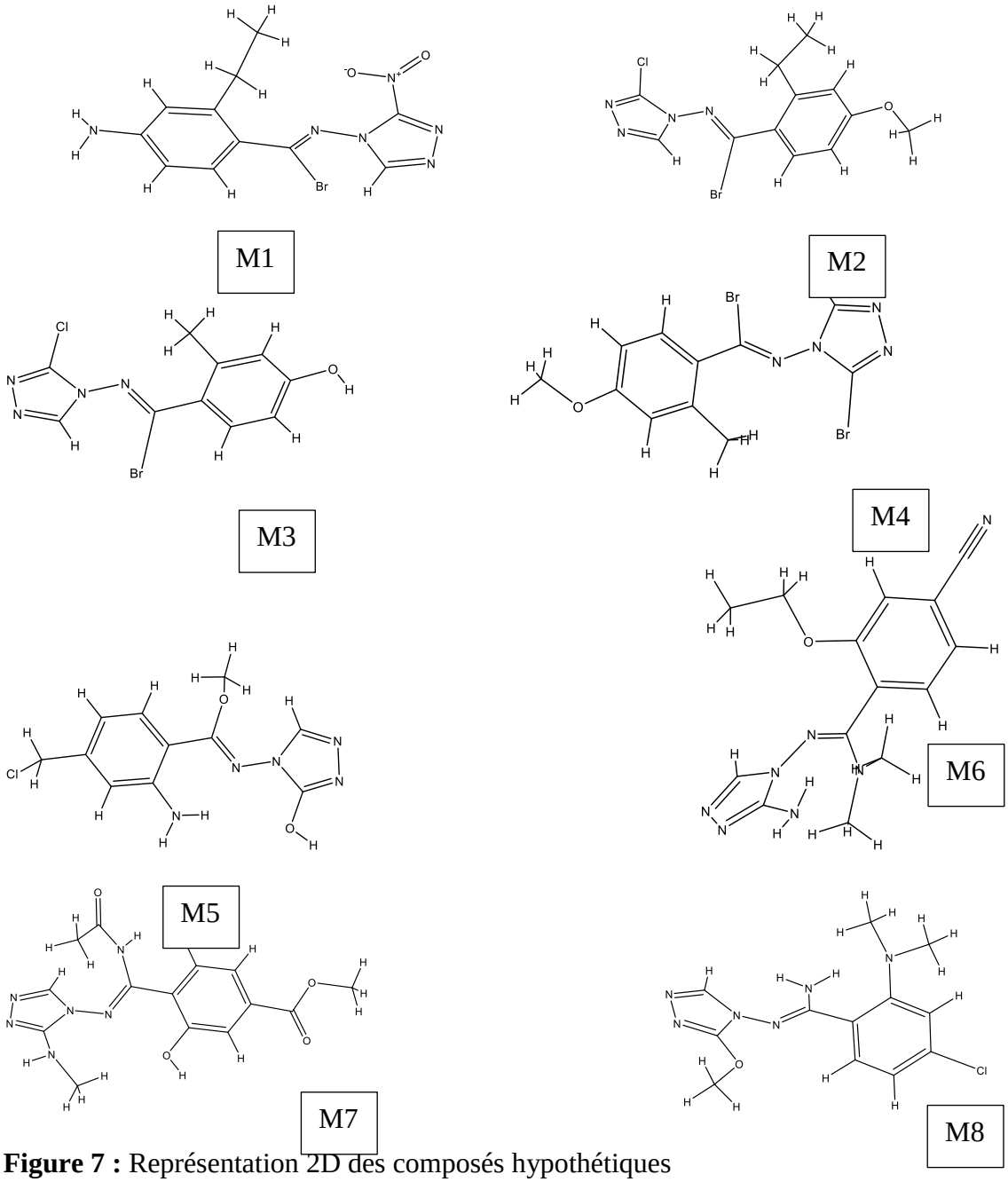


Figure 7 : Représentation 2D des composés hypothétiques

Conclusion

L'étude QSAR menée dans ce travail nous a permis l'obtention d'une relation statistiquement significative entre la variation des activités biologiques d'une série de molécules et la variation des valeurs numériques d'un ensemble d'indices de réactivité atomique locaux. Les analyses effectuées à partir de cette relation mathématique nous a permis de proposer un pharmacophore 2D. Ces analyses étant faites à l'échelle moléculaire, le modèle construit a montré que le processus est sous contrôle orbitalaires et de charges. Huit nouvelles molécules hypothétiques ont été proposées pour l'enzyme étudiée et feront objets de docking moléculaire dans nos prochains travaux à venir.

Références bibliographiques

[1] Menteşe E, Baltaş N, Emirik M. Synthesis, α-glucosidase inhibition and in silico studies of some 4-(5-fluoro-2-substituted-1H-benzimidazol-6-yl) morpholine derivatives. Bioorganic Chemistry 2020; 101: 104002. doi:10.1016/j.bioorg.2020.104002

[2] Fadoua B, Jihane I, Yasmina T, et al. Mise au point du traitement du diabète type 2. Batna Journal of Medical Sciences 2020; 4

[3] Youmbai S, Sahraoui A. Etude de l'activité antidiabétique et amarrage moléculaire de quelques dérivés ferrocénylméthyl-bases nucléiques comme nouveaux inhibiteurs d'α-amylase. Algérie: Université d'Echahid Hamma Lakhdar-El OUED, Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire; 2021

[4] Yeye EO, Kanwal, Mohammed Khan Khalid, et al. Syntheses, in vitro α-amylase and α-glucosidase dual inhibitory activities of 4-amino-1,2,4-triazole derivatives their molecular docking and kinetic studies. Bioorganic & Medicinal Chemistry 2020; 28: 115467. doi:10.1016/j.bmc.2020.115467

[5] Kpotin GA, Bédé AL, Houngue-Kpota A, et al. Relationship between electronic structures and antiplasmodial activities of xanthone derivatives: a 2D-QSAR approach. Struct Chem 2019; 30: 2301–2310. doi:10.1007/s11224-019-01333-w

Identification d'inhibiteurs potentiels de la Plasmepsine x de *Plasmodium falciparum* (Pfplmx), une cible antipaludique multi-étapes

Cheickna CISSE[1*], Oudou DIABATE[1], Mamadou SANGARÉ[1], Alia BENKAHLA[2], Jeffrey SHAFFER[3], Seydou DOUMBIA[4], Mamadou WELE[1]

[1]*Centre Africain d'Excellence en Bioinformatique (ACE-B), Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*
[2] *Institute Pasteur of Tunis, Tunisia*
[3]*Département de Biostatistique et de science des données, École de santé publique et de médecine tropicale de l'Université de Tulane, New Orléans, LA, USA*
[4]*Centre Universitaire de Recherche Clinique (UCRC), Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*

Abstract :
Contexte : La menace émergente d'une résistance de *Plasmodium falciparum* à tous les antipaludiques de dernier recours met en péril les progrès récents dans la lutte contre le paludisme. Face à ce fléau, il est nécessaire de découvrir de nouveaux médicaments antipaludiques. L'objectif de cette étude était de modéliser la structure de la cible Plasmepsine X de *Plasmodium falciparum* (PfPmX) et de découvrir les inhibiteurs potentiels à travers des bases de données africaines de produits naturels. **Méthodes :** Le modèle a été construit sur la base de l'affinement de la structure cristallographique (Code PDB : 6ORS). Un criblage virtuel à haut débit a été effectué *via* Autodock vina en utilisant les bases de données africaines de produits naturels suivantes : NANPDB, EANPDB, AfroDb, et SANCDB. **Résultats :** Les résultats ont présenté le modèle de PfPmX construit par modélisation rationnelle pour le criblage virtuel. Au total, 8690 composés ont été analysés, dont 78 ont montré une grande affinité (score d'amarrage ≤ -10 kcal/mol) pour la protéine. Les dix meilleures molécules qui ont passé le filtre de Lipinski ont été présentées avec leur mode d'interaction avec la protéine. **Conclusion :** Les résultats de cette étude ont permis d'identifier des inhibiteurs prometteurs à ajouter à la liste des molécules potentiellement active contre *Plasmodium falciparum*, l'agent pathogène le plus mortel du paludisme.
Keywords: Malaria, *Plasmodium falciparum* Plasmepsin X, virtual screening, Natural Compounds.

Identification of potential inhibitors of the multi-stage target plasmepsin x from *Plasmodium falciparum* (Pfplmx)

Abstract :
Background: The threatening emerging resistance of *Plasmodium falciparum* to the first-line antimalarial drugs imperil recent progress in the fight against malaria. Facing to this scourge, it is necessary to discover novel antimalarial therapeutic drugs. **Objective:** The objective of this study was to model the structure of the multistage drug target Plasmepsin X from *Plasmodium falciparum* (PfPmX) and to find out the potential inhibitors from African databases of Natural Products. **Methods:** The model was built based on the refinement of the crystallographic structure (Code PDB: 6ORS). A high throughput virtual screening was carried out *via* Autodock vina by using the following African databases of Natural Products: NANPDB, EANPDB, AfroDb, and SANCDB. **Results:** The results presented the accurate and validated model of PfPmX built by rational modeling for structure-based virtual screening. A total of 8690 compounds were screened among which 78 showed high affinity (docking score ≤ -10 kcal/mol) with the protein. The top ten molecules which succeeded through the Lipinski filter were presented with the interaction mode with the protein. **Conclusion:** The findings of this study identified promising inhibitors to be added to the list of potential lead molecule against *Plasmodium falciparum*, the most severe and deadly agent of Malaria.
Keywords: Malaria, *Plasmodium falciparum* Plasmepsin X, virtual screening, Natural Compounds.

1. INTRODUCTION

Le paludisme est un problème de santé majeur avec environ 241 millions de cas de paludisme et 627 000 décès dus au paludisme dans le monde en 2020, touchant particulièrement les femmes enceintes et les enfants de moins de 5 ans. Une augmentation d'environ 14 millions de cas en 2020 par rapport à 2019, et 69 000 décès supplémentaires [1] pendant la pandémie de covid-19. Les pays africains paient le plus lourd tribut avec 218 millions de personnes, représentant 93% des cas de paludisme et 94% des décès dus au paludisme en 2017 [1]. Malgré les récentes avancées significatives dans la lutte, le paludisme reste un problème de santé publique en raison de l'émergence de la résistance des parasites aux médicaments antipaludiques et de la résistance des moustiques anophèles aux insecticides [2]. En effet, l'artémisinine et ses dérivés, qui sont les antipaludiques de dernier recours, ont perdu leur efficacité sur le continent asiatique [3] en raison de la résistance des parasites. La propagation de *P. falciparum* multirésistant est à craindre pour le continent africain, comme cela s'est déjà produit

par le passé. La découverte de nouvelles cibles antipaludiques efficaces est donc un besoin permanent. Cela implique l'identification de nouvelles cibles médicamenteuses valides pour les parasites du paludisme et leur caractérisation structurelle [4], en particulier pour *P. falciparum*, l'espèce de paludisme la plus répandue chez l'homme, responsable de 80 % de toutes les infections paludéennes et de complications graves entraînant la mort [5].

L'identification des cibles médicamenteuses est devenue plus facile grâce à des critères bien établis et de nombreuses études ont prédit de nombreuses cibles médicamenteuses prometteuses pour le paludisme [6][7][9]. Le nouveau défi est la caractérisation structurelle de ces cibles afin de concevoir des inhibiteurs basés sur la structure [10]. Récemment, plusieurs outils et bases de données ont été développés pour résoudre ce problème [11][12]. L'une de ces méthodes est la modélisation homologique [13][14], a été utilisée dans cette étude. Cette méthode est utilisée lorsque la structure 3D de la cible n'est pas disponible. La méthode utilise donc une modélisation basée sur un modèle pour prédire une structure 3D qui doit être évaluée et validée pour des études ultérieures [15]. Dans ce travail, le modèle 3D de la cible thérapeutique la plus prometteuse a été construite par modélisation homologique et des inhibiteurs potentiels ont été identifiés.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Recherche des homologues

Un premier alignement avec BLASTp [16] a été effectué avec la plasmepsine X de *P. falciparum* (PfPmX) (Code UniProt : Q8IAS0) pour identifier les protéines homologues. Les paramètres par défaut ont été utilisés avec la base de données Protein Data Bank [22]. Cette recherche a permis d'identifier les structures cristallographiques de PfPlmX (Code PDB : 6ORS, 7RY7, 7TBB, 7TBC, 8DSR). Toutefois, il manquait à toutes les structures certains segments de la séquence complète. Un nouveau modèle a été construit afin d'obtenir la structure 3D complète de la protéine pour un arrimage efficace.

2.2 Modélisation par homologie

Après comparaison des structures avec Chimera, les coordonnées PDB **7TBB** avec une résolution de 1,85 Å ont été sélectionné, les résidus manquants ont été construits avec le module Model/Refine Loops de Chimera en utilisant le modèle AlphaFold AF-Q8IAS0-F1 de PfPlmX. Parmi les modèles initiaux générés au cours de ce processus, celui qui présentait la valeur énergétique la plus favorable du score DOPE et l'écart le plus faible par rapport à la structure PDB a été considéré comme le modèle PfPlmX pour la suite de l'étude. Le modèle sélectionné a été affiné par un protocole d'optimisation de simulation moléculaire à l'aide de NAMD 2.9 [17] sur un processeur quadricœur Intel® Core™ i7-4600 CPU 2,90 GHz. Le champ de force CHARMM 27 a été utilisé pour la minimisation de l'énergie et la simulation a été réalisée avec l'outil Visual Molecular Dynamics (VMD) [18]. Le système a été minimisé pendant 25 000 étapes et le modèle affiné a été utilisé vérifié.

2.3 Validation du modèle 3D

La qualité du modèle simulé a été évaluée par ProSA-web : service web interactif pour la reconnaissance des erreurs dans les structures tridimensionnelles des protéines [19], et sur le serveur de validation des structures SAVES (https://saves.mbi.ucla.edu/). ERRAT est un programme de vérification des structures protéiques déterminées par cristallographie [20], VERIFY 3D [21] et PROCHECK ont été utilisés pour évaluer la qualité des modèles. MolProbity est un service web de validation de structure pour diagnostiquer les problèmes dans les modèles 3D de protéines [22] a également été utilisé pour vérifier les erreurs.

2.4 Prediction des sites de liaison

Computed Atlas of Surface Topography of proteins (CASTp) [23] a été utilisé pour déterminer les poches de liaison du ligand de la protéine. Les poches ayant le plus grand volume couvrant le site de liaison actif natif ont été choisies pour définir la maille maximale pour le criblage virtuel.

2.5 Le criblage virtuel

Le programme de docking AutoDock Vina v.1.2.0 [24], connu pour sa précision, sa rapidité et sa fiabilité, pour le criblage virtuel basé sur la structure a été utilisé pour rechercher et calculer les poses de docking des ligands sur la protéine. Le protocole a été exécuté comme suit : le modèle 3D validé de PlmX a été utilisé comme récepteur, le ligand était la liste des produits naturels sélectionnés dans les banques de données africaines, la grille préalablement calculée par ADT a été utilisée, la valeur d'exhaustivité = 8 a été utilisée et 9 conformations ont été générées par ligand. Le criblage a été lancé sur le serveur du Centre international d'excellence en recherche du Mali (ICER).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Structure 3D de la protéine PfPlmX

Le meilleur modèle parmi les centaines de modèles générés par Modeler avec le score DOPE le plus favorable -56547.92 et GA341 de 1.00 a été sélectionné. La conformation avec l'énergie la plus basse montrant la forme active de PlmX a été affichée sur la **Figure 1**. Comme d'autres membres de la famille des protéases à aspartate, le modèle est composé des domaines N-terminal et C-terminal liés par une pseudo-tonneau β torsadée.

3.2 Criblage Virtuel

Le criblage virtuel a été réalisé avec un ensemble de 8741 molécules provenant de quatre bases de données africaines : AfroDb (http://african-compounds.org/about/afrodb/), NANPDB (http://african-compounds.org/nanpdb/), SANCDB (https://sancdb.rubi.ru.ac.za/), EANPDB (http://african-compounds.org). Le **Tableau I** reprend la répartition entre les différentes bases de données.

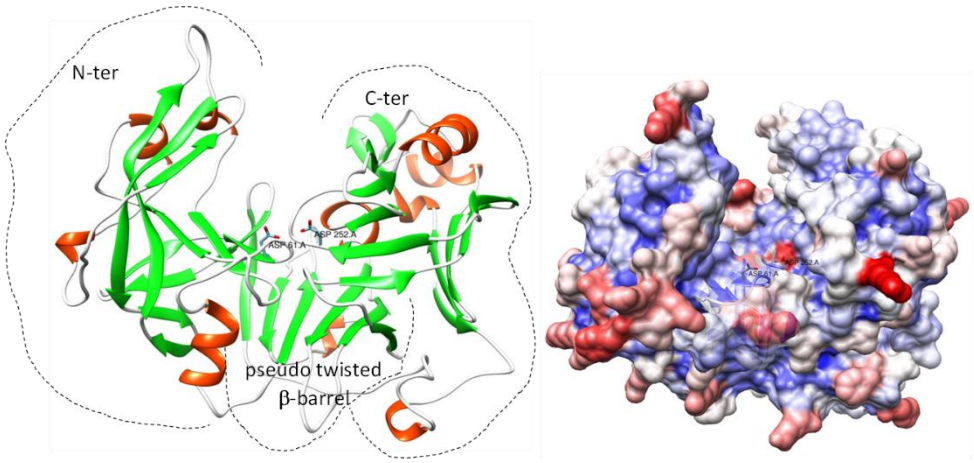


Figure 46. Modèle de Plasmodium falciparum actif/ Représentation du squelette de la protéine, les deux ASP du site actif sont affichés dans le site actif (Gauche).

Table I: Liste des molécules utilisées pour le criblage virtuel

Databases	SANCDB	NANPDB	EANDPB	AfroDb	**Total**
Number of Compounds	1012	4928	1870	880	**8690**
Number of compounds with score ≤ -8 Kcal/mol	232	1069	558	230	**2089**
Number of compounds with score ≤ -10 Kcal/mol	16	26	25	11	**78**
References	[25][26]	[27]	[28]	[29]	

Tous les ligands ayant un score d'amarrage ≤ -8 Kcal/mol, nombre total = 2089 ont été pris en compte car les inhibiteurs connus utilisés comme contrôles avaient un score autour de cette valeur de score d'amarrage. Le nombre de composés sélectionnés pour chaque base de données était de 232, 1069, 558 et 230 pour SANCDB, NANPDB, EANPDB et AfroDb respectivement (**Tableau I**). Parmi eux, les composés avec un score d'amarrage ≤ -10 Kcal/mol (nombre total = 78) montrant une grande affinité avec la cible ont été examinés attentivement avec leurs neuf poses d'amarrage. Leurs propriétés pharmacologiques ADME ont été analysées par SwissADME. Les meilleurs composés ne violant pas la règle de Lipinski ont été sélectionnés pour une analyse plus approfondie. Deux inhibiteurs connus de PfPlmX : les composés 49c (PubChem:71521073) et WM382 (PubChem:154699453) ont été analysées dans les mêmes conditions.

Les composés sélectionnés comme inhibiteurs potentiels de PfplmX ont montré une très grande affinité avec leur cible : score allant de -10,00 à -10,7 Kcal/mol. Les inhibiteurs standards utilisés comme contrôles ont montré des scores d'affinité de -10,3 et -8,9 Kcal/mol respectivement pour WM382 et le composé 49c (Tableau III). Ceci a démontré que les ligands sélectionnés et les inhibiteurs présentaient les mêmes scores d'affinité. Les poses de liaison des meilleurs ligands prédits pour chaque base de données sont analysés. Comme prévu, tous les ligands se trouvent à l'intérieur de la fente de la poche de liaison et interagissent plus près des résidus catalytiques Asp34 et Asp220 [30]. La Figure 2 montre les détails des interactions entre la protéine et les inhibiteurs potentiels, illustrant les liaisons hydrogène clés et les nombreux contacts hydrophobes entre la protéine et les ligands. L'analyse montre que les ligands se lient à la protéine par de nombreuses interactions hydrophobes et liaisons hydrogène. Seuls deux ligands, Milletone et SANC00584, ne se lient pas par des liaisons hydrogène. Les résidus protéiques principalement impliqués dans les interactions avec les ligands étaient PHE79 et ASP34 (9/10), suivis par ILE117 et ILE126 (8/10) avant GLY222 (7/10) et ILE77, GLY80, VAL78 (tableau IV).

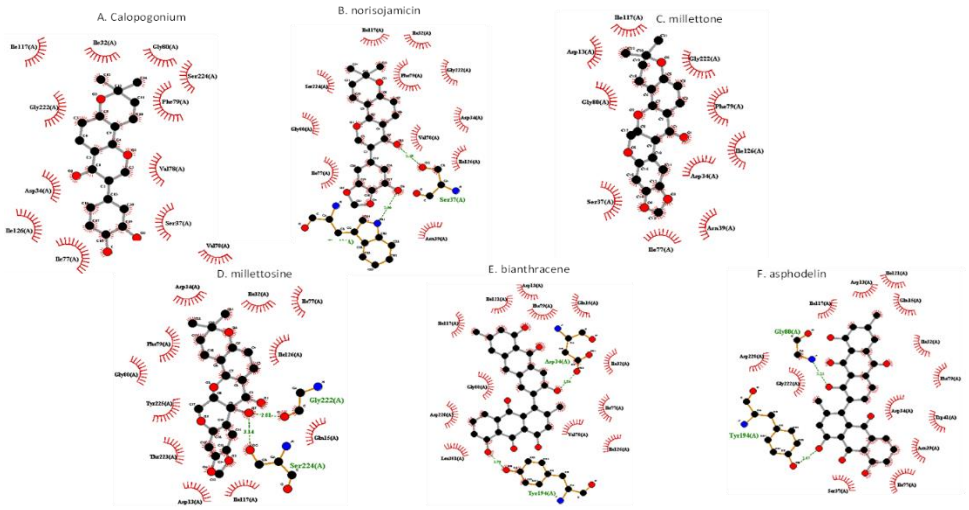


Figure 47a. Carte des interactions en 2D entre PfPLMX et les dix premiers composés générés par le programme LigPlot+. La carte montre des interactions importantes entre les ligands (liens colorés en gris) et les résidus environnants de la protéine

4. CONCLUSION:

Compte tenu de la menace actuelle de résistance au paludisme, l'identification de nouvelles cibles de médicaments contre le paludisme et de nouveaux composés thérapeutiques reste pertinente et importante. Pour atteindre cet objectif de manière efficace et rentable, les méthodes et outils informatiques constituent le moyen le plus rapide et le plus économique. Ce travail a mis en évidence la manière dont les outils informatiques ont été utilisés pour concevoir rationnellement des candidats thérapeutiques. La recherche rationnelle de cibles thérapeutiques à partir du génome de P. falciparum menée par TDR Target a révélé un ensemble de cibles médicamenteuses prometteuses parmi lesquelles la plasmepsine X PlmX a été sélectionnée pour une recherche plus approfondie d'inhibiteurs basés sur la structure. PfPlmX est une protéase aspartyle essentielle, qui joue un rôle crucial dans la sortie du parasite et l'invasion des érythrocytes, ce qui en fait une cible médicamenteuse à plusieurs stades du cycle de vie du paludisme. Dans ce travail, nous avons des inhibiteurs potentiels et leur mode d'interaction avec la protéine.

Remerciements :

Nous remercions le Centre d'Excellence Africain en Bioinformatique de Bamako (ACE-B)/USTTB pour la conduite et le suivi du projet et le Centre de Recherche Clinique de l'Université du Mali (UCRC)/USTTB pour l'appui technique.

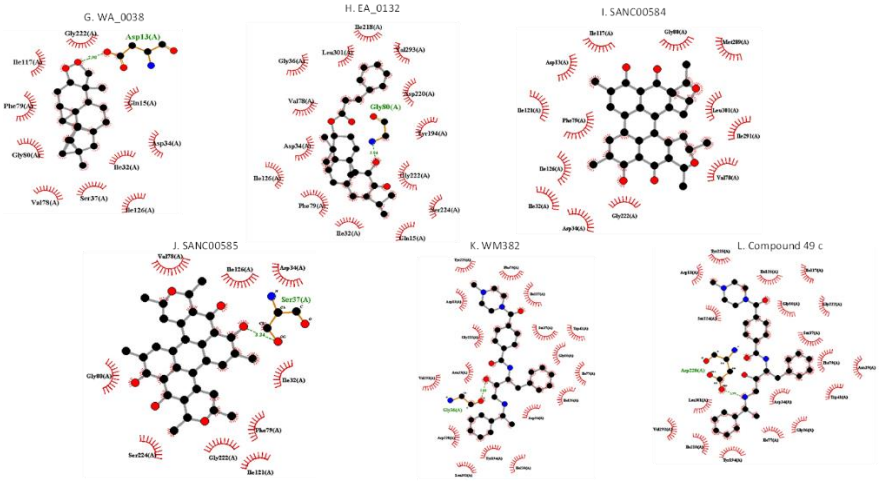


Figure 48b. Carte des interactions en 2D entre PfPLMX et les dix premiers composés générés par le programme LigPlot+. La carte montre des interactions importantes entre les ligands (liens colorés en gris) et les résidus environnants de la protéine

5. REFERENCES

[1] WORLD HEALTH ORGANIZATION., *WORLD MALARIA REPORT 2019*. WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019.

[2] S. Takala-Harrison and M. K. Laufer, "Antimalarial drug resistance in Africa: Key lessons for the future," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 1342, no. 1, pp. 62–67, 2015.
[3] W. A. Miller III *et al.*, "Antimalarials: Review of Plasmepsins as Drug Targets and HIV Protease Inhibitors Interactions," *Curr. Top. Med. Chem.*, vol. 18, no. 23, pp. 2022–2028, Jan. 2018.
[4] F. S. Buckner, N. C. Waters, and V. M. Avery, "Recent highlights in anti-protozoan drug development and resistance research," *Int. J. Parasitol. Drugs Drug Resist.*, vol. 2, pp. 230–235, 2012.
[5] M. Mishra, V. Singh, and S. Singh, "Structural Insights Into Key Plasmodium Proteases as Therapeutic Drug Targets," *Front. Microbiol.*, vol. 10, p. 394, Mar. 2019.
[6] R. G. Ducati, H. A. Namanja-Magliano, and V. L. Schramm, "Prospective Enzyme Targets in Malaria," *Futur. Med. Chem.*, vol. 5, no. 11, pp. 1341–1360, 2013.
[7] N. Dholakia, P. Dhandhukia, and N. Roy, "Screening of potential targets in Plasmodium falciparum using stage-specific metabolic network analysis," *Mol. Divers.*, 2015.
[8] A. K. Banerjee, N. Arora, and U. S. N. Murty, "Structural model of the Plasmodium falciparum thioredoxin reductase:a novel target for antimalarial drugs.," *J. Vector Borne Dis.*, vol. 46, no. 3, pp. 171–183, 2009.
[9] S. Y. Bah, C. M. Morang'a, J. A. Kengne-Ouafo, L. Amenga-Etego, and G. A. Awandare, "Highlights on the Application of Genomics and Bioinformatics in the Fight Against Infectious Diseases: Challenges and Opportunities in Africa.," *Front. Genet.*, vol. 9, p. 575, 2018.
[10] L. Urán Landaburu *et al.*, "TDR Targets 6: driving drug discovery for human pathogens through intensive chemogenomic data integration," *Nucleic Acids Res.*, vol. 48, no. D1, pp. D992–D1005, Nov. 2019.
[11] F. Agüero *et al.*, "Genomic-scale prioritization of drug targets: the TDR Targets database," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 7, p. 900, Oct. 2008.
[12] Q. F. He, D. Li, Q. Y. Xu, and S. Zheng, "Predicted essential proteins of Plasmodium falciparum for potential drug targets," *Asian Pac. J. Trop. Med.*, vol. 5, no. 5, pp. 352–354, 2012.
[13] G. J. Crowther *et al.*, "Identification of attractive drug targets in neglected- disease pathogens using an in Silico approach," *PLoS Negl. Trop. Dis.*, vol. 4, no. 8, 2010.
[14] C. L. Ng, D. A. Fidock, and M. Bogyo, "Protein Degradation Systems as Antimalarial Therapeutic Targets.," *Trends Parasitol.*, vol. 33, no. 9, pp. 731–743, 2017.
[15] A. S. Paul and M. T. Duraisingh, "Targeting Plasmodium Proteases to Block Malaria Parasite Escape and Entry," *Trends Parasitol.*, vol. 34, no. 2, pp. 95–97, 2018.
[16] E. Deu, "Proteases as antimalarial targets: strategies for genetic, chemical, and therapeutic validation," *FEBS Journal*, vol. 284, no. 16. Wiley-Blackwell, pp. 2604–2628, 2017.
[17] S. Z. Grinter and X. Zou, "Challenges, applications, and recent advances of protein-ligand docking in structure-based drug design," *Molecules*, vol. 19, no. 7, pp. 10150–10176, 2014.
[18] H. J. Huang *et al.*, "Current developments of computer-aided drug design," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 6, pp. 623–635, 2010.
[19] L. G. Ferreira, R. N. Dos Santos, G. Oliva, and A. D. Andricopulo, *Molecular docking and structure-based drug design strategies*, vol. 20, no. 7. 2015.
[20] R. Adiyaman and L. J. McGuffin, "Methods for the refinement of protein structure 3D models," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 9, 2019.
[21] S. F. Altschul, W. Gish, W. Miller, E. W. Myers, and D. J. Lipman, "Basic local alignment search tool," *J. Mol. Biol.*, vol. 215, no. 3, pp. 403–410, Oct. 1990.
[22] H. M. Berman *et al.*, "The Protein Data Bank," *Nucleic Acids Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 235–242, Jan. 2000.
[23] J. Yang, R. Yan, A. Roy, D. Xu, J. Poisson, and Y. Zhang, "The I-TASSER suite: Protein structure and function prediction," *Nat. Methods*, vol. 12, no. 1, pp. 7–8, 2014.
[24] A. Waterhouse *et al.*, "SWISS-MODEL: homology modelling of protein structures and complexes," *Nucleic Acids Res.*, vol. 46, no. W1, pp. W296–W303, Jul. 2018.
[25] U. Pieper *et al.*, "ModBase, a database of annotated comparative protein structure models and associated resources," *Nucleic Acids Res.*, vol. 42, no. D1, pp. D336–D346, Jan. 2014.
[26] "SANCDB: an update on South African natural compounds and their readily available analogs | Journal of Cheminformatics | Full Text." 25-Jul-2021.
[27] F. Ntie-Kang *et al.*, "NANPDB: A Resource for Natural Products from Northern African Sources," *J. Nat. Prod.*, vol. 80, no. 7, pp. 2067–2076, Jul. 2017.
[28] "Pharmacoinformatic Investigation of Medicinal Plants from East Africa - Simoben - 2020 - Molecular Informatics - Wiley Online Library." 25-Jul-2021.
[29] F. Ntie-Kang *et al.*, "AfroDb: a select highly potent and diverse natural product library from African medicinal plants.," *PLoS One*, vol. 8, no. 10, 2013.
[30] A. S. Nasamu *et al.*, "A multistage antimalarial targets the plasmepsins IX and X essential for invasion and egress," *Science (80-.).*, vol. 528, no. October, pp. 522–528, 2017.

Identification d'inhibiteurs prometteurs de la protéase principale du SARS-CoV-2 à partir de produits naturels africains par criblage virtuel

Oudou DIABATE[1], Cheickna CISSE[1], Mamadou WELE[1], Jeffrey SHAFFER[3], Seydou DOUMBIA[2], Opeyemi Soremekun[4], Segun Fatumo[4,5]

[1] *Centre Africain d'Excellence en Bioinformatique (ACE-B), Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*
[2] *Centre Universitaire de Recherche Clinique (UCRC), Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), Mali*
[3] *Département de biostatistique et de science des données, École de santé publique et de médecine tropicale de l'Université de Tulane, New Orléans, LA, USA*
[4]*Groupe de recherche sur la Génomique Computationnelle Africaine (TACG), MRC/UVRI et LSHTM, Entebbe, Ouganda*
[5]*Departement d'épidémiologie des maladies non transmissibles (NCDE), Ecole d'hygiène et de médecine tropicale de Londres, Royaume-Uni.*
diabateoudou@gmail.com

Résumé : La propagation rapide, le cycle des phases et la multiplication des variants du nouveau coronavirus (SARS-CoV-2), l'agent pathogène de la pandémie COVID-19, constitue une menace sérieuse pour la santé publique mondiale, nécessitant la recherche la plus urgente d'agents thérapeutiques potentiels. La disponibilité des données génomiques du virus et des méthodes de détermination des structures protéiques a facilité l'identification de cibles thérapeutiques et d'inhibiteurs potentiels en utilisant l'approche basée sur la structure et des outils bioinformatiques.
Ainsi, de nombreux produits pharmaceutiques ont été proposés pour le traitement de la COVID-19, bien que leur efficacité n'ait pas encore été évaluée. Plusieurs protéines virales telles que les protéases, les polymérases ou les protéines structurelles ont été considérées comme des cibles thérapeutiques potentielles. Actuellement, il est important d'identifier des inhibiteurs à partir des bases de données de composés naturels pour surmonter le problème de la résistance du virus.
Dans ce travail, nous avons sélectionné par des critères de drugabilité la protéase principale M^{pro}, une cible pharmacologique bien validée et effectué un criblage virtuel à haut débit des bases de données de produits naturels africains comme NANPDB, EANPDB, AfroDb et SANCDB pour identifier de potentiels inhibiteurs et nous avons effectué une stimulation de dynamique moléculaire pour des inhibiteurs.
Au total, 8753 composés naturels ont été criblés virtuellement par AutoDock vina contre la cible du SARS-CoV-2. Deux cent cinq (205) composés ont montré des scores d'affinité élevés (moins de -10,0 Kcal/mol), tandis que cinquante-huit (58) composés filtrés selon les règles de Lipinski pourraient avoir une meilleure affinité que les inhibiteurs de M^{pro} utilisés (comme ABBV-744, Onalespib, Daunorubicin, …).
Il ressort de cette étude que les résultats prometteurs obtenus pourraient ouvrir la voie à d'autres études cinétiques *in vitro* pour prouver l'efficacité de ces composés.
Mots clés : COVID-19, SARS-CoV-2, Protéase principale, Produits naturels africains, Criblage *in silico.*

Identification of promising high-affinity inhibitors of SARS-CoV-2 main protease from African natural products Databases by Virtual Screening

Abstract: With the rapid spread of the new severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2), the pathogen agent of COVID-19 pandemic created a serious threat to global public health, requiring the most urgent research for potential therapeutic agents. The availability of genomic data of SARS-CoV-2 and efforts to determine the protein structure of the virus facilitated the identification of potent inhibitors by using structure-based approach and bioinformatics tools.
Many pharmaceuticals have been proposed for the treatment of COVID-19, although their effectiveness has not been assessed yet. However, it is important to find out new-targeted drugs to overcome the resistance concern. Several viral proteins such as proteases, polymerases or structural proteins have been considered as potential therapeutic targets. Currently, it is important to identify inhibitors from databases of natural compounds to overcome the problem of virus resistance.
In this Work, we selected the highly validated pharmacological target main protease M^{pro} and we performed high throughput virtual screening of African Natural Products Databases such as NANPDB, EANPDB, AfroDb, and SANCDB to identify the most potent inhibitors with the best pharmacological properties and we done molecular dynamics stimulation for each potent inhibitor.
In total, 8753 natural compounds were virtually screened by AutoDock vina against SARS-CoV-2 main protease. Two hundred and five (205) compounds showed high-affinity scores (less than -10.0 Kcal/mol), while fifty-eight (58) filtered through Lipinski's rules showed better affinity than known M^{pro} inhibitors (i.e., ABBV-744, Onalespib, Daunorubicin, …).
This study shows that the promising results obtained could pave the way for further in vitro kinetic studies to prove the effectiveness of these compounds.
Keywords: SARS-CoV-2, Main protease, African natural products, *in silico* screening.

Introduction :

Le 30 janvier 2020, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a déclaré que la propagation de l'épidémie du coronavirus (Covid-19) constituait une urgence de santé publique internationale [1]. En

mars 2020, l'OMS a classé le COVID-19 comme pandémie [2]. Cette infection a déjà contaminé plus de 667 000 000 de personnes et causé plus de 6,7 millions de décès dans le monde (https://coronavirus.jhu.edu/map.html) en janvier 2023. Bien qu'il ne soit pas épargné, le continent africain comptait plus de 258.000 décès et plus de 12.700.000 cas au début du mois d'août 2021 (https://www.worldometers.info/), et ces chiffres ne cessent d'augmenter. Cette propagation rapide de la pandémie constitue une menace sérieuse pour la santé publique et nécessite la recherche rapide d'agents thérapeutiques. Le développement d'un nouveau médicament nécessite beaucoup trop de temps et d'argent par les méthodes conventionnelles [3] pour des situations d'extrême urgence comme celle-ci ; avec les technologies omiques et les outils bioinformatiques innovants, le temps et les coûts sont considérablement réduits pour une meilleure compréhension des mécanismes d'action des biomolécules impliquées. La disponibilité de données génomiques virales et de méthodes de détermination de la structure des protéines a facilité l'identification de cibles thérapeutiques potentielles et d'inhibiteurs à l'aide d'outils bioinformatiques.

Les extraits bruts de plantes utilisés en médecine traditionnelle contiennent de nombreux composés pharmacologiques actifs [4],[5]. Ils ont démontré leur pouvoir de guérison en réduisant les maladies depuis les civilisations anciennes [6]. Ces médicaments bruts peuvent conduire à la découverte d'autres molécules actives et finalement au développement de médicaments chimiques purs ayant de réels effets bénéfiques. Actuellement, de nombreux médicaments prescrits sont issus de recherches sur les produits naturels. Des exemples prouvent que les produits naturels peuvent être utilisés pour trouver des médicaments efficaces [6-7].

De nombreuses études ont démontré que la protéase M^{pro} est une cible thérapeutique précieuse en raison de son rôle essentiel dans la réplication virale [8,9, 10]. La M^{pro} joue un rôle central dans la médiation des fonctions de réplication et de transcription virales par le biais d'un traitement protéolytique important de deux polyprotéines de réplication, la pp1a (486 kDa) et la pp1ab (790 kDa) [11]. Il n'a pas d'orthologue chez l'homme. Il est à noter qu'elle est l'enzyme la plus conservée parmi les virus apparentés au SARS-CoV-2 [12]. La séquence de l'enzyme M^{pro} présente une grande identité avec le SARS-CoV (> 96 %), à l'exception d'un résidu clé (Ala285Thr), qui peut contribuer à la grande infectiosité du virus SARS-CoV-2 [13],[14]. La fonction centrale de M^{pro} dans le cycle de vie du virus en fait de lui une cible importante pour le développement de médicaments contre le SRAS et d'autres infections à CoV. Par conséquent, son inhibition peut bloquer la production de particules virales infectieuses et donc atténuer les symptômes de la maladie [15],[16]. Dans cette étude, nous avons recherché des inhibiteurs potentiels de la principale protéase [17] du SARS-CoV-2 par criblage virtuel à haut débit de bases de données de produits naturels africains.

Matériel et méthodes :

Données de criblage :

Dans cette étude, nous avons utilisé des composés provenant de bases de données de produits naturels africains : AfroDb [18], EANPDB [19], NANPDB [20] et SANCDB [21],[22]. Ces bases de données n'ayant pas les mêmes formats, elles ont été préparées différemment. Les molécules des bases de données AfroDb et EANPDB ont été préparées à l'aide de PyRx - Python Prescription 0.8, tandis que celles de SANCDB et NANPDB ont été préparées par Open Babel [23] à l'aide de scripts maison. Ensuite, tous les composés au format SDF (Standard Delay Format) ont été convertis au format pdbqt. Les composés (alpha-cétoamide 13b, Daunorubicine, Onalespib et ABBV-744) ont été préparés à l'aide d'AutoDockTools pour servir de contrôles.

Préparation des protéines :

La protéase principale (Code PBD : 6Y2F), en complexe avec l'alpha-cétoamide 13b (αk-13b) a été utilisée comme fichier récepteur. Le fichier de coordonnées a été chargé dans PyMol pour supprimer le ligand [24],[25]. Ensuite, la structure de la protéine sans le ligand a été préparée avec AutoDockTool-1.5.7 (ADT) [26]. ADT a supprimé les hydrogènes non polaires, ajouté les charges de Gasteiger et attribué les paramètres de solvatation et les types d'atomes. Le serveur Computed Atlas of Surface Topography of protein (CASTp) est un serveur en ligne qui localise et mesure les poches et les vides sur les structures protéiques en 3D [27],[28]. Il a été utilisé pour déterminer la taille de la poche de liaison au ligand. Sur la base de la taille de la poche et en tenant compte de la position de l'alpha-cétoamide 13b dans la structure cristalline, les coordonnées de la boîte à grille ont été fixées : center_x = -0,000, center_y = -0,704, center_z = -0,000 et size_x = 40, size_y = 40, size_z = 40.

Criblage virtuel :

Le criblage virtuel est une technique largement utilisée pour identifier les meilleurs composés contre des protéines spécifiques à partir d'une bibliothèque de milliers de composés [29]. La somme de 8741 molécules a été criblée virtuellement avec la protéase principale Mpro en utilisant AutoDock Vina 1.1.2 [30] en ligne de commande. Après la préparation de la protéine et des ligands au format pdbqt, tous les fichiers ont été placés dans le même dossier, avec un fichier de configuration contenant le nom du récepteur, les coordonnées de la grille, la liste des ligands. Le script Vina a été lancé avec les paramètres par défaut.

Résultats et Discussion

Composés naturels issus de bases de données africaines :

Au total, 8741 composés naturels ont été obtenus à partir des différentes bases de données (tableau 1).

Tableau 1: Composés naturels issus de bases de données africaines utilisés pour le criblage virtuel

Bases de donnees	**SANCDB**	**NANPDB**	**EANDPB**	**AfroDb**	**Total**
Nombre de composes	1134	4912	1815	880	8741
References	R. Hatherley et al.,2015 [21]	Fidele Ntie-Kang et al., 2017 [20]	Conrad V. Simoben et al., 2020 [19]	Ntie-Kang et al., 2013 [18]	

Site actif de SARS-CoV2 :

La structure du SARS-CoV-2 (code PDB : 6Y2F) a été utilisée pour le criblage virtuel. La poche de liaison déterminée par le serveur CASTp est présentée à la figure 1.

La structure était constituée de deux protomères (A et B) et d'une dyade catalytique (His41-Cys145) par protomère, très similaire à celle de la protéase du SRAS [35]. L'enzyme était composée de trois domaines : le domaine I (résidus 1-101), le domaine II (résidus 102-184) sont principalement constitués de feuillets β antiparallèles, et un domaine III α-hélique (résidus 201-301) [36],[37] . Le domaine catalytique III contient le segment Ser284-Thr285-Ile286, un domaine supplémentaire éloigné de la dyade catalytique. Une différence majeure avec le SARS-CoV-I est la substitution du résidu Thr285 par Ala [14].

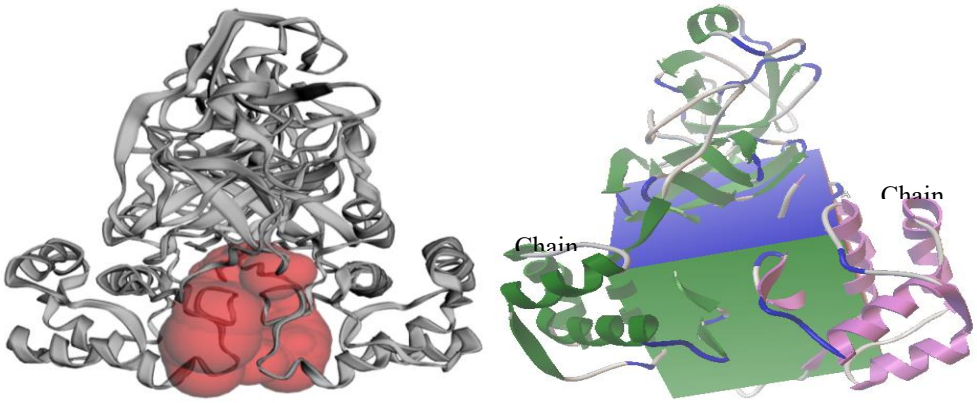


Figure 1 : Poche de liaison (surface rouge) de la protéine M^{pro} déterminée par le serveur CASTp (à gauche), mise en évidence dans la boîte de la grille, AutoDockTools (à droite) met également en évidence les deux chaînes de la protéine (chaîne A en violet et chaîne B en vert).

Identification d'inhibiteurs prometteurs à partir du criblage virtuel :

Au total, 8741 molécules ont été criblées contre M^{pro} du SARS-CoV-2, parmi lesquelles deux cent cinq (205) molécules ont présenté des scores d'affinité variant entre -12,1 Kcal/mol et -10,0 Kcal/mol.

Parmi elles, cinquante-huit (58) ont été soumises aux règles de Lipinski [37] et douze (12) n'ont présenté aucune violation de la règle. Ces molécules ont obtenu des scores d'affinité compris entre -11,2 Kcal/mol et -10,0 Kcal/mol. Ces molécules ont été considérées comme des inhibiteurs prometteurs du SARS-CoV-2 (tableau 2). Les molécules ABBV-744, Daunorubicin et Onalespib décrites comme de

puissants inhibiteurs de M^{pro} [6] ont également été criblées en utilisant les mêmes paramètres d'amarrage que les contrôles (tableau 2). 3.3 Identification d'inhibiteurs prometteurs à partir du criblage virtuel : Au total, 8741 molécules ont été criblées contre la M^{pro} du SARS-CoV-2, parmi lesquelles deux cent cinq (205) molécules ont présenté des scores d'affinité variant entre -12,1 Kcal/mol et -10,0 Kcal/mol. Parmi elles, cinquante-huit (58) ont été soumises aux règles de Lipinski [32] et douze (12) n'ont présenté aucune violation de la règle. Ces molécules ont obtenu des scores d'affinité compris entre -11,2 Kcal/mol et -10,0 Kcal/mol. Ces molécules ont été considérées comme des inhibiteurs prometteurs du SARS-CoV-2 (tableau 2). Les molécules ABBV-744, Daunorubicin et Onalespib décrites comme de puissants inhibiteurs de M^{pro} [6] ont également été criblées en utilisant les mêmes paramètres d'amarrage que les contrôles (tableau 2).

Tableau 2 : Liste des inhibiteurs puissants les plus prometteurs de M^{pro} provenant des produits naturels africains avec des propriétés améliorées semblables à celles des médicaments et des inhibiteurs standard.

No	Composés	Masse Moléculaire (Dalton)	Log(P)	Hydrogène donneur	Hydrogène accepteur	Affinité (Kcal/mol)
1	**Sphaeropsidin A (NA)**	346.42	2.27	2	5	-11.2
2	**Gypsogenic acid (NA)**	486.68	2.98	3	5	-10.6
3	**Yardenone (*SANC00595*)**	488.7	4.51	0	5	-10.5
4	**A-homo-3a-oxa-5beta-olean-12-en-3- one-28-oic acid (EA)**	470.691	-3.503	1	5	-10.4
5	**Epigallocatechin (NA)**	306.27	0.42	6	7	-10.4
6	**Neopellitorine B (NA)**	235.37	3.60	0	1	-10.4
7	**Caretroside A (NA)**	402.48	2.20	3	6	-10.3
8	**Pallidol (NA)**	454.47	2.51	5	6	-10.3
9	**Maslinic acid (NA)**	472.70	3.38	3	4	-10.2
10	**Cabralealactone (NA)**	414.62	3.86	0	3	-10.2
11	**Olibanumol H (NA)**	460.73	4.30	3	3	-10.1
12	**Clionamine D (*SANC00290*)**	401.54	2.43	2	5	-10.0
Known M^{pro} Inhibitors used as controls						
1	**Alpha-ketoamide 13b**	593.7	3.96	4	7	-9.2
2	**Daunorubicin**	527.5	2.66	5	11	-9.1
3	**Onalespib**	409.5	3.84	2	5	-8.4
4	**ABBV-744**	491.6	3.65	3	5	-8.0

NA= NANPDB ; EA=EANPDB et SANC00290, SANC00595 = composés identifiés dans la SANCDB.

Conclusion :

Dans cette étude, nous avons identifié douze (12) composés (Sphaeropsidin A, Gypsogenic acid, Yardenone, A-homo-3a-oxa-5beta-olean-12-en-3- one-28-oic acid, Epigallocatechin, Neopellitorine B, Caretroside A, Pallidol, Maslinic acid, Cabralealactone, Tribulus saponin aglycone 3, Olibanumol H, Clionamine D) provenant des bases de donnees de produits naturels africains qui a montré une forte affinité avec la protéase principale, la cible la plus attrayante du SRAS-CoV-2, et qui ont démontré des propriétés pharmacologiques intéressantes contre cette protéase. D'autres recherches doivent être menées avec les composés identifiés afin d'ouvrir la voie au développement de nouveaux médicaments contre le virus COVID-19.

Bibliographie :

[1] S. Anwar, I. Ara Shamsad, A. Amirul Morshed, et F. Farzana, « Clinical Profile of Child COVID-19 Patients of Bangladesh », *Am. J. Pediatr.*, vol. 7, nº 1, p. 5, 2021, doi: 10.11648/j.ajp.20210701.12.

[2] D. Cucinotta et M. Vanelli, « WHO Declares COVID-19 a Pandemic », *Acta Bio Medica Atenei Parm.*, vol. 91, nº 1, p. 157-160, mars 2020, doi: 10.23750/abm.v91i1.9397.

[3] S. Grinter et X. Zou, « Challenges, Applications, and Recent Advances of Protein-Ligand Docking in Structure-Based Drug Design », *Molecules*, vol. 19, nº 7, p. 10150-10176, juill. 2014, doi: 10.3390/molecules190710150.

[4] A. K, « Fundulopanchax gardneri Test: A Convenient Method of Bioassay for Active Constituents of Natural Products », *Nat. Prod. Chem. Res.*, vol. 2, nº 4, 2014, doi: 10.4172/2329-6836.1000133.

[5] A. K. Mamadou *et al.*, « Evaluation of the biological activities of leaf and bark extracts of Ficus platiphylla Delile, a medicinal plant used in Mali », *J. Med. Plants Res.*, vol. 14, nº 3, p. 118-128, mars 2020, doi: 10.5897/JMPR2019.6874.
[6] N. Chintoju, P. Konduru, R. L. Kathula, et R. Remella, « Research and Reviews: Journal of Hospital and Clinical Pharmacy », vol. 1, nº 1, 2015.
[7] D. J. Newman et G. M. Cragg, « Natural Products as Sources of New Drugs over the Nearly Four Decades from 01/1981 to 09/2019 », *J. Nat. Prod.*, vol. 83, nº 3, p. 770-803, mars 2020, doi: 10.1021/acs.jnatprod.9b01285.
[8] Y. Chen, Q. Liu, et D. Guo, « Emerging coronaviruses: Genome structure, replication, and pathogenesis », *J. Med. Virol.*, vol. 92, nº 4, p. 418-423, avr. 2020, doi: 10.1002/jmv.25681.
[9] « Coronavirus Main Proteinase (3CLpro) Structure: Basis for Design of Anti-SARS Drugs | Science », 23 juillet 2021. https://science.sciencemag.org/content/300/5626/1763 (consulté le 23 juillet 2021).
[10] H. Yang *et al.*, « The crystal structures of severe acute respiratory syndrome virus main protease and its complex with an inhibitor », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 100, nº 23, p. 13190-13195, nov. 2003, doi: 10.1073/pnas.1835675100.
[11] « Du, Q.S., Wang, S.Q., Wei, D.Q., Zhu, Y., Guo, H., Sirois, S. and Chou, K.C. (2004) Polyprotein Cleavage Mechanism of SARS CoV Mpro and Chemical Modification of Octapeptide. Peptides, 25, 1857-1864. - References - Scientific Research Publishing ». https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkozje))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2698795 (consulté le 23 juillet 2021).
[12] A. Gimeno *et al.*, « Prediction of Novel Inhibitors of the Main Protease (M-pro) of SARS-CoV-2 through Consensus Docking and Drug Reposition », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, nº 11, Art. nº 11, janv. 2020, doi: 10.3390/ijms21113793.
[13] A. Gimeno *et al.*, « Prediction of Novel Inhibitors of the Main Protease (M-pro) of SARS-CoV-2 through Consensus Docking and Drug Reposition », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, nº 11, p. 3793, mai 2020, doi: 10.3390/ijms21113793.
[14] J. Song, « 2019-nCoV 3C-Like Protease carries an activity-enhancing T285 /A variation which may contribute to its high infectivity », Open Science Framework, preprint, févr. 2020. doi: 10.31219/osf.io/sknzv.
[15] K. Anand, J. Ziebuhr, P. Wadhwani, J. R. Mesters, et R. Hilgenfeld, « Coronavirus Main Proteinase (3CL^{pro}) Structure: Basis for Design of Anti-SARS Drugs », *Science*, vol. 300, nº 5626, p. 1763-1767, juin 2003, doi: 10.1126/science.1085658.
[16] C.-J. Kuo et P.-H. Liang, « Characterization and Inhibition of the Main Protease of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus », *ChemBioEng Rev.*, vol. 2, nº 2, p. 118-132, avr. 2015, doi: 10.1002/cben.201400031.
[17] L. Zhang *et al.*, « Crystal structure of SARS-CoV-2 main protease provides a basis for design of improved α-ketoamide inhibitors », *Science*, vol. 368, nº 6489, p. 409-412, avr. 2020, doi: 10.1126/science.abb3405.
[18] F. Ntie-Kang *et al.*, « AfroDb: a select highly potent and diverse natural product library from African medicinal plants », *PloS One*, vol. 8, nº 10, p. e78085, 2013.
[19] C. V. Simoben *et al.*, « Pharmacoinformatic Investigation of Medicinal Plants from East Africa », *Mol. Inform.*, vol. 39, nº 11, p. 2000163, nov. 2020, doi: 10.1002/minf.202000163.
[20] F. Ntie-Kang *et al.*, « NANPDB: A Resource for Natural Products from Northern African Sources », *J. Nat. Prod.*, vol. 80, nº 7, p. 2067-2076, juill. 2017, doi: 10.1021/acs.jnatprod.7b00283.
[21] R. Hatherley *et al.*, « SANCDB: a South African natural compound database », *J. Cheminformatics*, vol. 7, nº 1, p. 29, déc. 2015, doi: 10.1186/s13321-015-0080-8.
[22] B. N. Diallo, M. Glenister, T. M. Musyoka, K. Lobb, et Ö. Tastan Bishop, « SANCDB: an update on South African natural compounds and their readily available analogs », *J. Cheminformatics*, vol. 13, nº 1, p. 37, déc. 2021, doi: 10.1186/s13321-021-00514-2.
[23] N. M. O'Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, et G. R. Hutchison, « Open Babel: An open chemical toolbox », *J. Cheminformatics*, vol. 3, nº 1, p. 33, déc. 2011, doi: 10.1186/1758-2946-3-33.
[24] Z. Fakhar, S. Khan, S. Y. AlOmar, A. Alkhuriji, et A. Ahmad, « ABBV-744 as a potential inhibitor of SARS-CoV-2 main protease enzyme against COVID-19 », *Sci. Rep.*, vol. 11, nº 1, p. 234, janv. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79918-3.
[25] « Support | pymol.org ». https://pymol.org/2/support.html?#citing (consulté le 9 août 2021).
[26] J. Eberhardt, D. Santos-Martins, A. F. Tillack, et S. Forli, « AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings », *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 61, nº 8, p. 3891-3898, août 2021, doi: 10.1021/acs.jcim.1c00203.
[27] J. Dundas, Z. Ouyang, J. Tseng, A. Binkowski, Y. Turpaz, et J. Liang, « CASTp: computed atlas of surface topography of proteins with structural and topographical mapping of functionally annotated residues », *Nucleic Acids Res.*, vol. 34, nº Web Server, p. W116-W118, juill. 2006, doi: 10.1093/nar/gkl282.

[28] T. A. Binkowski, « CASTp: Computed Atlas of Surface Topography of proteins », *Nucleic Acids Res.*, vol. 31, nº 13, p. 3352-3355, juill. 2003, doi: 10.1093/nar/gkg512.
[29] S. Cosconati, S. Forli, A. L. Perryman, R. Harris, D. S. Goodsell, et A. J. Olson, « Virtual screening with AutoDock: theory and practice », *Expert Opin. Drug Discov.*, vol. 5, nº 6, p. 597-607, juin 2010, doi: 10.1517/17460441.2010.484460.
[30] O. Trott et A. J. Olson, « AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading », *J. Comput. Chem.*, p. NA-NA, 2009, doi: 10.1002/jcc.21334.
[31] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, et P. J. Feeney, « Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settingsq », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001.
[32] C. A. Lipinski, « Lead- and drug-like compounds: the rule-of-five revolution », *Drug Discov. Today Technol.*, vol. 1, nº 4, p. 337-341, déc. 2004, doi: 10.1016/j.ddtec.2004.11.007.
[33] A. Daina, O. Michielin, et V. Zoete, « SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules », *Sci. Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 42717, mars 2017, doi: 10.1038/srep42717.
[34] F. Ntie-Kang *et al.*, « NANPDB: A Resource for Natural Products from Northern African Sources », *J. Nat. Prod.*, vol. 80, nº 7, p. 2067-2076, juill. 2017, doi: 10.1021/acs.jnatprod.7b00283.
[35] A. Citarella, A. Scala, A. Piperno, et N. Micale, « SARS-CoV-2 Mpro: A Potential Target for Peptidomimetics and Small-Molecule Inhibitors », *Biomolecules*, vol. 11, nº 4, p. 607, avr. 2021, doi: 10.3390/biom11040607.
[36] D. Gentile, V. Patamia, A. Scala, M. T. Sciortino, A. Piperno, et A. Rescifina, « Putative Inhibitors of SARS-CoV-2 Main Protease from A Library of Marine Natural Products: A Virtual Screening and Molecular Modeling Study », *Mar. Drugs*, vol. 18, nº 4, p. 225, avr. 2020, doi: 10.3390/md18040225.
[37] S. Günther *et al.*, « X-ray screening identifies active site and allosteric inhibitors of SARS-CoV-2 main protease », *Science*, vol. 372, nº 6542, p. 642-646, mai 2021, doi: 10.1126/science.abf7945.

Modélisation et optimisation de la réaction d'époxydation de l'huile de neem du Sénégal à l'absence de catalyseur

Ibrahima BALDE[1*], Cheikhou KANE[1], Mouhamadou NDOYE[1], Abdou Khadre Djily DIME[2], Mamadou Moustapha DIOUF[1], Aminata PAYE[1]

[1]*Département Génie Chimique et biologie appliquée ; Ecole Supérieure Polytechnique ; Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (L3EPI) ; Université Cheikh Anta Diop de Dakar ; B.P.5085 Dakar-Fann (Sénégal)*
[2]*Département de Chimie, UFR SATIC, Equipe Matériaux, Electrochimie et Photochimie Analytiques (EMEPA) de l'Université Alioune Diop de Bambey, B.P. 30 Bambey, Sénégal*
**Auteur correspondant : ibrahima74. balde@ucad.edu.sn*

Résumé
Cette étude porte sur l'époxydation de l'huile de neem sans catalyseur. Des travaux similaires ont été réalisés sur d'autres d'huiles avec catalyseur [1-3] dont la problématique réside sur l'ouverture du cycle époxy en milieu acide [4]. Ce travail repose sur la modélisation et l'optimisation du procédé d'époxydation grâce au logiciel DISIGN EXPERT, en étudiant la cinétique de la réaction puis doser les minéraux. Par conséquent, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent que le modèle quadratique est plus adapté pour modéliser le procédé. En plus l'optimisation a permis d'avoir un taux de 68.63% d'époxy. Ainsi, grâce à l'ANOVA qu'on a puisse comprendre les interactions des paramètres opératoires qui influencent significativement le procédé d'époxydation. Par ailleurs, les valeurs de l'enthalpie ; l'entropie et l'énergie libre ont été déterminés ainsi que l'énergie d'activation correspondante à cette réaction. Ce travail montre la possibilité de modéliser et d'optimiser la réaction d'époxydation de l'huile de neem sans utiliser de catalyseur. C'est un corps gras contenant des métaux lourds à des concentrations acceptables avec un indice d'iode 63.50g I_2/100g. Il serait mieux encore de tester cette nouvelle étude sur d'autres huiles.
Mot clefs : modélisation, époxydation, huile, cinétique

1. Introduction

L'huile de neem est un corps gras constituée d'acides gras tels que myristique (0.2-0.26 %) ; palmitique (13.6-16.2 %) ; stéarique (14.4-24.1 %) ; arachidique (0.8-3.4 %) ; oléique (49.1-61.9 %) et linoléique (2.3-15.8 %) [1]. Aujourd'hui, les huiles non comestibles en particulier contribuent significativement à la revalorisation de la biomasse végétale. Elles tendent à occuper le rôle des dérivés pétroliers sur la production des résines. Cela est lié par le souci de l'épuisement dans l'avenir des ressources pétrolières et le non-respect des normes environnementales de ces dérivés. En 2017, [2] ont travaillé sur le fractionnement de la graine de neem. Ils obtiennent 97.69 % de triglycérides ; 1.45 % de diglycérides (C16 et C18) ; 0.1 % de monoglycérides (C18) et 0.76 % d'acides gras libres (C18 et C16) dans la graine. Plusieurs études menées sur cette huile ont fait leurs preuves sur le plan pratique comme la production de bio pesticide [3], étude de l'activité antimicrobienne [1] mais également sur le plan théorique à travers des publications comme la caractérisation physicochimique et microbiologique [4] entre autres. Ainsi, [4] ont montré durant leurs études des rendement de 45, 71, 63, 78, 72 % obtenus resectivement par [4,7] avec 2 % du catalyseur H_2SO_4 losqu'ils époydaient les huiles. En outre, [6] ont mené une étude sur l'époxydation de l'huile de coton avec l'usage de 1.5% de chacun de ces catalyseurs acides H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4. Leur résultats montrent des pourcantages de conversion en oxirane comprisent entre 30 et 75 %. En plus, les auteurs [8] obtiennent 70% de rendement d'époxy à 45°C avec l'acide linoléique de l'huile de jatropha [9] obtiennent 84.6 % de conversion en oxirane. Les précédants travaux donnent des rendements en dessous de 99 %. Cependant, le souci majeur de la réaction d'époxydation des huiles végétales régide sur l'ouverture substantielle du cycle oxirane [10] en milieu acide précisement. Ainsi, ces auteurs [11-15] ont montré les réactions qui se déroulent ainsi que les produits générés lorsque le cycle oxirane s'ouvre. Cela représente une conséquence directe sur le pourcentage de formation de l'époxy.

Ainsi, les précédantes études ont suscité d'intérets majeurs tels que la production de biolubrifiant à partir des huiles époxydées [16], synthèse de résine alkyde à base des huiles époxydées [17] etc. Cependant , il s'avère utile de penser à obtenir de meilleurs résultats comparer à ceux de la littérature sans l'usage de catalyseur. Pour cela, il faudra changer la démarche en jouant sur les paramtères opérations dans le sens de minimiser l'ouverture du cycle oxirane qui est principalement due aux catalyseurs acides. L'emploi de ces derniers représenterait un énorme coute économique à échelle industrielle. Par conséquent, une époxydation sans l'emploi de catalyseur est inconnue.

Partant ces observations, nous comptons, ainsi, époxyder l'huile de neem du Sénégal sans l'usage de catalyseur. Pour ce faire, nous allons commencer à modéliser le procédé puis l'optimiser pour la première fois à l'absence de catalyseurs puis comparer les résultats à ceux de la littérature. En suite utiliser 2 % de H_2SO_4 dans les conditions optimales du procédé afin d'observer l'effet du catalyseur. Mieux encore, étudier la cinétique mais également les paramètres thermodynamiques de la réaction d'époxydation. En fin, doser les élements minéraux qui pourront contribuer à la catalysation de la réaction des oléfines [18] c'est à dire doubles liaisons carbone carbone.

2. Matériel

L'eau oxygénée (30 %), acide acétique (99.9 %) ont été employé comme ré actifs dans le processus d'époxydation avec une masse constante de 200g de l'huile de neem issue du commerce a été employée dans toutes les expériences. Un ballon tricol de 2L, un réfrigérant (relié au robinet d'eau par une entrée et une sortie) et un thermomètre ont permis de réaliser le montage. Le logiciel DISIGN EXPERT version 13 a été utilisé dans le cadre de l'optimisation et la modélisation. Le dosage des éléments minéraux a été effectué à l'aide du spectromètre à fluorescence X de marque Niton XL3S. L'infrarouge a été utilisé pour confirmer ou non l'époxydation de l'huile brute par la présence de la bande d'oxirane.

3. Méthodes

Le procédé in-situ de Prilezhaev employé dans l'industrie a permis de dérouler la réaction sans l'utilisation de catalyseur . Ainsi, le dosage des éléments minéraux a été fait selon les protocoles d'écritent par [19-21]. Selon la méthode HCl/pyridine employée par [22], nous avons déterminer le pourcentage de formation en époxy. L'indice d'iode est déterminé par la méthode de Wij's.

3.1. Procédure expérimentale d'époxydation

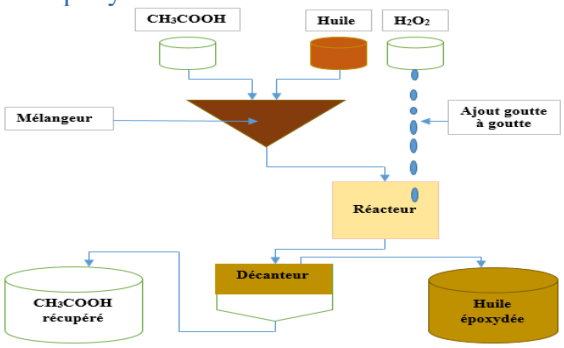


Figure 1 : Procédé d'époxydation de l'huile de neem

3.2. Domaine d'étude expérimentale

Tableau 1 : Domaine d'étude expérimentale de l'optimisation et de la modélisation

Facteurs	Unités	Niveaux	
		min	max
A : Temps	(h)	3	7
B : Température	(°C)	45	60
C : CH_3COOH	(mole)	1	2
D : H_2O_2	(mole)	1	2

La matrice de Box-Behnken constituée de 4 facteurs tels que A : temps, B : température, C : CH_3COOH et D : H_2O_2 a été utilisée pour effectuer les expériences comprenant 17 essais dont 5 au centre. Cela a été basé sur des plans de surface de réponse de Box-Behnken conçus par George Box et Donald Behnken. De ce fait, le nombre d'expériences N à réalisées est donné par la relation suivante [23].

$$N = 2k\,(k-1) + r \quad (1)$$

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \left(\sum_{i=1}^{n} b_{ii} x_i\right)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

4. Résultats et discussion

4.1. Analyse de la variance

Les valeurs p inférieurs à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Ainsi, on constate dans ce cas que A (p = 0.0069), C (p = 0.0051), D (p = 0.0001), AD (p = 0.0045), CD (p = 0.0123) et B^2 (p = 0.0052), D^2 (p = 0.0001) sont des termes du modèle significatifs sur le pourcentage en époxy.

4.2. Développement du modèle mathématique

Les résultats montrent que le modèle cubique est aliasé donc ne peut pas être utilisé pour modéliser les données expérimentales. L'analyse des différents modèles étudiés (linéaire, 2FI, quadratique et cubique) montre que le modèle quadratique dont le P = 0.0001 inférieur à 0.05 est le modèle plus adéquat pour prédire la réponse avec un coefficient de corrélation de 0.7885.

Tableau 3 : Analyse statistique des modèles

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R^2	Predicted R^2	
Linear	0.0319	0.0273	0.2281	0.0437	
2FI	0.3546	0.0271	0.2613	0.0269	
Quadratic	< 0.0001	0.3207	0.7885	0.4837	Suggested
Cubic	0.1236	0.8217	0.8821	0.6524	Aliased

4.4. Analyse de la surface de réponse

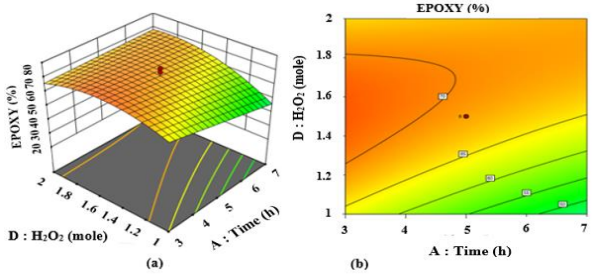


Figure 3 : (a) Surface de réponse et de contour (b) du pourcentage époxy en fonction de la quantité de matière de H_2O_2 et celle du temps.

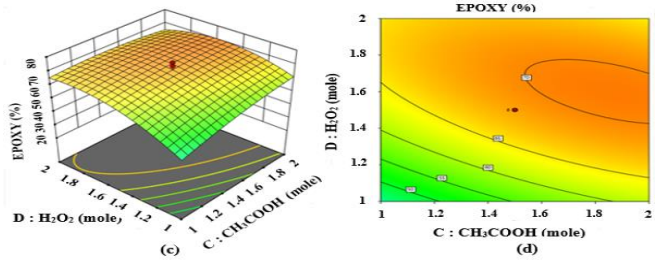


Figure 4 : (c) Surface de réponse et de contour (d) du pourcentage époxy en fonction de la quantité de matière de H_2O_2 et celle de l'acide acétique(CH_3COOH)

4.6. Optimisation numérique

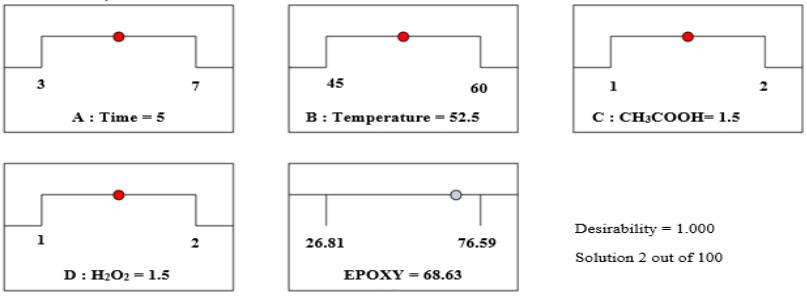


Figure 5 : Valeurs optimales du modèle

La valeur de la désirabilité montre que les conditions opératoires optimales du procédé correspondent à un temps de réaction de 5h, une température de 52.5°C, des quantités de matières de CH_3COOH et H_2O_2 de 1.5moles chacun.

4.7. Validation du modèle

Le résultat obtenu (Tableau 4) montre que la valeur prédite est très proche de celle expérimentale. Ce résultat met en évidence un modèle valide et applicable pour la prédiction de la réponse. Cela aurait confirmé les propos de [10] de l'ouverte du cycle oxirane en milieu acide provoquant la baisse du pourcentage de l'époxy. Ce résultat est comparable à celui publié par [14] avec 99.5% dans les travaux de [24] en 1h à une température de 60°C. Cela correspond à un ratio de C=C/CH_3COOH/H_2O_2 : 1/1.5/0.5 en époxydant l'huile de tournesol avec le catalyseur Indion 225 (20%).

Tableau 4 : Validation du modèle

Facteurs codés				Réponse (Epoxy (%))	
A	B	C	D	Valeur expérimentale	Valeur prédite
5.00	52.50	1.50	1.50	69.52	68.63

4.8. Cinétique de l'époxydation

$$\frac{d[EPOXY]}{dt} = k\{[H_2O_2]_0 - [EPOXY]\} \text{ x } [CH_3COOH]_0 \quad (4)$$

$$Ln\{[H_2O_2]_0 - [EPOXY]\} = -k[CH_3COOH]_0 t + Ln[H_2O_2]_0 \quad (5)$$

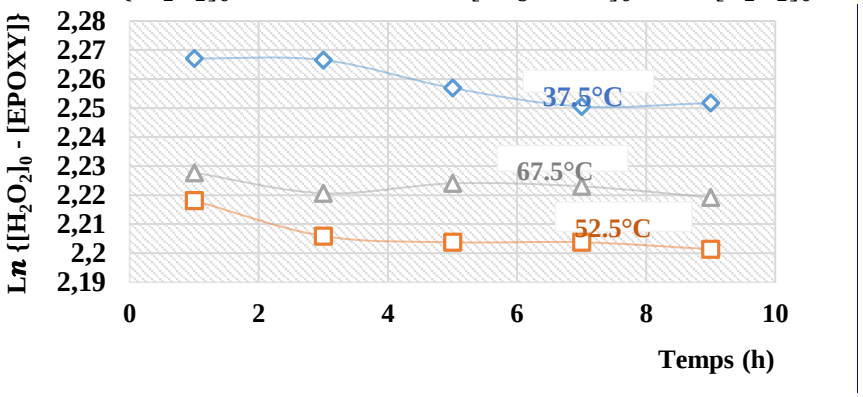


Figure 6 : Courbes Ln {[H_2O_2]-[EPOXY]} en fonction du temps (t) à 37.5 ; 52.5 et 67.5°C

Ces courbes de la Figure 6 devaient répondre à l'équation de la droite, mais avec l'ouverture substantielle du cycle époxy selon [10,25], il est normal d'obtenir ces natures de courbure. Cependant, [4,10] ont eu des concavités plus profondes en utilisant la même équation durant leur travaux. L'absence de catalyseurs tels que les acides pourrait justifie l'allure de ces courbes plus droite de ceux obtenues par ces auteurs. Par conséquent, ils développent des équations pouvant se dérouler quand le cycle époxy s'ouvre avec des produits susceptibles d'être formés en milieu acide. Cette conséquence serait à l'origine du comportement des courbes Ln {[H_2O_2]-[EPOXY]} en fonction du temps. On observe une diminution du pourcentage d'époxy à la température 67.5°C. Ce qui pourrait etre due à l'ouverture du cycle oxirane. Car selon [26], au-delà de 60°C, les cycles époxydes formés pourront réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupement hydroxyle et acétoxy.

$$k = Aexp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \rightarrow \quad Lnk = -\frac{E_a}{RT} + LnA \quad (6)$$

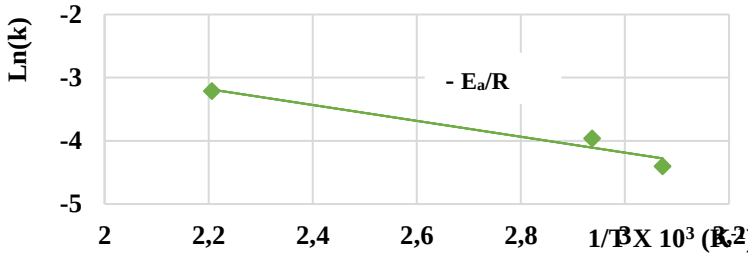


Figure 7 : Courbe Ln (k) en fonction de l'inverse de la température

Les courbes Ln {[H_2O_2]-[EPOXY]} en fonction du temps de la Figure 6 et Ln (k) en fonction de l'inverse de la température de la Figure 7 ont permis d'obtenir une constantes de réaction (k) de l'ordre de 10^{-2} L.mol^{-1}.s^{-1} et une énergie d'activation (E_a) de 2.498 kcal.mol^{-1} avec un coefficient de corrélation linéaire R^2 de 0.948. La valeur de cette énergie d'activation est voisine de 4.36kcal.mol^{-1} trouvée par [27] mais très inférieure à celles obtenues par [6,10] respectivement 11.7kcal.mol^{-1} et 14.5kcal.mol^{-1} en utilisant 2% du catalyseur H_2SO_4.

4.9. Etude Thermodynamique de l'époxydation de l'huile de neem

$$Ln\frac{k}{T} = -\frac{\Delta H}{RT} + Ln\frac{K_b}{h} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

On obtient une enthalpie d'activation (ΔH) de 2.592 kcal.mol^{-1} voisine de celui de [27] de 3.72kcal.mol^{-1}. Par contre on trouve une entropie (ΔS) de - 29.332kcal.mol^{-1}.K^{-1} très inférieure à -0.040kcal.mol^{-1}.K^{-1} [27] mais plus important de -31.94kcal.mol^{-1}.K^{-1} [5].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

Cette Equation (8) a permis de retrouver la valeur de l'enthalpie libre ΔG de 8.767kcal.mol^{-1}. Cette valeur est moins importante à celles obtenues par [27] avec ΔG = 16.44 kcal.mol^{-1}, [5] avec ΔG = 25.44 kcal.mol^{-1} et de [7] avec ΔG = 126kJ.mol^{-1}. Par contre elle est proche de celle obtenue par [10].

4.10. Dosage des éléments minéraux

On constate que cette huile de neem Sénégalaise est plus riche en calcium (Ca) avec une teneur élevée de 14.774ppm. Elle est moins riche en Cr (4.129ppm), en K (3.454ppm), en Cd (4.129ppm), en Fe (2.967ppm) et en Cu (1.648ppm) respectivement. Sa teneur est très faible en As (0.235ppm), Se (0.235ppm), Zn (0.235ppm), Pb (0.298ppm), Co (0.345ppm), Mn (0.439ppm), Mo (0.565ppm), Ni (0.612ppm) et V (0.769ppm). Les métaux lourds se présentent à l'état de trace dans cette huile car la valeur seuil recommandée par la norme est de 5g/cm^3.

4.11. Caractérisation de l'infrarouge de l'époxy

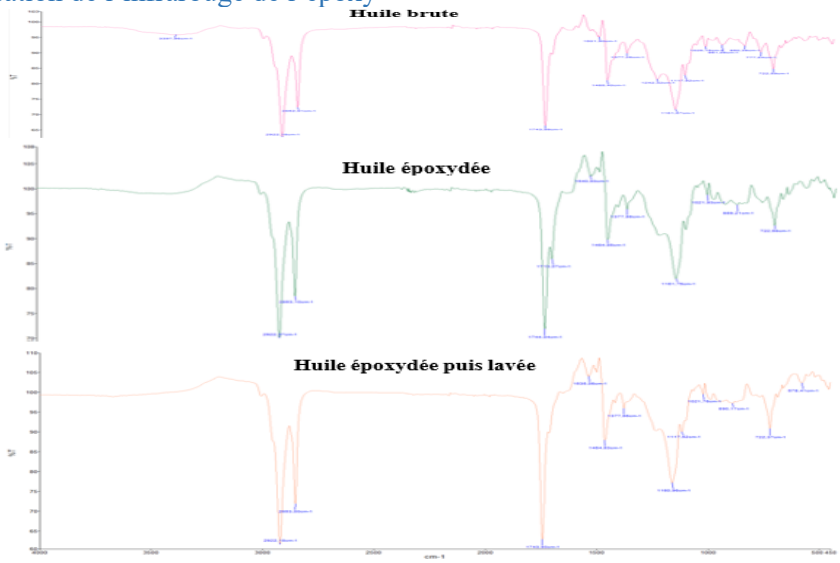


Figure III : Comparaison des spectres infrarouges de l'huile brute, de l'huile époxydée et de l'huile époxydée puis lavée.

On observe parmi les quinze pics présentent suite à l'analyse infrarouge de l'huile brute de neem, onze se sont retrouvés dans l'huile époxydée et douze dans l'huile époxydée puis lavée. Par conséquent, les bandes d'élongation qui sortent à 2922,87 et 2853,10 cm^{-1} caractérisent les liaisons simple et double de C=O. Cependant, l'époxydation et le lavage n'ont fait aucun effet sur cette liaison C=O qui se présente dans ces trois spectres. Par contre la disparition de la bande 1501,90 cm^{-1} caractérisant la liaison C=C de l'huile brute provoque l'apparition de nouvelles bandes 1540,93 et 1535,06 cm^{-1} respectivement avant et après le lavage de l'époxy caractérisant la liaison C-C. Ce changement a permis la formation d'une bande large vers 889 cm^{-1} de l'époxy. Ces résultats sont proches à ceux obtenus par [28] confirmant la production de l'époxy.

5. Conclusion

Ce travail vient de montrer une nouvelle fois la possibilité d'époxyder l'huile de neem du Sénégal issue du commerce sans employer de catalyseur. La caractérisation infrarouge a confirmé la présence de la bande caractéristique de fonction oxirane montrant la production d'époxy. Cette étude a suscité un intérêt majeur en contournant l'utilisation des catalyseurs pouvant augmenter le coût économique sur le

plan industriel. En plus la recherche de produits issus de la biomasse végétale respectueux de l'environnement à moindre coûte est devenue d'actualité. Par conséquent, nous avons obtenu un important rendement de 65% en époxy. Outre, cette huile contient d'éléments minéraux en particulier des métaux lourds à l'état de trace et riche en calcium. Cependant, la condition optimale d'époxydation indique une température de réaction modérée inférieure à 55°C et un temps de réaction de 5h. L'époxydation se justifie à plusieurs niveaux mais il serait intéressant d'orienter cette étude en l'absence de catalyseur dans d'autres matrices d'huiles pour espérer obtenir un rendement en époxy plus important.

Références

[1] H. Jijakli, G. Loiseau, M. N. Ducamp, A. Coudret, M. Degre, and D. De Nutrigenix, "Etude synergique du couplage du Système Lactoperoxydase avec d ' autres molécules naturelles actives ayant des propriétés antifongiques pour l ' amélioration de la conservation en frais des bananes Remerciements," 2009

[2] D. Diedhiou, "Fractionnement analytique de la graine de neem (Azadirachta indica A. Juss.) et de la graine de dattier du désert (Balanites aegyptiaca L.) - Valorisation des constituants de la graine de neem par bioraffinage," p. 291, 2017

[3] B. Sane, D. Badiane, M. Talla, and O. Faye, "Évaluation de l ' efficacité biologique d ' extrait de neem (Azadirachta indica Juss .) comme alternatif aux pyréthrinoïdes pour le contrôle des principaux ravageurs du cotonnier (Gossypium hirsutum L.) au Sénégal Evaluation of the biological efficienc," vol. 12, no. February, pp. 157–167, 2018

[4] S. Dinda, V. Ravisankar, and P. Puri, "Development of Bio-epoxide from Nahor (Mesua ferrea Linn) Oil," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 399–404, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.05.053

[5] F. E. Okieimen, O. I. Bakare, and C. O. Okieimen, "Studies on the epoxidation of rubber seed oil," vol. 15, pp. 139–144, 2002

[6] S. Dinda, A. V Patwardhan, V. V Goud, and N. C. Pradhan, "Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids," vol. 99, pp. 3737–3744, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.07.015

[7] "Epoxidation of Jatropha (Jatropha curcas) oil by peroxyacids," no. May 2009, pp. 346–354, 2010, doi: 10.1002/apj

[8] A. Performik, L. K. Hong, R. M. Yusop, N. Salih, and J. Salimon, "optimization of the in situ epoxidation of linoleic acid of Jatropha curcas oil with performic acid (Pengoptimuman Tindakbalas Pengepoksidaan in situ Asid Linoleik Minyak Jatropha curcas," vol. 19, no. 1, pp. 144–154, 2015

[9] M. Musik, E. Milchert, and K. Malarczyk-Matusiak, "Technological Parameters of Epoxidation of Sesame Oil with Performic Acid," *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 53–59, 2018, doi: 10.2478/pjct-2018-0038

[10] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, and N. C. Pradhan, "Studies on the epoxidation of mahua oil (Madhumica indica) by hydrogen peroxide," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 12, pp. 1365–1371, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.004

[11] V. V Goud, A. V Patwardhan, and N. C. Pradhan, "Kinetics of in situ Epoxidation of Natural Unsaturated Triglycerides Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin," pp. 3078–3085, 2007

[12] T. Submitted, "epoxidation of soybean oil over mesoporous moo 3 / ti-sba-15 and ti-sba-15 catalysts A Thesis Submitted to in Chemical Engineering," no. October, 2018

[13] D. D. Anggoro and A. C. Kumoro, "Waste Cooking Oil Utilisation as Bio-plasticiser through Epoxidation using Inorganic Acids as Homogeneous Catalysts," vol. 56, pp. 1861–1866, 2017, doi: 10.3303/CET1756311

[14] P. T. Wai and P. Jiang, "vegetable oils and the analysis methods of," pp. 38119–38136, 2019, doi: 10.1039/c9ra05943a

[15] E. Milchert, K. Malarczyk-matusiak, and M. Musik, "Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins : a review," pp. 128–133, 2016

[16] R. Turco, R. Tesser, R. Vitiello, V. Russo, S. Andini, and M. Di Serio, "Synthesis of biolubricant basestocks from epoxidized soybean oil," *Catalysts*, vol. 7, no. 10, 2017, doi: 10.3390/catal7100309

[17] I. R. Jack, "Comparative Studies of Oil-Modified Alkyd Resins Synthesized from Epoxidized and Crude Neem Oil," *Am. J. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 4, p. 120, 2016, doi: 10.11648/j.ajac.20160404.11

[18] U. Louis and P. D. E. Strasbourg, "Vincent gembus organique ; nouvelles voies d ' accès au tocophérol et," pp. 1–478, 2006

[19] A. M. Robinson, S. G. Harroun, J. Bergman, and C. L. Brosseau, "Portable electrochemical surface-enhanced raman spectroscopy system for routine spectroelectrochemical analysis," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 3, pp. 1760–1764, 2012, doi: 10.1021/ac2030078

[20] P. T. Palmer, "Energy-Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry: A long overdue addition to the chemistry curriculum," *J. Chem. Educ.*, vol. 88, no. 7, pp. 868–872, 2011, doi: 10.1021/ed200254v

[21] L. A. Malik, A. Bashir, A. Qureashi, and A. H. Pandith, "Detection and removal of heavy metal ions: a review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 1495–1521, 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00891-z

[22] T. Minh and H. Nguyen, "Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillissement hydrolytique Thi Minh Hanh Nguyen To cite this version : HAL Id : tel-00136381," 2007

[23] M. Auta, "Optimization of Tea Waste Activated Carbon Preparation Parameters for Removal of Cibacron Yellow Dye From Textile Waste Waters," *Int. J. Adv. Eng. Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 50–56, 2012

[24] A. P. Chavan and P. R. Gogate, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer," *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.021

[25] J. L. Zheng, "Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l'huile de coton," p. 128, 2016

[26] I. Balde, C. Kane, A. K. D. Dime, S. Balde, and K. Ndiaye, "Vegetable Oils Epoxidation Mechanisms," *World J. Anal. Chem. Vol. 7, 2022, Pages 1-6*, vol. 7, no. 1, pp. 1–6, Sep. 2022, doi: 10.12691/WJAC-7-1-1

[27] Maria Suzana Silva, Tereza Neuma de Castro Dantas, E. L. de B. N. Gicelia Rodrigues, Afonso Avelino Dantas Neto, and A. M. A. M. M. Maria, "Oil Epoxidation Approach for Passiflora Edulis Sims F . Flavicarpa Degener," *J. Latest Res. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 46–52, 2015

[28] Derawi D., Salimon J., Ahmed W.A., 2014, Preparation of epoxidised palm olein as renewable material by using peroxy acids, The Malaysian Journal of Analytical Science 18 (3), 584–591

Synthèses, caractérisation et structure cristalline aux rayons X de deux nouveaux co-cristaux impliquant des complexes du nickel et de l'antimoine

Gorgui Awa Seck[1], Babacar Diop[2], Mouhamadou Birame Diop[2], Mohamed Gaye[2], Libasse Diop[2], Pascal Retailleau[3], Allen G. Oliver[4]

[1]*Département de Chimie, University Gaston Berger, Saint Louis 32002, Senegal*
[2]*Département de Chimie , University Cheikh Anta Diop, Dakar 10700, Senegal*
[3]*Substances Naturelles, CNRS UPR 2301, Université Paris-Sud, Université, Paris-Saclay, 1 av. de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France*
[4]*Département de Chimie and Biochimie, University of Notre Dame, Nieuwland, Science Hall, Notre Dame, USA*
gorgui-awa.seck@ugb.edu.sn

Résumé :
Les co-cristaux sont des substances cristallines formés par l'association de deux ou plusieurs composés de façon non covalente. Ils ont été largement étudiés ces dernières années en raison de leur capacité à moduler les propriétés physiques et chimiques des composés qui les constituent. Cela en fait des candidats intéressants pour le développement de formulations pharmaceutiques, car ils peuvent permettre d'améliorer la stabilité, la solubilité de certains médicaments.
Dans cette dynamique nous avons entrepris dans le cadre de nos travaux, d'étudier les interactions entre les ligands 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol (H_2L) et $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$ avec respectivement $NiCl_2.6H_2O$ et SbF_3 afin d'obtenir de nouveaux co-cristaux .
Cela a permis la synthèse puis la caractérisation par études cristallographiques des co-cristaux $[Ni(HL)_2]_2.[Ni(H_2L)_2]_2.(Cl)_4.(H_2O)_5$ et $[(C_4H_7N_2)_3]$ $[Sb(C_2O_4)_3]$ obtenus par la méthode de cristallisation par évaporation lente :

- le co-cristal dinucléaire dérivé du ligand moléculaire organique, 2-((1Himidazol-2-yl)méthylèneamino)phénol , les unités dinucléaires étant connectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires (N—H··· Cl, N—H··· O et C—H···· Cl)
- le co-cristal 2-méthyl-1H-imidazol-3-ium trioxalatoantimonate (III),qui cristallise avec trois cations 2-méthyl-imidazolium et un trioxalatoantimonate dans l'unité structurale

Ces composés ouvrent ainsi de nouveaux axes de recherche en envisageant l'étude de leurs propriétés biologiques.
Mots Clés : co-crystal, complexes, nickel, Antimoine.

Syntheses, characterization, and x-ray crystal structure of two new co-crystals involving nickel and antimony complexes

Abstract:
Co-crystals are crystalline substances formed by the non-covalent association of two or more compounds. They have been widely studied in recent years due to their ability to modulate the physical and chemical properties of the compounds that make them up. This makes them interesting candidates for the development of pharmaceutical formulations, as they can improve the stability and solubility of certain drugs
In this context, as part of our work, we undertook to study the interactions between the ligands 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol (H_2L) and $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$ with $NiCl_2.6H_2O$ and SbF_3 respectively, in order to obtain new co-crystals. This allowed the synthesis and characterization by crystallographic studies of the co-crystals $[Ni(HL)_2]_2.[Ni(H_2L)_2]_2.(Cl)_4.(H_2O)_5$ and $[(C_4H_7N_2)_3]$ $[Sb(C_2O_4)_3]$ obtained by the slow evaporation crystallization method :

- The dinuclear co-crystal derived from the organic molecular ligand, 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol, with the dinuclear units being connected by intermolecular hydrogen bonds (N—H···Cl, N—H···O, and C—H···Cl).
- The co-crystal 2-methyl-1H-imidazol-3-ium trioxalatoantimonate (III) crystallizes with three 2-methyl-imidazolium cations and one trioxalatoantimonate in the structural unit.

These compounds thus open up new research avenues by considering the study of their biological properties.
Keywords: co-crystal, complexes, nickel, Antimony.

1. Introduction

La co-cristallisation est un domaine particulier de la cristallisation permettant de lier deux solides différents dans un même réseau cristallin, sans créer ni casser de liaisons covalentes.. En effet, la co-cristallisation offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles utilisées pour optimiser les propriétés physiques des cristaux.

Les co-cristaux peuvent présenter des propriétés différentes de celles des molécules individuelles, telles que des changements de solubilité, de stabilité thermique et de stabilité au stockage. Cela en fait des candidats intéressants pour le développement de formulations pharmaceutiques, car ils peuvent permettre d'améliorer la stabilité, la solubilité de certains médicaments. La synthèse de nouveaux co-cristaux suscite beaucoup d'intérêt. [1].

Dans cette dynamique, Un grand nombre de ligands chélateurs organiques ont été préparés et utilisés pour synthétiser des complexes métalliques de métaux de transition.il s'agit entre autres :

- Des bases Schiff qui constituent une classe importante de ligands omniprésents en chimie de coordination en raison des nombreuses possibilités de coordination qu'elles offrent. Plusieurs études ont rapporté des bases de Schiff bi-, tri-, tétra-, penta- et hexadentées [2]. Ces bases de Schiff ont généralement des sites donneurs de type O, N, S et forment des chélates stables avec diverses configurations. La présence d'azote, d'oxygène et de soufre dans ces complexes influence fortement les propriétés physiques, chimiques ou biologiques des complexes de métaux de transition formés.
- Les sels d'ammonium quaternaire qui sont utilisés par d'innombrables groupes de recherche dans la co-cristallisation et l'ingénierie des cristaux. Ils jouent un rôle central, en raison de la diversité intéressante des structures supramoléculaires qu'ils présentent. Les complexes d'oxalate ayant des propriétés intéressantes telles que la fluorescence, la conductivité des protons, le liquide de spin magnétique et quantique sont connus.

Leur application catalytique et leur activité fongicide ont été rapportés ; ils sont également utilisés dans la préparation d'une matrice de transistors à couche mince

Dans cette dynamique nous avons entrepris dans le cadre de nos travaux, d'étudier les interactions entre les ligands 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol (H_2L) qui possède des sites donneurs N, O capables d'encapsuler l'ion métallique et l'oxalate de bis(2-méthylimimidazolium. $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$ avec respectivement $NiCl_2.6H_2O$ et SbF_3 afin d'obtenir de nouveaux co-cristaux dans le but d'étudier leur propriétés biologiques

Ainsi, sont rapportées ici les synthèses et les caractérisations de la structure cristalline aux rayons X de deux nouveaux co-cristaux $[Ni(HL)_2]_2.[Ni(H_2L)_2]_2.(Cl)_4.(H_2O)_5$ et $[(C_4H_7N_2)_3]$ $[Sb(C_2O_4)_3]$ obtenus par la méthode de cristallisation par évaporation lente

2. Matériel et méthodes

2.1. Synthèse du ligand H_2L et du complexe $\{[Ni\ (HL)_2]_2\ [Ni(H_2L)_2]_2\ (Cl)_4(\ H_2O)_5\}$

Le 2-aminophénol, le 1H-imidazole-4-carboxylaldéhyde, le sel de chlorure de nickel étaient des produits commerciaux (d'Aldrich) et ont été utilisés sans autre purification. Les solvants étaient de qualité réactif et ont été purifiés par les méthodes habituelles. Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un instrument VxRio EL.

- Synthèse du ligand 2-((1H-imidazol-2-yl)méthylèneamino)phénol H_2L

Dans une fiole de 250 mL contenant 30 mL de méthanol, 1,028 g (9,42 mmol) de 2-aminophénol et 0,9052 g (9,42 mmol) de 1H-imidazole-4-carboxaldéhyde ont été introduits. Deux gouttes d'acide acétique glaciaire ont été ajoutées au mélange qui a été refluxé pendant deux heures. Après refroidissement dans un bain d'eau glacée, la solution jaune donne un précipité. Le composé jaune solide récupéré par filtration a été lavé avec 2 x 10 ml de méthanol froid, puis avec 20 ml d'éther diéthylique avant d'être séché dans un dessiccateur pour donner 1,145 g de composé jaune (61,17 %). m.p. 216 °C. Anal. Calc pour $C_{10}H_9N_3O$: C, 64.13, H, 4.81, N, 22.42. Trouvé : C, 64,16, H, 4,85, N, 22,45.

- Synthèse du complexe $\{[Ni\ (HL)_2]_2\ [Ni(H_2L)_2]_2\ (Cl)_4(\ H_2O)_5\}$

Pour une solution éthanolique (10 mL) du ligand H2L 0,187 g (1 mmol) une solution du sel $NiCl_2.6H_2O$ 0.2377 g (1 mmol) dans le méthanol (10 mL) a été ajouté. La solution a été agitée sous reflux pendant deux heures. La solution rougeâtre obtenue a été filtrée et laissée à l'évaporation lente. Après trois jours, des cristaux bruns adaptés à l'analyse aux rayons X ont été collectés. Anal. Calc pour $C_{80}H_{78}N_{24}O_{13}Cl_4Ni_4$: C, 49.05, H, 4.04, N, 17.11, Cl, 7.21. Trouvé : C, 49.02, H, 4.01, N, 17,15, Cl, 7.23. Les données de diffraction ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku XtaLAB PRO avec rayonnement Mo Kα monochromaté au graphite (λ = 0,71073 Å).

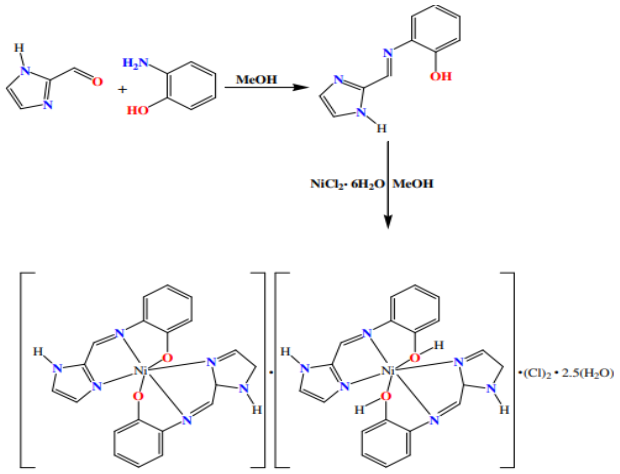


Schéma 1 : Procédure de synthèse du ligand et du complexe

2.2. Synthèse du complexe $[(C_4H_7N_2)_3]$ $[Sb(C_2O_4)_3]$

Des cristaux oxalate de bis(2-méthylimidazolium) $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$ (L1) ont été obtenus en faisant réagir 15 mL de solutions aqueuses de 2-méthylimidazole, $C_4H_6N_2$ et 4 mmol (328,4 mg) d'acide oxalique dihydraté .Lorsque des solutions aqueuses équimolaire de $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$ (L1) [1 mmol (25,2 mg), 15 mL] et SbF_3 [1 mmol (178,7 mg), 10 mL] sont mélangées, une solution claire est obtenue puis agitée pendant 2h à température ambiante en atmosphère libre. Des cristaux incolores en forme de bloc du composé tris(2-méthylimidazolium) trioxalatoantimonate (III) (1) adapté à une analyse cristallographique à rayons X monocristallin ont été obtenus après quelques semaines d'évaporation lente du solvant à température ambiante (300 K).

Les données cristallographiques aux rayons X des sels ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Kappa X8-APEX-II fonctionnant à T=120 (2) K. Toutes les données ont été mesurées à l'aide de balayages φ et ω de 0,5° à l'aide du rayonnement MoKα (λ=0,71073 Å) à l'aide d'une stratégie de collecte pour obtenir un hémisphère de données uniques déterminées par Apex3 [3]. Les paramètres de la cellule ont été récupérés et affinés à l'aide du logiciel SAINT . Les équations proposées des réactions conduisant à l'isolement du ligand et du complexe sont représentés par le schéma 2.

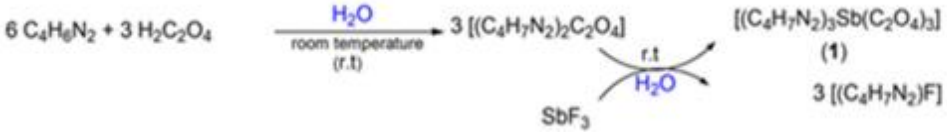


Schéma 2 : Réactions proposées de la synthèse du ligand et du complexe

3. Résultats et discussion

3.1. Structure cristalline du complexe $\{[Ni(HL)_2]_2.[Ni(H_2L)_2]_2.(Cl)_4.(H_2O)_5\}$

Des monocristaux appropriés pour la diffraction des rayons X du complexe nickel(II) ont été obtenus par évaporation lente du solvant à température ambiante. Les données cristallines, les paramètres de collecte et de raffinement sont énumérés dans le tableau I . Une vue ORTEP de la structure est illustrée à la figure 1.

La structure cristalline du complexe se compose d'une unité mononucléaire neutre $[Ni(HL)_2]$, d'une unité mononucléaire cationique $[Ni(H_2L)_2]^{2+}$, de deux molécules d'eau et d'une demi- Molécule d'eau libre qui se trouve sur un axe de rotation double et de deux anions de chlorure qui agissent Dans l'unité neutre $[Ni(HL)_2]$, deux ligands de base de Schiff tridentés dans lesquels les groupes phénoliques sont déprotonés sont liés à l'ion nickel(II) de manière tridentée, ce qui entraîne une configuration mer. Le cation Ni(II) est à six coordonnées et est entouré de deux atomes d'azote azométhine (N(1) et N(1i), deux atomes d'azote à partir d'anneaux d'imidazole (N(2) et N(2i)) et de deux atomes d'oxygène phénolés (O(1) et O(1i)) de deux molécules de ligand portant une sphère de coordination NiN4O2. Les angles transoïdes autour de Ni(II) sont dans la plage 158.97(8)-178.61(12)°, tandis que les angles cissoïdes sont dans la gamme 79.26(8)-101.23(9)°. La géométrie autour du cation Ni(II) est mieux décrite comme octaédrique déformée. Les plus grands écarts par rapport à la géométrie octaédrique proviennent des

contraintes géométriques de ce ligand chélatant, comme le montrent les valeurs des angles transoïdes et cissoïde. Les distances de liaison Ni-N sont assez proches dans la plage 2.030(2)- 2.106(2) Å). La valeur de la distance de liaison Ni-O est de 2,0962(18) Å.
L'unité neutre et l'unité cationique sont reliées par des liaisons hydrogène impliquant l'atome d'hydrogène phénolique et l'atome d'oxygène phénolate [O1_1-H···O1_2], formant une unité dinucléaire. Des liaisons hydrogène intramoléculaires sont observées entre un atome d'oxygène de molécule d'eau libre qui agit comme donneur et un cation de chlorure libre qui est l'accepteur : OW2-HW2···Cl1. Ainsi, chaque unité dinucléaire est reliée à une autre unité dinucléaire par des interactions de liaison hydrogène (N-H···Cl et N-H···O), conduisant à la formation d'une structure de chaîne supramoléculaire le long de l'axe c. [4]

Tableau I : Données cristallines, paramètres de collecte et de raffinement du complexe **{[Ni(HL)$_2$]$_2$.[Ni(H$_2$L)$_2$]$_2$.(Cl)$_4$.(H$_2$O)$_5$}**

formule	{[Ni(HL)$_2$]$_2$.[Ni(H$_2$L)$_2$]$_2$.(Cl)$_4$.(H$_2$O)$_5$}
Poids molaire	1960.30
T (K)	293
λ (Å)	0.71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Fddd
a (Å)	13.9269 (4)
b (Å)	25.5295 (16)
c (Å)	43.1739 (15)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å3)	17755.5 (2)
Z	8
Dcalc (Mg/m3)	1.467
Coefficient d'absorption	1.03
F(000)	8080
Taille du crystal(mm)	0.2 × 0.1 × 0.1
θ range for data collection (°)	2.149−25.349
R indices (all)	R1 = 0.049, wR2 = 0.1286
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.043, wR2 = 0.1243
Observed [I> 2σ(I)] reflections	3482
Δρmax, Δρmin (e Å −3)	0.47, -0.42

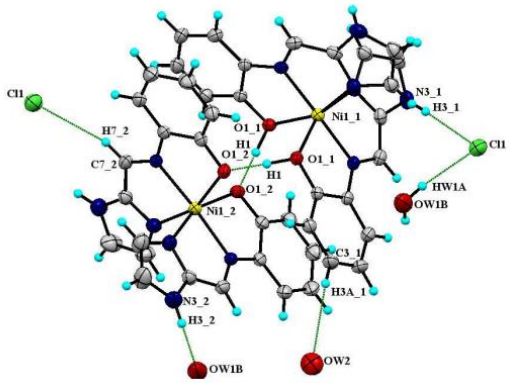


Figure : 1 : Structure cristalline du co-cristal

3.2.Structure cristalline et moléculaire de $[(C_4H_7N_2)_3][Sb(C_2O_4)_3]$.

Le complexe le 2-méthyl-1H-imidazol-3-ium trioxalatoantimonate (III), cristallise sous forme de cristaux incolores ressemblant à des blocs. Il y a trois cations 2-méthyl-imidazolium et un trioxalatoantimonate dans la cellule unitaire du groupe spatial primitif, centrosymétrique et monoclinique P21/c . Le centre Sb, dans l'ion [Sb(O2CCO2)3]3-anion, adopte une géométrie pyramidale pentagonale déformée. Quatre atomes d'oxygène dans deux des trois fractions d'oxalate coordonnent le centre Sb dans le plan basal de la pyramide pentagonale tandis que l'oxalate restant occupe le site basal restant et la position apicale. Cela laisse un trou de coordination apparemment grand et vide d'un côté de la sphère de coordination asymétrique. L'inspection des contacts étroits au centre Sb sur ce côté ouvert ne révèle aucune interaction plus courte que 3,6 Å, de sorte que le Sb ne forme pas une paire dimère, ou toute autre configuration, par le biais de contacts oxygène et est une espèce d'anion discrète. Le cation 2-méthyl-imidazolium N5/N6 s'est avéré être désordonné par une rotation d'environ 180° perpendiculaire au plan de l'anneau. [5]

Le cadre est composé de feuilles de cations d'imidazolium impliqués dans les liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène oxalate dans le plan basal de l'anion $[Sb(O_2CCO_2)_3]^{3-}$.

Tableau II : Données cristallines, paramètres de collecte et de raffinement du complexe $[(C_4H_7N_2)_3][Sb(C_2O_4)_3]$

formule	$C_{18}H_{21}N_6O_{12}Sb$
Poids molaire	635.16
T (K)	120 (2)
λ (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P21/c
a (Å)	13.3944 (6)
b (Å)	11.3554 (5)
c (Å)	16.3314 (7)
α (°)	90
β (°)	107.206 (1)
γ (°)	90
V (Å3)	2372.82 (18)
Z	4
ρcalc (g/cm3)	1.778
Coefficient d'absorption	1.03
F(000)	1272
Taille du crystal(mm)	0.24 × 0.12 × 0.08
θ range for data collection (°)	2.22–28.25°
R indices (all)	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0659
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0683
Δρmax, Δρmin (e Å −3)	1.598/−0.558

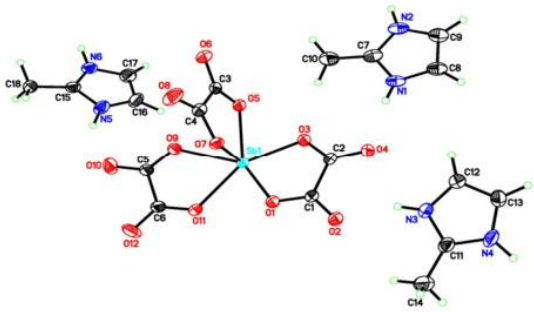


Figure 2 : Vue ORTEP de la Structure cristalline du co-cristal $[(C_4H_7N_2)_3][Sb(C_2O_4)_3]$

4. Conclusion

Les travaux rapportés concernent la synthèse et l'étude structurelle de deux co-cristaux dinucléaire et mononucleaire dérivés respectivement des ligands moléculaires organiques, le 2-((1H-imidazol-2-yl)methyleneamino)phenol (H_2L) et l'oxalate de bis(2-méthylimimidazolium $(C_4H_7N_2)_2C_2O_4$.

La structure cristalline du complexe$[Ni(HL)_2]_2.[Ni(H_2L)_2]_2.(Cl)_4.(H_2O)_5$ se compose d'une unité mononucléaire neutre $[Ni(HL)_2]$, d'une unité mononucléaire cationique $[Ni(H_2L)_2]^{2+}$

Les unités mononucléaires interagissent entre elles par le biais de liaisons hydrogène O(phénol)-H···O(phénolate) donnant lieu à une unité dinucléaire. L'unité dinucléaire est reliée par des liaisons hydrogène intermoléculaires (N-H···Cl, N-H··O et C-H···Cl) conduisant en un réseau supramoléculaire.

Le complexe 2-méthyl-1H-imidazol-3-ium trioxalatoantimonate (III), cristallise avec trois cations 2-méthyl-imidazolium et un trioxalatoantimonate. Le centre Sb étant dans le plan basal d'une pyramide pentagonale. L'emballage global est un réseau tridimensionnel avec des cations d'imidazolium impliqués dans les liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène oxalate dans le plan basal de l'anion $[Sb(O_2CCO_2)_3]^{3-}$.

Ces nouveaux co-cristaux ouvrent ainsi de nouveaux axes de recherche si l'on envisage l'étude de leurs propriétés biologiques

5. Bibliographie :

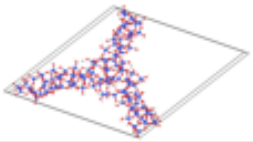
[1] Aakeröy, C. B. et Salmon, D. J. (2005). Building co-crystals with molecular sense and supramolecular sensibility. CrystEngComm, 7(7), 439-448

[2] Aggoun, D., Fernández-García, M., López, D., Bouzerafa, B., Ouennoughi, Y., Setifi, F.,& Ourari, A. (2020). New nickel (II) and copper (II) bidentate Schiff base complexes,derived from dihalogenated salicylaldehyde and alkylamine: Synthesis, spectroscopic,thermogravimetry, crystallographic determination and electrochemical studies.Polyhedron, 187, 114640. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114640

[3] Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta CrystallographicaSection A, 71 (1), 3-8. doi: 10.1107/S2053273314026370

[4] Das, A., Rajeev, A., Bhunia, S., Arunkumar, M., Chari, N., & Sankaralingam, M. (2021).Synthesis, characterization and antimicrobial activity of nickel(II) complexes of tridentateN3 ligands. Inorganica Chimica Acta, 526, 120515.https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120515

[5] Coudreau-Ducourant, D., Ducourant, B., Fourcarde, R., Macherpa, G. (1981). New complex of antimony oxide fluoride and oxalate: Crystal structure of (NH4)4H2(C2O4)3(SbOF)2.2H2O. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie., 476, 229-236. doi: 10.1002/zaac.19814760527



The Adsorption of aspirin, carbamazepin, diazepam, diclofenac and paracetamol on Amorphous Silica, a DFT-D Study

Mireille Amandjigbeto[1,2], Ionut Tranca[1], Guy S. Atohoun[2], Gaston Kpotin[2*], Frederik Tielens[1*]
1- Quantum Chemistry Group – Materials Modelling (ALGC), Vrije Universiteit Brussel (BELGIUM).
2- Theoretical Chimistry and Molecular Spectroscopy Laboratory (LACTHESMO), University of Abomey-Calavi (BENIN).

Introduction

Silica is one of mesoporous materials showed interesting results as was shown in the past using DFT modelling techniques in more fields as the catalysis, the adsorption [1,2]. It is showing up good by its characteristics, high specific surface area with silanols, as well as a large pore volume, high porosity[21]. In the work presented here, using exchange-correlation functionals of DFT-D we studied the interactions between the amorphous silica and bioorganic molecules for goal to depollute wastewaters contain these.

Methodology

Geometries were fully optimized and characterized at 0K by exchange-correlation functionals of DFT (PBE, PW91.) following the generalized gradient approximation (GGA) and with the VASP code. We have calculated:

*Adsorption and dispersion energies following relationship:

$$\Delta E(ads, DFT) = E_{opt(Sil-X)} - E_{opt(Sil)} - E_{opt(X)} \quad \text{and}$$

$$\Delta E(disp, DFT) = E_{disp(Sil-X)} - E_{disp(Sil)} - E_{disp(X)}$$

with Eopt(Sil) optimization energy of silica surface, Eopt(X) optimization energy of the adsorbed molecule, Eopt(Sil-X) optimization energy of silica with the adsorbed molecule and ΔE(ads,DFT) adsorption energy of system.

*Percentages of dispersion forces are calculated as follows [24]: **%=(ΔE(disp,DFT) /ΔE(ads,DFT))*100**

*Dimerization energies of bioorganic molecules was calculated by [3]:

$$\Delta E(int, DFT) = E_D - E_{X1} - E_{X2}$$

, with ED the optimization energy of dimer, E_X the optimization energy of bioorganic molecules and ΔE(int,DFT) dimerization energy of dimer systems.

*Elongation(a) en (Å) of bonds of adsorbed molecules after adsorption is defined by: **a=lap-lav**, with lav the bond before adsorption and lap the bond after adsorption.

Results and discussion

1.Adsorption geometries

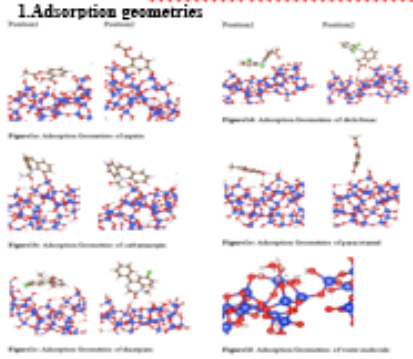


Figure1: Adsorption geometric

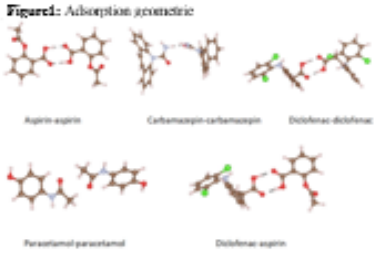


Figure2: Dimer geometries

2.Adsorption energies and percentage of dispersion forces

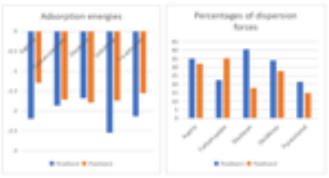


Figure3: Histogram showing the adsorption energies and the percentages of dispersion forces

3.Effect of water and bioorganic dimers on the adsorption of bioorganic molecules

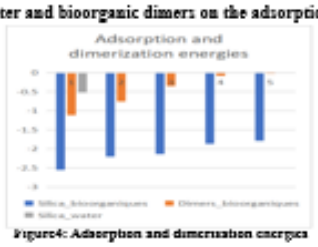
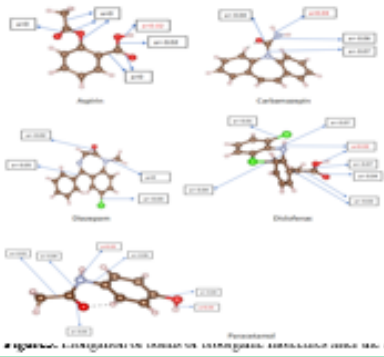


Figure4: Adsorption and dimerization energies

4.Evaluation of the formation of secondary products during the adsorption process of the five bioorganic molecules



Conclusions

The theoretical study of the adsorption of five bioorganic molecules carried out in this work, allowed us:

- **to elucidate the interaction mechanism and the contribution of dispersion forces;**
- **to evaluate the effect of water and bioorganic dimers, as well as the possibility of formation of secondary products during the adsorption process.**

Considering the most stable geometries with the different calculated parameters, it appears that amorphous silica could be used as an adsorbent material for the depollution of hospital effluents containing mainly diclofenac, aspirin, diazepam, without risk and paracetamol, carbamazepin with a low risk that will have to be evaluated.

Acknowledgements

- **This work is performed by the financial aid of Global Minds,**
- **The resources and services used in this work were provided by the VSC (Flemish Supercomputer Center), funded by the Research Foundation - Flanders (FWO) and the Flemish Government.**

GT 5 (Re3EMOA): Reseau Eau, Energies, Environnement et Mines Ouest-Africain

Exploitation minière artisanale et transformation chimique du mercure

Coulibaly Mariame

Ecole Normale Supérieure d'Abidjan, 08 BP 10 Abidjan
mamecoul2002@yahoo.fr
Eau, Energies Environnement et Mines ouest-africains

Résumé

L'exploitation minière est une activité économique d'une importance capitale à l'échelle mondiale, jouant un rôle essentiel dans l'économie de certains pays. Parmi les formes d'extraction minière, l'extraction à petite échelle, en particulier celle de l'or, est pratiquée par une population dépassant les 40 millions de mineurs. Cependant, cette activité est associée à une contamination majeure par le mercure, représentant la principale source d'émissions intentionnelles de mercure à l'échelle mondiale, en particulier dans la plupart des pays d'Afrique de l'Ouest. Contrairement à de nombreux autres métaux lourds, le mercure participe à une diversité de processus biogéochimiques qui définissent un cycle complexe, caractérisé par des échanges entre les différents compartiments de l'écosphère tels que l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Cette conférence vise à présenter les résultats d'une recherche s'étalant sur plus de dix années, portant sur la biogéochimie du mercure. Plusieurs aspects seront abordés, notamment le rôle fondamental de la chimie dans le contrôle et la compréhension de la pollution au mercure. Cela comprendra l'étude des concentrations de mercure et de méthylmercure dans diverses matrices des régions aurifères de la Côte d'Ivoire, ainsi que l'investigation de la spéciation du mercure, le développement de méthodes analytiques et l'exploration de la réactivité du mercure dans l'environnement.

Mots clés : exploitation minière, extraction à petite échelle d'or, réactivité du mercure, pollution environnementale, cycle du mercure

Abstract

Mining is an economically significant activity on a global scale, playing a crucial role in the economy of certain countries. Among the various forms of mining, small-scale mining, particularly gold mining, is practiced by a population exceeding 40 million miners . However, this activity is associated with major mercury contamination, representing the primary source of intentional mercury emissions worldwide, especially in most West African countries. Unlike many other heavy metals, mercury is involved in a variety of biogeochemical processes that define a complex cycle characterized by exchanges between different compartments of the ecosystem, such as the atmosphere, hydrosphere, and biosphere. This conference aims to present the results of research spanning over ten years, focusing on the biogeochemistry of mercury . Several aspects will be addressed, including the fundamental role of chemistry in the control and understanding of mercury pollution. This will involve studying mercury and methylmercury concentrations in various matrices of the gold-bearing regions of Côte d'Ivoire, as well as investigating mercury speciation, the development of analytical methods, and exploring the reactivity of mercury in the environment.

Keywords : mining, small-scale gold mining, reactivity of mercury, environmental pollution, mercury cycle

1.Introduction

L'exploitation minière se présente comme une activité économique d'envergure à l'échelle mondiale, jouant un rôle fondamental au sein des économies de certaines nations. Parmi les diverses stratégies d'extraction minière, l'extraction à petite échelle, principalement dans le domaine aurifère, mobilise une main-d'œuvre dépassant les 40 millions de travailleurs miniers [1]. Néanmoins, cette pratique est étroitement liée à une contamination substantielle par le mercure, émergeant comme la principale source mondiale d'émissions délibérées de mercure, en particulier au sein de la majorité des pays de l'Afrique de l'Ouest [2]. À la différence de plusieurs autres métaux lourds, le mercure participe à une multitude de processus biogéochimiques qui conduit à un cycle complexe, caractérisé par des interactions entre les divers compartiments de l'écosphère tels que l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère.

Longtemps utilisé en médecine, le mercure est aujourd'hui reconnu comme un métal extrêmement toxique qui s'accumule le long des chaînes alimentaires aquatiques [3] et constitue ainsi un véritable

problème de santé publique. Son statut de polluant mondial est solidifié par sa capacité à se transporter sur de longues distances sous forme de mercure élémentaire (Hg0) au sein de l'atmosphère. Cette caractéristique confère une importance primordiale à la gestion du mercure, actuellement au cœur des préoccupations de la communauté internationale, comme en témoigne l'adoption de la Convention de Minamata. Cette convention représente un accord environnemental international dédié spécifiquement à la problématique du mercure.

Les émissions de mercure au niveau des sites d'orpaillage sont principalement sous forme gazeuse, ce qui peut entraîner un transport sur de très grandes distances. Cependant, les processus d'oxydoréduction peuvent conduire à une oxydation du mercure élémentaire en mercure divalent ionique. Ce dernier a la particularité de réagir rapidement et de se déposer dans l'environnement avant d'être incorporé dans la chaîne alimentaire sous forme de monométhylmercure (CH_3Hg), un polluant neurotoxique qui se biomagnifie dans les chaînes alimentaires aquatiques.

Afin de mieux appréhender ce processus, une analyse approfondie du devenir du Hg(II) consécutif au dépôt atmosphérique a été entreprise. Les travaux de recherche antérieurs mettent en lumière que la réactivité du mercure divalent est assujettie à divers facteurs. Parmi ceux-ci figurent la qualité et la quantité de carbone organique dissous (COD), la composition de la matière organique, ainsi que la présence de minéraux renfermant du fer, tels que l'oxyde ferrique hydraté, la sidérite et les argiles [4-7]. L'interaction complexe entre le mercure et ces éléments revêt une importance capitale dans la spéciation du mercure, avec des implications directes sur sa biodisponibilité au sein du système étudié.

2. Evaluation de l'impact du mercure sur l'environnement et les poissons en Côte d'Ivoire

Comme indiqué plus haut, l'exploitation minière artisanale et à petite échelle de l'or (EMAPE) est une source importante d'émission de mercure (Hg) dans l'atmosphère à l'échelle mondiale, et dans la plupart des pays d'Afrique de l'Ouest, où la production d'or a considérablement augmenté au cours de la dernière décennie grâce à la fois aux activités commerciales et à l'EMAPE. Dans le cas de la Côte d'ivoire, l'inventaire des émissions les plus récentes de l'ONU Environnement (UNEP) en 2017 suggère que la principale source de Hg dans l'atmosphère de ce pays est l'exploitation minière de l'or commerciale et artisanale (représentant 56 % de l'émission totale de 2084 kg par an), le reste provenant principalement de l'incinération des déchets, de la production de ciment et de la combustion de biomasse domestique [8].

Nous avons examiné les concentrations de Hg et de méthylmercure (MeHg) dans l'eau, les sédiments et les poissons dans quatre régions associées aux activités minières aurifères en Côte d'Ivoire, afin d'évaluer l'exposition potentielle des communautés locales au MeHg par la consommation de poissons. De façon générale, les impacts de l'exploitation minière se sont reflétés dans la qualité de l'eau, les niveaux de mercure dans les poissons et dans les sédiments.

Les concentrations de Hg total dissous et de MeHg dans l'eau et les sédiments étaient élevées à certains endroits échantillonnés et indiquaient une contamination locale. Plusieurs endroits avaient des concentrations de Hg total dans les sédiments dépassant 100 ng g^{-1} et des pourcentages de MeHg dans les sédiments allant de 0,03 à 4,4%. Les concentrations de mercure dans les poissons dépassaient 0,3 µg/g de poids humide, en particulier pour les carnivores et les poissons capturés dans la région ouest du pays. Les facteurs de bioaccumulation, par rapport au MeHg dissous, étaient plus élevés pour les carnivores que pour les omnivores et variaient selon la région, ce qui suggérait que d'autres facteurs, en plus de la concentration de MeHg seule, influençaient l'absorption et le transfert trophique [9].

Il s'avère que les niveaux de mercure présents dans les poissons ont dépassé les critères d'orientation fixés par l'EPA des États-Unis, et ce, même à des niveaux de consommation moyens. Pour les personnes qui consomment du poisson de manière plus régulière, la situation est encore plus préoccupante. En analysant l'ensemble des résultats, nous avons pu établir de manière convaincante que les activités d'EMAPE en Côte d'Ivoire entraînent une exposition élevée au mercure. En conséquence, il est probable que la santé des populations locales dans les régions où cette activité se déroule soit impactée [9].

3. Réduction du mercure divalent

Le devenir du Hg(II) dans les eaux douces et marines, après le dépôt atmosphérique, dépend de plusieurs facteurs. La biodisponibilité du mercure et la production du méthyl mercure est liée aux transformations chimiques et la présence du mercure divalent disponible pour la méthylation. Nous nous sommes donc intéressés à la transformation chimique du mercure notamment à la réduction du mercure (II).

Il est largement reconnu que la photo-réduction constitue le principal processus de réduction du mercure. Cependant, la réduction du mercure par la matière organique dissoute (MOD) suscite un intérêt substantiel, mais sa compréhension est influencée par une multitude de facteurs complexes. Afin d'approfondir notre appréhension des interactions entre le mercure et la DOM, notre étude s'est spécifiquement focalisée sur la réduction du mercure par le carbone organique dissous, en mettant l'accent sur les substances humiques qui représentent une fraction importante du DOC (carbone organique dissous). Dans le cadre de nos investigations, nous avons employé diverses substances humiques, tous provenant de l'International Humic Substance Society (IHSS ; MN, USA). Notre objectif résidait dans l'approfondissement des mécanismes précis sous-tendant ces réactions entre le mercure et les substances humiques.

Cette étude démontre que dans les conditions abiotiques et sombres d'un système aquatique, les substances humiques sont capables non seulement de convertir le Hg(II) en Hg^0, mais également de se lier à l'ion Hg(II). Le degré de réduction du Hg(II) est significativement influencé par le rapport entre les groupes –COOH/−OH et la teneur en soufre dans les substances humiques (HS), révélant une forte compétition entre la complexation et la réduction du Hg(II). Cette étude suggère que la réduction du Hg(II) abiotique et sombre dépend du pH et de la salinité du milieu aqueux. À un pH plus bas (∼4,0), une plus grande réduction du Hg(II) par les substances humiques a lieu. L'augmentation de la réaction de complexation de l'ion Hg(II) avec l'augmentation de la teneur totale en soufre des substances humiques dans la phase dissoute diminue la réduction du Hg(II) dans des conditions abiotiques et sombres. Cependant, l'augmentation du rapport des groupes phénoliques et carboxyliques –COOH/−OH dans les substances humiques dans le milieu aqueux à différents pH et salinité peut modifier le processus de réduction du Hg(II) dans le système aquatique [10].

La matière organique démontre (MOD) ainsi son rôle de réducteur en contribuant à la transformation des ions mercure en mercure élémentaire. Ces processus de réduction s'avèrent significatifs dans les milieux dépourvus d'oxygène, et ils exercent un impact conséquent sur le cycle du mercure, de même que le font les minéraux associés aux ions fer, notamment les oxydes de fer et les carbonates. L'attraction du Hg(II) envers les surfaces minérales, en particulier les minéraux comprenant des sulfures, est largement documentée. Dans les environnements dépourvus d'oxygène, la compétition entre les phases de sulfure inorganique et la matière organique joue probablement un rôle prédominant dans la régulation de la biodisponibilité du mercure (Hg), car ces deux éléments complexent fortement le mercure et exercent probablement une influence sur des réactions cruciales telles que la réduction du Hg(II). Par conséquent, notre étude s'est concentrée sur l'examen de la réduction abiotique du mercure en présence de sulfure de fer.

L’ étude démontre que le Hg(II) peut être réduit en Hg(0) en présence de FeS(s), mais la réduction est lente par rapport à celle observée avec l'oxyde ferrique hydraté, le Fe(II) dissous et en présence de MOD. Les données présentées ici montrent clairement que, en présence de surfaces de sulfure, le Hg(II) est moins disponible pour la réduction. Nos résultats ont également montré qu'il n'y avait pas de production de Hg(0) en présence de CdS(s) contrairement à FeS(s), suggérant que la présence d'une surface de sulfure n'est pas suffisante pour que cette réaction se produise . La concentration de sulfure en solution joue également un rôle dans le contrôle de l'ampleur de la réaction. Ni FeS(s) ni CdS(s) n'ont favorisé la réduction du Hg(II) par rapport au MOD ou au Fe(II). Sur la base de calculs thermodynamiques, nous suggérons que le S^{-II} était le donneur d'électrons probable pour la réduction du Hg(II) précipité en présence de FeS(s), et sa concentration plus élevée dans les solutions de FeS(s) par rapport aux solutions de CdS(s) explique les différences dans la formation de Hg(0). En extrapolant ces résultats aux conditions environnementales, nous suggérons que la réduction chimique du Hg(II) est complexe dans les environnements anoxiques, tels que les sédiments, avec de nombreuses voies de réaction potentielles.

Cette réaction est influencée par le fer, les minéraux, le sulfure, la MOD et les interactions entre les différents composés et phases solides [11].

4. Analyse électrochimique de traces de mercures

Nous avons aussi pensé à l'analyse in situ de traces de mercure. Pour cela nous avons développé des capteurs par le biais d'électrodes chimiquement modifiées (CMEs) pour la détermination des ions métalliques de façon général mais aussi du mercure. Des réactions de complexation ou d'échange d'ions avec des réactifs organiques ou inorganiques, par la modification des électrodes à pâtes de carbone, nous ont permis la détermination du mercure par la voltamétrie à redissoulution ou encore par ampérometrie.

Nous avons pu montrer au cours de ces études que l'électrode à pâte de carbone modifiée avec des polymères conducteurs, par des colorants ou encore de l'argile pouvaient être utilisée pour la détermination du mercure. Ce qu'il faut aussi noter c'est que ces électrodes modifiées ont été utilisées avec succès pour la détermination du mercure dans des échantillons réels et souvent sans prétraitement. Même s'il reste des problèmes à résoudre tel que les problèmes d'interférence, et aussi de prétraitement, ces travaux ouvrent une approche prometteuse avec la possibilité d'analyse du mercure sur site d'une manière relativement simple et moins coûteuses [12].

5. Conclusion

La transformation chimique du Hg(II) est complexe dans les environnements anoxiques, impliquant diverses voies réactionnelles influencées par les bactéries méthylantes, l'ion ferreux, les minéraux, le sulfure et la matière organique dissoute. Les substances humiques présentes dans les systèmes aquatiques peuvent convertir le mercure (Hg(II)) en mercure élémentaire (Hg0). L'étude démontre que le Hg(II) peut être réduit en Hg(0) en présence de FeS(s), mais la réduction est plus lente que celle observée avec l'oxyde ferrique hydraté, le Fe(II) dissous et la matière organique dissoute. La réduction du mercure en mileiu anoxique et sombre est un processus complexe, influencé par divers facteurs. Ces interactions jouent un rôle essentiel dans la complexation, la réduction du mercure(II) et le cycle du mercure.

Références bibliographiques

1. Neill, J. D. et Telmer, K. (2017). Estimer l'utilisation du mercure et identifier les pratiques de l'extraction minière artisanale et à petite échelle de l'or (EMAPE). Genève, Suisse : ONU-Environnement. ISBN 978-1-7752254-2-3
2. Nnnnnn
3. Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M (1998) The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Ann Rev Ecol Syst 29:543–566
4. Bone, S. E., Bargar, J. R., and Sposito, G. (2014). Mackinawite (FeS) Reduces Mercury(II) under Sulfidic Conditions. Environ. Sci. Technol. 48 (18), 10681–10689. doi:10.1021/es501514r
5. Mariame Coulibaly, Nashaat M. Mazrui, Sofi Jonsson, Robert P. Mason (2021). Abiotic reduction of mercury (II) in the presence of sulfidic mineral suspensions. Front. Environ. Chem., 2,1-14
6. Amirbahman, A., Kent, D. B., Curtis, G. P., and Marvin-Dipasquale, M. C. (2013). Kinetics of Homogeneous and Surface-Catalyzed Mercury (II) Reduction by Iron(II). Environ. Sci. Technol. 47 (13), 7204–7213. doi:10.1021/es401459p
7. Ha, J., Zhao, X., Yu, R., Barkay, T., and Yee, N. (2017). Hg(II) Reduction by Siderite (FeCO3). Appl. Geochem. 78, 211–218. doi:10.1016/j.apgeochem. 2016.12.017
8. AMAP/UNEP, 2018. Draft Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland (263 pp. wedocs.unep.org/handle/ 20.500.11822/25462. Acessed 10/18/2018).
9. Robert P. Mason, Zofia Baumann, Koffi Marcellin Yao, Mariame Coulibaly, Safiatou Coulibaly, An assessment of the impact of artisanal and commercial gold mining on mercury and methylmercury levels in the environment and local fish consumed within Cote d'Ivoire. Science of The Total Environment 665 (2019) 1158 –1167
10. Parthasarathi Chakraborty, Krushna Vudamala, Mariame Coulibaly, Darwin Ramteke, Kartheek Chennuri, David Lean, Reduction of mercury (II) by humic substances—influence of pH, salinity of aquatic system, Environ. Sci. Pollu. Res (2015)

11. Skyllberg, U., and Drott, A. (2010). Competition between Disordered Iron Sulfide and Natural Organic Matter Associated Thiols for Mercury(II)-An EXAFS Study. Environ. Sci. Technol. 44 (4), 1254–1259. doi:10.1021/es902091w

12. Roger Seiny N'Dri, Mariame Coulibaly, Alfred N'Guessan Yao, DrissaBamba, Elogne Guessan 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 (2016).

Electrodéposition de l'étain en milieu chlorure de choline-éthylène glycol

Ousmane Mahamane Sani[1*], Sophie Legeai[2], Nicolas Stein[2], Moussa Bougouma[3]

[1]*Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Agadez, BP : 199 Agadez, Niger.*
[2]*Institut Jean Lamour (IJL), Université de Lorraine, CNRS F-57000 Metz, France.*
[3]*Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME), UFR/Sciences et Technologies (ST), Université Norbert ZONGO, BP 376 Koudougou, Burkina Faso.*
Auteur de correspondance : msaniousmane@gmail;com

Résumé
Dans ce travail, nous avons entrepris une étude sur l'électrodéposition de l'étain dans un solvant eutectique profond constitué d'un mélange de chlorure de choline-éthylène glycol. L'objectif étant de déterminer le potentiel auquel on peut électrodéposer l'étain (Sn) en vue de sa récupération et sa valorisation dans les déchets électriques, électroniques et électrotechniques (D3E). Des expériences de voltamétrie cyclique ont été réalisées pour étudier le comportement électrochimique du système redox d'étain. Par application de l'équation de Randles-Sevcik, le coefficient de diffusion traduisant la mobilité des ions Sn(II) à la surface de l'électrode est de 105.10^{-4} cm^2/s. A partir des CV obtenus, une fenêtre de potentiel de synthèse est définie dans laquelle l'électrodéposition de Sn a été étudiée. L'analyse des dépôts obtenus par chronoampèrométrie à potentiel fixe de -0,61V sur électrode de carbone vitreux indique la présence d'une phase tétragonal d'étain métallique. L'analyse par microscopie SEM des surfaces des couches minces obtenus montre une microstructure en papillon.
Mots clés : électrodéposition, étain, voltamétrie cyclique, DRX, SEM.

Tin electrodeposition in a choline chloride-ethylene glycol solvent

Abstract
In this work, we have undertaken the electrodeposition of tin in deep eutec solvant consisting of a mixture of choline chloride-ethylene glycol. The objective is to determine the potential at which tin (Sn) can be electrodeposit with a view to its recovery and recycling in electrical, electronic and electrotechnical waste. Cyclic voltammetry experiments were performed to study the electrochemical behavior of the tin redox system. By application of Randles-Sevcik equation, the coefficient of diffusion reflecting the mobility of Sn(II) ions at the surface of the electrode is 105.10^{-4} cm^2/s. From the CV obtained, a window of synthesis potential is defined in which the electrodeposition of Sn was studied. The analysis of the deposits obtained by chronoamperometry at a fixed potential of -0.61V on a glassy carbon electrode indicates the presence of a tetragonal phase of metallic tin. SEM images of the surfaces of deposits obtained shows a butterfly microstructure.
Keywords : electrodeposition, tin, cyclic voltametrie, chronoamperometrie

1. Introduction

La plupart des lingots d'étain raffiné mis sur le marché alimentent toute une série d'industries dont la sidérurgie (produits plats en acier ou moulages en fonte perlitique), en construction mécanique (paliers, pièces frittées, outillages, pompes), dans l'industrie automobile (radiateurs, réservoirs, sièges, coussinets, blocs-moteurs), en électronique (circuits imprimés, connexions), en verrerie (verre flotté ou float-glass, bouteilles), en céramique (carrelages), en chimie organique (réactifs, catalyseurs, PVC), en agrochimie (fongicides, insecticides, pesticides), en électrotechnique (contacteurs, bobinages) [1]. De plus, l'électrosynthèse est l'une des méthodes les plus utilisées pour élaborer des matériaux. C'est une méthode intéressante pour préparer des matériaux avancés sous forme de revêtements ou de couches minces, en raison de ses nombreux avantages : économiques et écologique [2]. Dans cette méthode, le procédé le plus utilisé s'effectue en milieu aqueux. Cependant, ce milieu présente un défaut important à cause de la décharge d'hydrogène qui dérange l'électrodéposition des éléments très électronégatifs diminuant l'efficacité du dépôt. De plus, ce phénomène a des effets destructeurs sur la qualité des dépôts, provoquant l'apparition de piqûres et morphologies dendritiques [3]. L'étrodéposition d'étain en milieu aqueux a été étudié par plusieurs auteurs. Dans leurs travaux, Melani De Vos et al. [4] ont utilisé des électrolytes aqueux dans lequel l'oxalate de sodium a été ajouté afin de stabiliser le bain électrochimique et empêcher la précipitation de SnO_2. D'autres auteurs, ont utilisés des solutions aqueuses de gluconate de sodium en milieu acide et ont souligné malgré tout, la formation de chlorure d'étain ou du complexe de gluconate d'étain [5]. Une alternative à ses problèmes consiste à utiliser des électrolytes non aqueux à faible couts tels que les solvants eutectiques profonds (DES pour Deep Eutectic Solvent) basés sur des combinaisons de chlorure de choline avec l'acide oxalique, l'urée ou l'éthylène glycol dans un ratio

molaire bien défini. En effet, ces solvants ont des propriétés importantes dont une conductivité élevée, une stabilité électrochimique, un domaine de potentiel relativement large, une faible pression de vapeur et une capacité à solvater de nombreux sels métalliques [6]. Ces propriétés font de ces solvants de bons candidats pour être utilisé comme électrolytes pour l'électrodéposition des métaux [7, 8], des alliages [9] et des semi-conducteurs [10, 11]. Le présent travail consiste à explorer l'utilisation d'un électrolyte non aqueux qui est un mélange eutectique de chlorure de choline : éthylène-glycol (1:2). Les conditions de dépôt des films minces de Sn et les propriétés structurales seront étudiées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Mesures électrochimiques

Au cours de ce travail, les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes et connectée à un Autolab PGSTAT 20. Une électrode de carbone vitreux de surface 0,0707 cm^2 a été utilisé comme électrode de travail. Une plaque de carbone vitreux de grande surface a servi d'électrode auxiliaire. Un fil d'argent constitue l'électrode de référence. L'acquisition et le traitement des données se font grâce au logiciel Nova version 2.1.5. L'électrode de travail est polie à l'aide d'une suspension de particules d'alumine de 1 µm de diamètre dans de l'eau ultra pure, avant d'être lavée à l'acétone et à l'alcool éthylique. Elle est ensuite traitée au bain ultrasons pendant 5 min puis séchée sous un courant d'air chaud avant d'être insérée dans la cellule électrochimique. Pour chaque expérience, le potentiel est initié dans la direction cathodique à partir de l'OCP (Open Circuit Potential).

Le précurseur utilisé pour la préparation des bains électrochimiques est le chlorure d'étain dihydraté $SnCl_2,2H_2O$ (98%, Aldrich). Le solvant eutectique est un mélange (ChCl-EG) de chlorure de choline (Sigma 99%, MM : 139,62 g/mol) et d'éthylène glycol (Merck 99.0 %, MM : 62,07g/mol) dans les proportions 1 : 2 en moles. Les concentrations des solutions ont été calculées sur la base des valeurs de densité de Ciocirlan et al. [12]**.** Le mélange est chauffé à 70°C pendant 2 heures à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à fusion complète et mélange de tous les composants. Enfin, on obtient une solution incolore.

Le coefficient de diffusion a été déterminé par application de l'équation de Randles-Sevcik [13]**.**

$$i_{pic} = (2{,}7 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C_0 v^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

A est la surface d'électrode en cm^2, n le nombre d'électrons, C_0 la concentration en mol/cm^3, v la vitesse de balayage en V/s et D le coefficient de diffusion en cm^2/s.

2.2. Caractérisations

Après dépôts des films de Sn à potentiel fixe, la nature des phases présentes dans les échantillons a été déterminé à l'aide d'un appareil à rayons X Bruker D8 Advance Diffractomètre (DRX) avec une source de rayonnement Cu-Kα (λ = 1.54182 Å). Un Microscope électronique à balayage (MEB) 2SBU a été utilisé pour étudier la microstructure des dépôts obtenus.

3. Résultats et discussions

3.1. Comportement électrochimique de l'étain dans l'éthaline

Les Courbes de voltamétrie cyclique ont été effectués sur les solutions de Sn (II) (figure 1). Elles ont permis de déceler un pic cathodique C1 aux voisinages de -0,6V correspondant au passage de Sn(II) au Sn(0) à la surface de l'électrode. Un pic anodique A1 correspondant à la redissolution de Sn(0) à Sn(II) est aussi signalé. L'équation d'oxydoréduction du système réversible mise en jeu au potentiel d'équilibre de -0,55V/AgCl/Ag/Ethaline est indiquée comme suit :

$$Sn(II)_{(sol)} + 2e^- \rightleftarrows Sn(0)_{(surf)} \qquad (2)$$

De plus, il faut noter l'apparition d'un deuxième pic anodique A2 moins important à +0,4V correspondant l'oxydation de Sn(II) en Sn(IV). Ce pic peut être expliqué par la formation de SnO_2 selon l'équation 3 :

$$Sn(II) \rightarrow Sn(IV) + 2e^- \qquad (3)$$

Ces résultats concordent avec ceux de certains auteurs répertoriés dans la littérature [4] qui ont étudié l'électrodéposition de Sn en milieu aqueux.

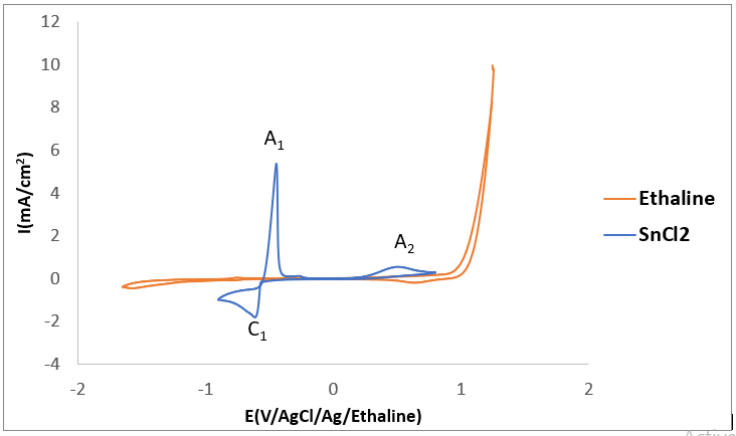


Figure 1 : Voltampérogramme cyclique dans l'éthaline de 20 mM de $SnCl_2,2H_2O$ sur électrode de carbone vitreux à v = 10 mV/s et à T = 80 °C

3.2. Etude en fonction de la température

Différentes mesures en fonction de la température ont été réalisées (figure 2) dans le but de mieux comprendre le comportement de l'étain dans l'éthaline en fonction de la température. Pour cela, la température du bain électrolytique a été variée de 40°C à 80°C et la vitesse a été maintenue constante à v = 10 mV/s. Les voltampérogrammes obtenus sont semblables. On note une amélioration de la densité du courant cathodique lorsque la température augmente. De même, la quantité de Sn électrodéposée à la surface de l'électrode augmente. Ce fait est illustré par une amélioration de la hauteur des pics de dissolution anodique A1. D'une manière générale, on remarque que les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus sont bien définies aux températures investiguées. Ces résultats corroborent ceux de certains auteurs répertoriés dans la littérature. Bougouma, M. et al., [14] ont étudié l'électrodéposition de sélénium dans la réline et ont obtenu une amélioration de la densité du courant cathodique par augmentation de la température de 70°C à 100°C.

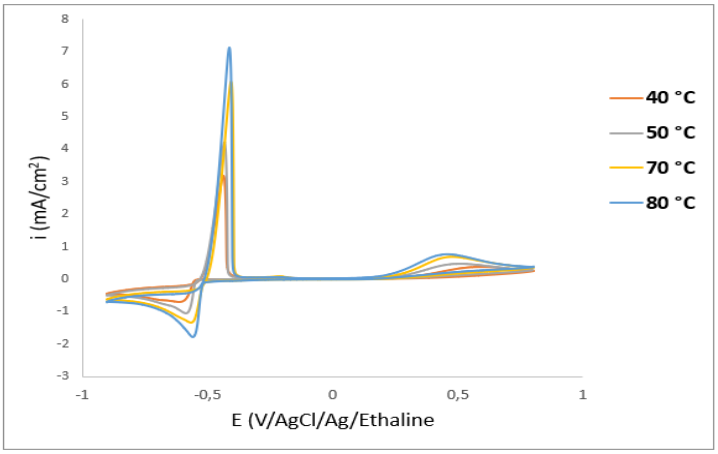


Figure 2 : Voltampérogramme cyclique dans l'éthaline de 20 mM de $SnCl_2,2H_2O$ sur électrode de carbone vitreux à v = 10 mV/s : étude en fonction de la température

3.3. Etude en fonction de la concentration

L'étude en fonction de la concentration a permis d'obtenir les voltampèrogrammes indiqués à la figure 3. Cette étude a été effectué sur différentes solutions de $SnCl_2,2H_2O$ à la vitesse de 10 mV/s et à la température de 70 °C. Les deux pics (A1 et C1) mis en évidence sur les voltampérogrammes sont toujours semblables. Lorsque la concentration des solutions augmente, les densités du courant cathodique et anodique augmentent. Cependant, on observe un très léger déplacement de la vague cathodique dans le sens des potentiels plus négatifs et de vague anodique dans le sens des potentiels plus positifs. Des résultats semblables ont été obtenus par certains auteurs. Ousmane MS et al., [15] ont étudié des solutions de dissolution anodiques des monocristaux de $MoSe_2$ en milieu aqueux et ont obtenus une amélioration des densités du courant cathodique par augmentation de la concentration des solutions.

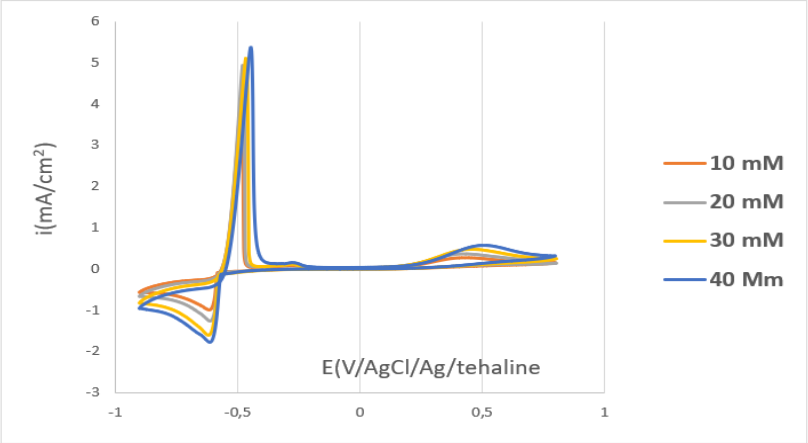


Figure 3 : Voltampérogramme cyclique dans l'éthaline de $SnCl_2,2H_2O$ sur électrode de carbone vitreux à v = 10 mV/s : étude en fonction de la concentration

3.4. Etude en fonction de la vitesse de balayage

Dans l'objectif de déterminer le coefficient de diffusion des ions Sn(II) à la surface de l'électrode, différentes mesures en fonction de la vitesse de balayage ont été investiguées (figure 4a). Les mesures ont été conduites sur une solution de $SnCl_2,2H_2O$ à la température de 70°C en à différentes vitesses. Les résultats obtenus présentent les mêmes caractéristiques. On note une augmentation de la densité des charges du courant cathodique lorsque la vitesse augmente. A partir de la pente de la courbe des densités du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 4b) et par application de l'équation de Randles-Sevcik, le coefficient de diffusion est $105.10^{-4}\ cm^2/s$. Ce coefficient traduit la mobilité des ions Sn(II) à la surface de l'électrode. Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par Mélanie De Vos et al., [4] qui ont obtenu un coefficient de $2{,}89.10^{-5}\ cm^2/s$ à 50°C en milieu aqueux.

Par ailleurs, la linéarité de la courbe indique d'une part que le courant des pics de réduction est proportionnel à la vitesse de balayage. D'autre part, elle indique que les phénomènes se déroulent à la surface de l'électrode [16, 17].

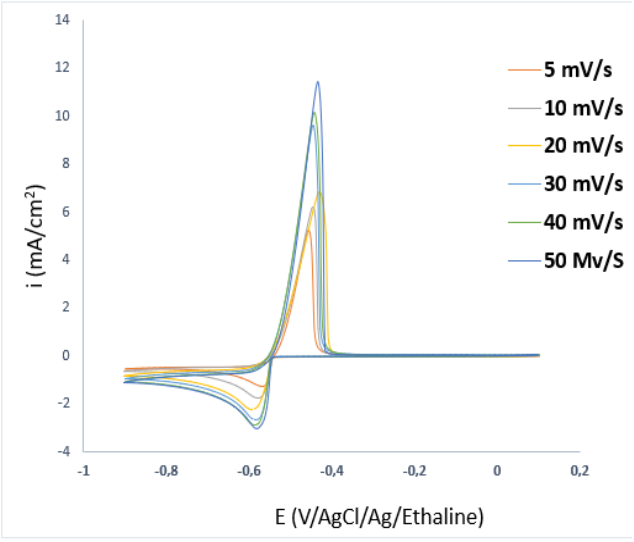


Figure 4a : CV d'une solution de l'éthaline +20 mM de $SnCl_2,2H_2O$ sur électrode de carbone vitreux : étude en fonction de la vitesse de balayage

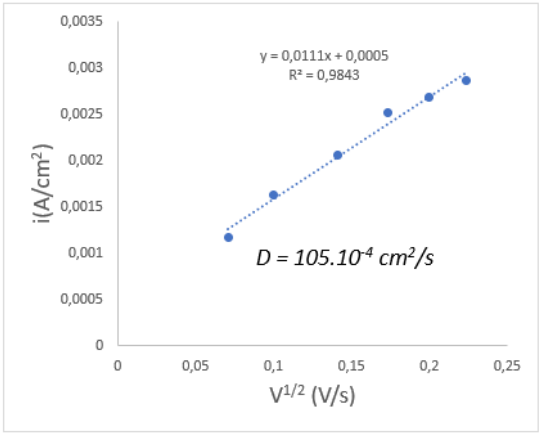


Figure 4b : courbe des densités du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse

3.5. Analyse DRX et microscopie SEM des dépôts obtenus

Dans l'objectif de montrer la formation de l'étain métallique, il a été effectué des dépôts de couches minces par chronoampèrométrie à potentiel fixe de -0,61V sur électrode de carbone vitreux. Ensuite les films minces obtenus ont été lavés à l'eau ultra pure puis à l'éthanol avant d'être séchées. L'analyse des

dépôts par diffraction aux rayons X indique la présence d'une phase tétragonal d'étain métallique pur (figure 5). De plus, les couches présentent une morphologie de surface homogène et on observe une microstructure en papillon (figure 6).

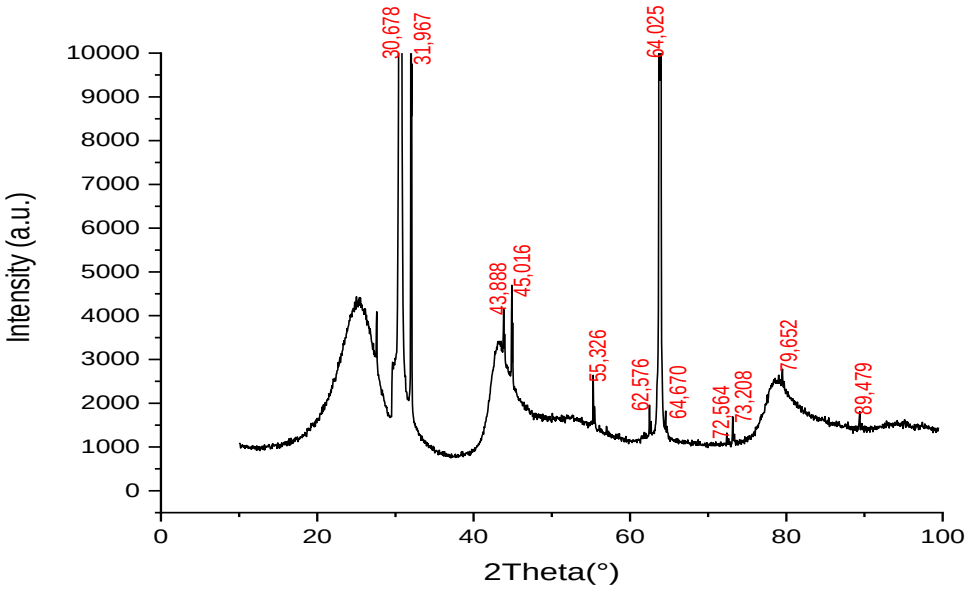


Figure 5 : Diagramme DRX des dépôts de Sn sur électrode de carbone vitreux

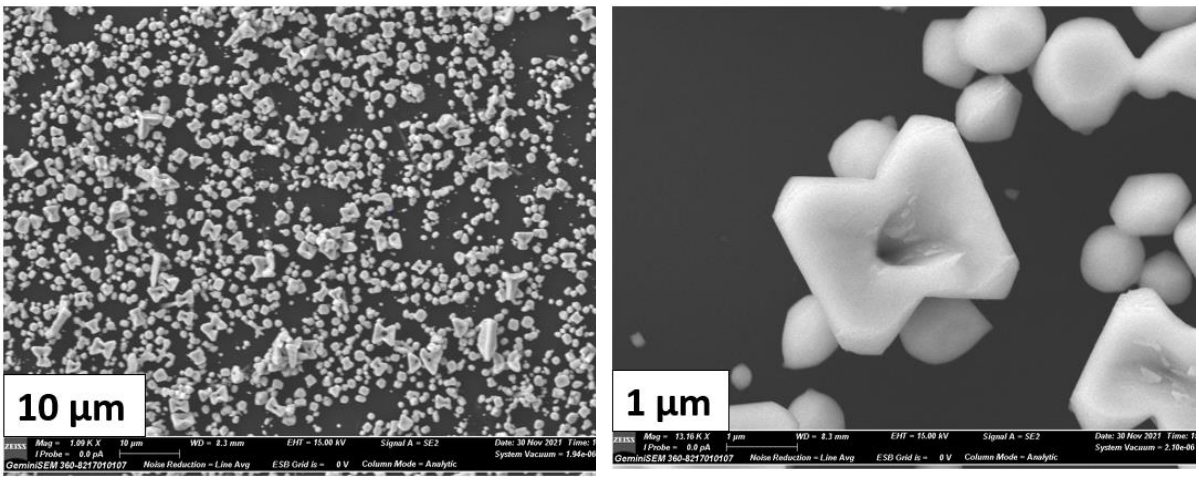


Figure 6 : Images SEM des dépôts de Sn obtenus à -0.61V sur électrode de carbone vitreux

Conclusion

L'électrodéposition des couches minces d'étain a été réalisé dans le solvant eutectique profond (chlorure de choline-éthylène glycol 1 : 2). L'analyse par diffraction aux rayons X et la morphologie des dépôts obtenus ont été effectuées. Les résultats indiquent de l'étain métallique cristallisant dans la phase tétragonal avec une microstructure en papillon. Les résultats de cette étude pourraient ouvrir une voie pour la récupération d'étain métallique présent dans les déchets électroniques électrotechnique et électrique. Ce qui constitue un avantage sur le plan environnemental et industriel.

Remerciements

Dr Ousmane Mahamane Sani remercient sincèrement d'une part l'équipe de Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine CNRS F-57000 Metz, France. D'autre part, il remercie l'équipe de recherche du Centre d'Expertise pour la Récupération et la Valorisation des Matériaux de l'Université Norbert ZONGO, Koudougou-Burkina Faso.

Références

[1]. Delwasse A. Métaux et alliages non ferreux, Techniques de l'ingénieur, ref. Internet : 42357, 4e édition.
[2]. Chaure NB, Young J, Samantilleke AP, Dharmadasa IM. Electrodeposition of p–i–n type $CuInSe_2$ multilayers for photovoltaic applications, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 81 (2004) 125–133.
[3]. Barradoa E, Garcíaa S, Rodríguez JA, Castrillejo Y. Electrodeposition of indium on W and Cu electrodes in the deep eutectic solvent choline chloride-ethylene glycol (1:2), Journal of Electroanalytical Chemistry, 823 (2018) 106-120.
[4]. De Vos M, Danine A, Adam L, Diliberto S, Caballero-Calero O, Martín-González M, Péter L, Csík A, Kálmán V, Philippe L, Osenberg D, Al-Alam P, Pernot G, Lacroix D, Stein N. Electrodeposition of Tin Selenide from Oxalate-Based Aqueous Solution, Journal of the Electrochemical Society, 2020 167 16250.
[5]. Rudnik E, Wloch G. Studies on the électrodepositon of tin from acidic choride-gluconate solutions, Applied surface science, 265 (2013) 839-849.
[6]. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS, Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications, Chem. Rev., 114 (2014) 11060–11082.
[7]. L. Vieira AH, Gollas B. Mechanistic studies of zinc electrodeposition from deep eutectic electrolytes, J. Electrochem. Soc., 161 (1) (2014) D7–D13.
[8]. Ghost S, Roy S. Electrochemical copper deposition from an ethaline –$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ DES, Surf. Coat. Technol., 238 (2014) 165–173.
[9]. Malaquias JC, Steichen M, Thomassey M, Dale PJ. Electrodeposition of Cu-In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications, Electrochim. Acta, 103 (2013) 15–22.
[10]. Steichen M, Thomassey M, Siebentritt S, Dale PJ. Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of $CuGaSe_2$ thin film solar cells, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 4292–4302.
[11]. Bougouma M, Doneux T, Legma JB, Buess-Herman C. Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée, J. Soc. Ouest-Afr. Chim., (2014), 038 : 1-14.
[12]. Ciocirlan O, Iulian O, Croitoru O. Effect of temperature on the physico-chemical properties of three ionic liquids containing choline chloride, Rev. Chim., 61 (2010) 721-723.
[13]. Wang J. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties. Analytical Electrochemistry,29–66. Wiley-VCH, Hoboken, doi:10.1002/0471790303.ch2
[14]. Bougouma M, Elewyck A, Steichen M, Buess-Herman C, Doneux T. Selenium electrochemistry in choline chloride–urea deep eutectic electrolyte, Journal of Solid State Electrochemistry, 17 (2013) 527-536.
[15]. Ousmane MS, Bougouma M, Abdoulkadri AM, Natatou I, Legma JB. Study of the Anodic Dissolution Solutions of Single Crystals of Molybdenum Diselenide ($MoSe_2$) in KOH Media. European Journal of Applied Sciences, (2022) 10(1). 168-175.
[16]. ERGE (Educator's Reference Guide for Electrochemistry). (2000). from Pine Instrument Company, Grove city (Pennsylvania).
[17]. Bard AJ, Faulkner LR. Eelectrochemical methods Fundamentals and Applications, John Wiley &Sons, INC. p833.

Teneurs en éléments traces métalliques et paramètres de pollution dans les sols de la zone aurifère de la localité de Komabangou au Niger

ALASSANE BOUKARI Soumaila* [1,2], KOUASSI Esaie Kouadio Appiah. [1], ELHADJI DAOU Ibrahim. [2], SORO Yaya [1] TANKARI DAN BADJO Abdourahamane[3]

[1]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro, BP 1093, Côte d'Ivoire*
[2]*Ecole Des Mines de l'Industrie et de la Géologie (EMIG) de Niamey, Niger.*
[3]*Département Science des sols, Faculté d'Agronomie, Université Abdou Moumouni de Niamey, BP 10960 Niamey, Niger*
**Corresponding author: E-mail: boukari.alassane20@inphb.ci*

Résumé :
Les teneurs en éléments traces métalliques (ETM) et les paramètres de pollution des sols de la zone aurifère de Komabangou au Niger ont été déterminés. Les échantillons de sols ont été prélevés sur 3 sites de la zone aurifère, 2 sites de la zone périphérique et 1 site pour le témoin.
Au total 26 échantillons de sols ont été collectés à des différentes profondeurs. Les concentrations des ETM dans les sols ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X. Les résultats des analyses ont montré qu'au niveau du site de cyanuration, les ETM dans les sols ont des teneurs de 20,78 mg/kg, 9,25 mg/kg, 114,40 mg/kg, 207,71 mg/kg, 285,38 mg/kg, 10,77 mg/kg, 443,92 mg/kg, 53,21 mg/kg et 14255,53 mg/kg sur les parties sub surfaces respectivement pour l'As, le Cd, le Co, le Cr, le Cu, le Hg, le Mn, le Ni et le Zn [1]. Parallèlement, sur le site de cyanuration, les échantillons prélevés en profondeur ont des index de pollution supérieurs à 1 [2] et les paramètres de pollution ont indiqué une très forte contamination en Cu, Co, Cd, Hg et Zn. Ces fortes teneurs en ETM indiquent une contamination des sols par les activités d'orpaillage [3].
Mots clés : Elément Trace Métallique, Paramètres de pollution, Komabangou, Orpaillage

Trace metal contents and pollution parameters in the soils of the gold-bearing area of the Komabangou locality in Niger

Abstract
Trace metal levels (TMEs) and soil pollution parameters in the Komabangou gold zone in Niger were determined. Soil samples were collected from 3 sites in the gold zone, 2 sites in the peripheral zone and 1 site for the control. A total of 26 soil samples were collected at different depths. The concentrations of TMEs in the soils were determined using an X-ray fluorescence spectrometer. The results of the analyses showed that at the cyanidation site, the TMEs in the soils have contents of 20.78 mg/kg, 9.25 mg/kg, 114.40 mg/kg, 207.71 mg/kg, 285.38 mg/kg, 10.77 mg/kg, 443.92 mg/kg, 53.21 mg/kg and 14255.53 mg/kg on the sub-surface parts for As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni and Zn respectively [1]. At the same time, at the cyanidation site, the samples taken at depth have pollution indices greater than 1 [2] and the pollution parameters indicated very high contamination of Cu, Co, Cd, Hg and Zn. These high levels of TMEs indicate soil contamination from gold panning activities [3].
Keywords: Trace Metal Element, Pollution parameters, Komabangou, Gold panning

1. Introduction

L'activité humaine, liée à l'industrialisation et au développement économique, est responsable de la pollution de l'environnement. En effet, la diversité des produits d'origine industrielle conduit à une augmentation considérable du nombre des substances qui contaminent les sols. Ces dernières proviennent des rejets urbains, industriels ou de nouvelles pratiques agricoles et peuvent être constituées de métaux lourds (cadmium, cuivre, mercure, plomb et zinc) et de métalloïdes (sélénium et arsenic) qui s'accumulent et persistent dans l'environnement. Ces substances peuvent migrer vers les eaux souterraines ou de surfaces ou pénétrer la chaîne alimentaire *via* les végétaux pour se retrouver chez les animaux et dans l'organisme de l'homme [4-5]. Malgré la nécessité à la vie de certains métaux comme le fer, le zinc, le chrome et le cuivre à faibles doses, leurs excès peuvent être à l'origine des complications fonctionnelles importantes et des troubles de santé graves. Plusieurs autres métaux très toxiques tels que le plomb, le mercure ou l'arsenic contaminent également les sols entraînant leur détérioration et la disparition de certaines de leurs fonctions avec une possible contamination des ressources [6].
Au Niger, les activités minières constituent un pôle pour le développement de l'économie nationale avec comme ressources naturelles principales le pétrole, l'uranium et l'or. Toutefois, ces activités, qui restent le plus souvent sans véritables retombées économiques pour les populations locales, dégradent l'environnement et ses composantes (sols, eaux, végétations) [5-7].

2. Matériels et méthodes

2.1. Description de site

Le site d'étude est la zone aurifère de la localité de Komabangou au Niger (14°01′41″ et 14°07′56″ de latitude Nord et 01° 02′12″ et 01°10′00″ de longitude Est). La localité de Komabangou se situe dans la région de Tillaberi à 150 km au Nord – Ouest de Niamey, la capitale du Niger. Sa superficie est de 157 km^2 avec une population estimée à 36 937 habitants répartis dans 18 villages [1] (Figure 1).

Le socle précambrien du Liptako Gourma est formé dans sa plus grande partie d'anciennes roches d'origines granitiques et alluvionnaires occupant des dépressions et des vallées caractérisant la formation géologique du site. Ce dernier renferme des veines de quartz dont celles contenant de l'or sont exploitées. L'exploitation artisanale effectuée donne au site une image très désordonnée de puits et de carrières comme des galeries de boursiers. Les stériles rejetés lors du forage de puits à la découverte de roche utile forment des monticules de sables. Deux principales méthodes d'extraction de l'or sont utilisées : la séparation par écoulement gravitaire et le traitement par cyanuration [8].

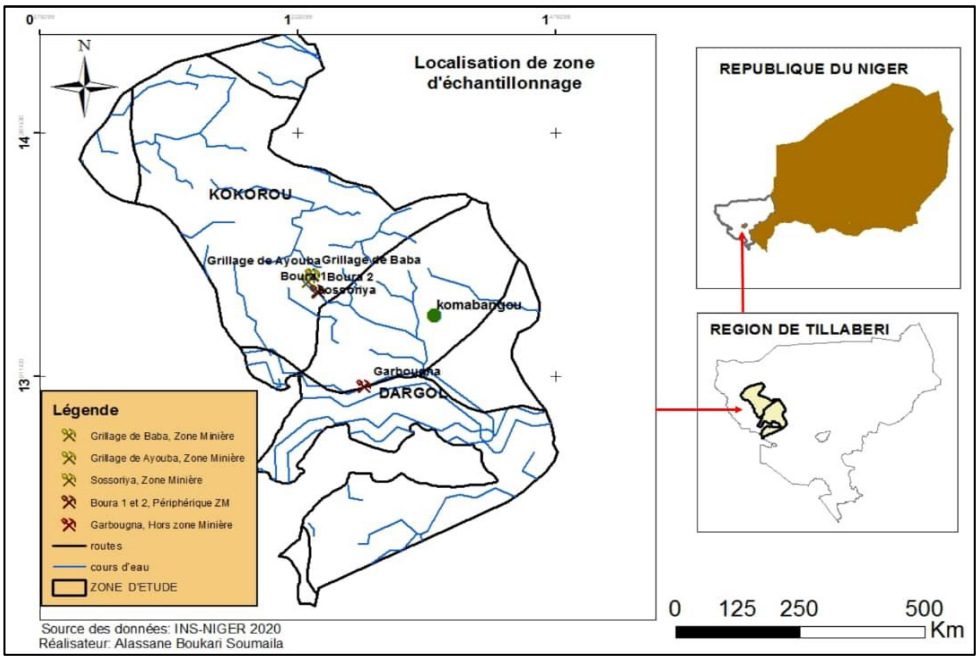


Figure 1 : Localisation du site aurifère de Komabangou et des points d'échantillonnage.

2.2. 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.
-

2.3. Propriétés physiques et chimiques et des teneurs 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 ainsi les mesures de l'acidité des sols ont été effectués par un PH mettre.

3. Résultats et Discussion

3.1. Propriétés physiques et chimiques des sols

La Capacité d'Echange Cationique (CEC), les bases échangeables et le potentiel hydrogène (pH) des sols des différents sites étudiés sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : CEC et bases échangeables des sols des différents sites à 0-30 cm de profondeur

Sites (0-30)	Complexe absorbant (cmol/kg)						
	pH	**CEC**	**Somme**	**Ca^{2+}**	**Mg^{2+}**	**K^{+}**	**Na^{+}**
S1	2.9	8,24	7,290	2,456	4,612	0,065	0,157
S2	5,1	7,36	6,503	2,801	3,449	0,077	0,176
S3	4,5	2,24	1,247	0,586	0,441	0,115	0,105
S4	4,9	3,68	1,264	0,691	0,463	0,054	0,056
S5	5,2	3,68	1,482	0,977	0,393	0,053	0,059
ET	5,6	3,00	1,202	0,748	0,336	0,062	0,056

Le pH du sol joue un rôle prépondérant dans les processus d'adsorption des micropolluants par les constituants du sol. Cela facilite l'adsorption des cations métalliques sur les surfaces des sols par attractions électrostatiques de type Coulomb. Les sols de différents sites et du sol témoins sont acides avec des valeurs de pH qui varient de 2,9 pour S1 à 5,6 pour ET (tableau 1). Des résultats similaires ont été obtenus avec des valeurs de pH de 6,34 à 6,94 dans des sols de sites aurifères étudiés en Chine [9] et une valeur de pH de 5,38 pour des sols à une profondeur de 0-50 cm [3]. En effet, plus le sol est acide, plus les ETM sont mis en solution et inversement. La diminution du pH provoque la mobilisation des ETM [10].

Le tableau 1 montre que la CEC des échantillons varie de 2,24 pour S3 à 8,24 pour S1. Les plus fortes valeurs sont obtenues dans les sols des sites S1 et S2 avec des valeurs respectives de 8,24 et de 7,36. Cela pourrait s'expliquer par les taux relativement élevés en argile et par l'effet de la matière organique dans ces deux (2) sites de cyanuration [11]. Les faibles valeurs de CEC des sites S3, S4, S5 et du site témoin, respectivement de 2,24 ; 3,68 ; 3,68 et 3, pourraient s'expliquer par leurs textures sableuses [12]. La somme des bases échangeables n'est significative que pour les sites S1 et S2 avec de grandes valeurs de Mg^{2+} et de Ca^{2+}. Ce dernier assure la stabilité des membranes cellulaires, permet l'élongation et la division cellulaire et il joue un rôle déterminant par rapport à l'adaptation aux réponses environnementales des plantes [13]. Quant au Mg, c'est un constituant essentiel de la chlorophylle (Sarkar et *al.*, 1994) qui peut également contribuer à la tolérance au stress toxique [15]. La présence de ces cations dans les sols favorise la disponibilité des éléments nutritionnels contribuant probablement au bon développement d'une plante même en présence d'un stress lié à la pollution des sols [12].

En effet, les minéraux argileux de type 2:1 (illite, smectite, vermiculite) qui possèdent de nombreuses charges négatives permanentes, présentent une CEC élevée et supérieure à celle des argiles de type 1:1 (kaolinite) dont la CEC dépend uniquement de la dissociation des sites de bordure des feuillets.

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 2. La figure 2 donne la représentation en Histogramme des certains éléments traces métalliques (Zinc, Arsenic Cuivre Plomb).

Tab. 2. 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		

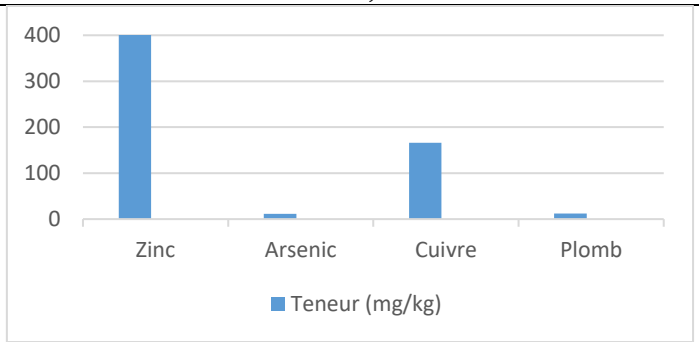


Fig. 2. Histogramme des ETM (0-30cm)

L'analyse du résultat de la figure 2 nous 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 [3].

4. Conclusion

Cette étude a montré que les sols sont globalement acides et 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 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.

5. Références bibliographiques

[1] S. A. Boukari, E. K. A. Kouassi, I. E. Daou, Y. Soro, et A. T. D. Badjo, « Contents of metallic trace elements and pollution parameters in the soils of the Komabangou gold mining area in Niger », *Journal of Materials and Environmental Science*, p. 15, 2022.
[2] 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.
[3] 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 », These de Doctorat, Université Abdou Moumouni (UAM/Niamey), Faculté d'Agronomie, 2019.
[4] C. Abdelly, « Bioremédiation / Phytoremédiation », Université de Tunis, Depatement de Science Naturelle, 2007.
[5] O. Zakaria Ibrahim *et al.*, « Distribution spatiale des éléments traces métalliques dans les sols de la zone aurifère de Komabangou au Niger », *Int. J. Bio. Chem. Sci*, vol. 13, nº 1, p. 557, mai 2019, doi: 10.4314/ijbcs.v13i1.43.
[6] A. Smouni *et al.*, « Évaluation de la contamination par les éléments-traces métalliques dans une zone minière du Maroc oriental », *Cahiers Agricultures*, vol. 19, nº 4, p. 273-279 (1), 2010.
[7] Z. Li, Z. Ma, T. J. van der Kuijp, Z. Yuan, et L. Huang, « A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment », *Science of The Total Environment*, vol. 468-469, p. 843-853, janv. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.090.
[8] A. Tankari Dan-Badjo *et al.*, « Diagnostic de la contamination des eaux par les éléments traces métalliques dans la zone aurifère de Komabangou – Tillabéri, Niger », p. 10, 2014, doi: https://doi.org/10.4314/ijbcs.v8i6.41.
[9] X. Huang, Y. Zhu, et H. Ji, « Distribution, speciation, and risk assessment of selected metals in the gold and iron mine soils of the catchment area of Miyun Reservoir, Beijing, China. », *Environmental Monitoring and Assessment*, p. 8525-8545, 2013.
[10] Y. Guero, « Phytoremediation by Cyperus esculentus of soils pollued by Metallics Traces Elements Phytoremédiation par Cyperus esculentus de sols pollués par les Eléments Traces Métalliques », vol. 2, p. 55-62, juin 2018.
[11] L. Citeau, I. Lamy, F. van Oort, et F. Elsass, « Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 217, nº 1-3, p. 11-19, 2003.
[12] C. P. M. Chois, « Réhabilitation des sols pollués par les éléments traces métalliques grâce aux bactéries du sol associées a la rhizosphère de miscanthus x giganteus », These de Doctorat, Université de Lorraine, Ecole doctorale sciences et ingénierie ressources procèdes produits environnement, 2012.
[13] K. D. Hirschi, « The calcium conundrum. Both versatile nutrient and specific signal », *Plant physiology*, vol. 136, nº 1, p. 2438-2442, 2004.
[14] D. Sarkar, A. Sharma, et G. Talukder, « Chlorophyll and chlorophyllin as modifiers of genotoxic effects », *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, vol. 318, nº 3, p. 239-247, 1994.
[15] J. Bose, O. Babourina, et Z. Rengel, « Role of magnesium in alleviation of aluminium toxicity in plants », *Journal of Experimental Botany*, vol. 62, nº 7, p. 2251-2264, 2011.

Exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques due à la consommation de la viande grillée « choukouya » et des peaux de bœuf « kplo »

YAYA Coulibaly[1]*, SORO Donafologo Baba[2], HAMPOH Adé Hortense[3], N'GUETTIA Kossonou Roland[2], ABOUA Kouassi Narcisse[2], DIARRA Moussa[4], MEITE Ladji[2], TRAORE Karim Sory[2], DEMBELE Ardjouma[5]

[1]*UFR-Agriculture, Ressources Halieutiques et Agro-industrie, Université de SAN-PEDRO, 01 BP 1800 SAN-PEDRO 01, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 ABIDJAN 02, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire de Nutrition et de Sécurité Alimentaire, UFR des Sciences et Technologies des Aliments, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 ABIDJAN 02, Côte d'Ivoire*
[4]*Laboratoire des Sciences et technologie de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean-Lorougnon-Guédé, BP 150 DALOA, Côte d'Ivoire*
[5]*UFR des Sciences de la Nature, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 ABIDJAN 02, Côte d'Ivoire*

RÉSUMÉ

La viande grillée dite « choukouya » et les peaux de bœuf appelées « kplo » sont fortement consommées en Côte d'Ivoire. Cependant, dans le District d'Abidjan, leur cuisson se fait principalement avec des combustibles résineux, peu recommandables tels que le bois d'hévéas, les pneus usagés et les débris de caoutchouc. Ces combustibles dégagent des composés toxiques pour l'alimentation humaine parmi lesquels figurent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), cancérigènes ou mutagènes. L'objectif de cette étude est d'évaluer les risques alimentaires que courent les consommateurs des viandes et peaux contaminées par les HAP. Une enquête alimentaire a d'abord été menée. Ensuite, soixante (60) échantillons de peaux et 120 échantillons de viandes ont été prélevés et analysés sur une chaîne chromatographie liquide haute performance de marque Agilent. Les résultats ont montré que le bois d'hévéas et les pneus usagés sont les combustibles les plus utilisés. La concentration du benzo(a)pyrène et la somme des concentrations des 4 HAP indicateurs dépassent leurs normes respectives (2 µg/kg et 12 µg/kg). La dose journalière d'exposition (DJE) vaut 1,78 µgTEQ/kg pc/j. Les ERI, supérieurs à 10^{-5}, indiquent la survenue d'effets cancérigènes ou mutagènes. En perspectives, les populations seront sensibilisées sur les bonnes pratiques culinaires.

Mots clés : viande ; peaux ; HAP ; risques

Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons due to consumption of grilled meat "choukouya" and beef skins "kplo"

Abstract

Grilled meat called "choukouya" and beef skins known as "kplo" are widely consumed in Côte d'Ivoire. However, in the District of Abidjan, their cooking is mainly done with resinous fuels, which are not very savory such as rubber wood, used tires and rubber debris. These fuels emit compounds toxic to human consumption, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), carcinogenic or mutagenic. The objective of this study is to assess the dietary risks faced by consumers of meat and skins contaminated with PAHs. A food survey was first conducted. Subsequently, sixty (60) hide samples and 120 meat samples were collected and analyzed on an Agilent high performance liquid chromatography chain. The results showed that rubber wood and used tires are the most widely used fuels. The concentration of benzo(a)pyrene and the sum of the concentrations of the 4 indicator PAHs exceed their respective standards (2 µg/kg and 12 µg/kg). The daily intake of exposure (EDI) is 1.78 µgTEQ/kg bw/day. ERIs, greater than 10^{-5}, indicate the occurrence of carcinogenic or mutagenic effects. In perspective, populations will be made aware of good culinary practices.

Keywords: meat; skins; PAHs; risks

1. Introduction

Les produits d'origine animale représentent une composante essentielle du régime alimentaire et des moyens d'existence des habitants. En Côte d'Ivoire, particulièrement dans le district d'Abidjan les populations apprécient la viande grillée communément appelé « choukouya », la peau de bœuf appelée « kplo ». Malheureusement, selon une enquête de terrain, des combustibles peu recommandables sont utilisés pour la cuisson de la viande ou le décapage des peaux. En effet, certains artisans utilisent du bois d'hévéas ou de récupération, disponible, de moindre coût cependant résineux ou présentant de la peinture ou du verni, pour la cuisson de la viande dans les fours métalliques artisanaux. D'autres artisans utilisent des pneus, des articles en plastique ou en caoutchouc, pour décaper les peaux d'animaux**.** Ces processus de prétraitement et de cuisson sont des sources de fumées toxiques. En effet, ces fumées génèrent des

composés toxiques pour l'alimentation humaine parmi lesquels figurent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), cancérigènes, mutagènes **[1;2]**.
L'exposition prolongée à certains HAP conduit à une augmentation du risque de développer un cancer **[3]**. De même, la consommation de viande rouge et de charcuterie augmente le risque de cancer colorectal. Les HAP sont aussi reconnus pour induire de nombreux autres effets toxiques tels que ceux d'ordre hépatique **[4;5].**
En Côte d'Ivoire, il est dénombré entre 15 000 et 20 000 nouveaux cas de cancer par an dont 20% sont liés à l'alimentation **[6].** La conservation des aliments particulièrement celle des viandes et des abats pour une consommation efficiente requiert souvent des techniques de fumage et de cuisson sources importantes de HAP. La présence de ces molécules dans l'environnement et particulièrement dans les aliments, pourrait constituer un risque pour la santé humaine. Dès lors, la détermination de l'état de contamination de ces denrées devient capitale dans la préservation de la santé des populations. Ainsi, l'objectif général de cette étude est d'évaluer les risques liés à la consommation des viandes et peaux contaminées par les HAP.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

L'étude s'est déroulée dans trois communes du district d'Abidjan, retenues pour leur intense activité de décapage et de restauration. Il s'agit des communes d'Abobo, de Port-Bouët et de Yopougon. Deux sites de décapage et six sites de grillade ont été retenus.

2.2. Échantillonnage

Echantillonnage des peaux

L'un des deux sites de décapage est situé dans la commune d'Abobo et repéré par les coordonnées GPS 5°27'4''N et 3°58'29''W. L'autre se trouve dans la commune de Port-Bouët avec pour coordonnées GPS 5°15'45''N et 3°58'11''W. Deux campagnes d'échantillonnage ont été effectuées : la première a eu lieu en mars 2017 et a été consacrée à la collecte des échantillons de peaux d'Abobo. Quant à la deuxième, elle a été effectuée en août 2017 dans la commune de Port-Bouët.
Des peaux de bœuf décapées aux bois d'hévéas enflammés ont été achetées sur le site. Après le décapage, elles ont été nettoyées et ont présenté l'aspect de la **figure 1**. Après cuisson et ramollissement à la potasse, les échantillons ont été conditionnés. La **figure 2** montre des échantillons de peaux lors de leur conditionnement.



Figure 1: Aspect des peaux après nettoyage



Figure 2: Conditionnement des peaux

Echantillonnage de la viande

Le **tableau I** présente les coordonnées GPS des six sites de grillade.

Tableau I : Coordonnées GPS des sites de grillade

Port-Bouët	Yopougon
Site I :5°15'34''N et 3°58'5''W	Site IV : 5°21'18''N et 4°4'45''W
Site II :5°15'35''N et 3°58'9''W	Site V : 5°21'14''N et 4°4'27''W
Site III : 5°15'33''N et 3°58'8''W	Site VI : 5°20'47''N et 4°3'54''W

Deux campagnes d'échantillonnage de la viande ont été menées. La première a eu lieu en février 2017 dans la commune de Yopougon où la viande a été confiée à trois artisans installés sur trois sites différents de grillade de viande. La deuxième s'est effectuée en juillet 2017 dans la commune de Port-Bouët selon la même méthodologie.
De la viande fraiche a été achetée et divisée en deux parties. Une première partie a servi à constituer les échantillons de viande fraiche et une seconde partie a été grillée à l'aide du bois d'hévéas. Après cuisson et refroidissement, les échantillons de viande grillée ont été conditionnés. Les **figures 3 et 4** présentent la viande en cuisson (grillade) et le conditionnement d'échantillons de viande grillée.



Figure 3 : viande en cuisson à la grille



Figure 4 : Conditionnement des échantillons de viande

Au total, soixante (60) échantillons de peaux ont été collectés sı
échantillons de viandes ont été collectés sur les six sites de cuisson p

2.3. Analyse des échantillons

Le dosage des HAP s'est fait selon la norme ISO 15753:2016 qui décrit la méthode de détermination de ces molécules dans les corps gras d'origines animale et végétale. Dans la présente étude, il s'est agi de doser les 9 molécules de HAP suivantes : benzo(a)pyrène; benzo(a)anthracène; benzo(a,h)anthracène; benzo(b)fluoranthène; benzo(k)fluoranthène; benzo(g,h,i)perylène; chrysène; fluoranthène; indéno(1,2,3-c,d)pyrène. Un CLHP de marque Agilent 1100 séries couplé à un détecteur fluorimétrique a été utilisé.
Le mode opératoire mis en œuvre pour la détermination des teneurs en HAP est celui utilisé par **YAYA et *al.* [7]**.

2.4. Evaluation de risques alimentaires

Le risque considéré découle uniquement de l'exposition par ingestion des aliments qui sont la peau « kplo », la viande grillée « choukouya » et la viande à cuisiner. Pour évaluer les risques, la méthode standardisée de la FAO/OMS a été utilisée **[8]**. La dose journalière d'exposition DJE, les ratios de danger R_D et les excès de risque individuel ERI ont été calculés à l'aide des formules suivantes :

DJE=AJE/PC ; R_D= DJE/DJA ; ERI=DJE$\times \frac{T}{Tp} \times$ ERU avec l'AJE l'apport journalier estimé ; l'ERU l'excès de risque unitaire ; la DJA la dose journalière admissible ; le temps d'exposition T=5 ans ; le temps de pondération Tp=70 ans et PC le poids corporel déterminé par l'enquête alimentaire.

3. Résultats et discussion

3.1. Niveaux de contamination et évaluation de l'exposition

Parmi les HAP, le chrysène présente les plus fortes concentrations moyennes dans les peaux, à Abobo et Port-Bouët. Dans les échantillons de viandes grillées (choukouya) issus de Port-Bouët et de Yopougon, le chrysène et le fluoranthène présentent les plus fortes concentrations moyennes. Les concentrations moyennes du benzo(a)pyrène et la somme des concentrations moyennes des 4 HAP indicateurs du Conseil Européen (CE) sont au-delà des LMR fixées respectivement à 2 µg/kg et 12 µg/kg **[9]**.Il convient de relever que les 4 HAP indicateurs sont : le benzo(a)pyrène; le benzo(a)anthracène; le benzo(b)fluoranthène et le chrysène. La forte concentration du chrysène pourrait s'expliquer par sa présence dans la résine provenant des bois d'hévéas, combustibles les plus fréquemment utilisés pour le décapage des peaux et la cuisson de la viande. En effet, certaines plantes comme les conifères peuvent créer, par exemple, du phénanthrène ou du chrysène présent dans la résine **[10]**. De même, sa formation

lors de la combustion du caoutchouc, substance constituant les pneus utilisés pour le décapage, serait aussi à l'origine de son abondance **[11].**

L'enquête a montré que la consommation journalière moyenne de peaux (kplo), viande fraiche et de viande grillée (choukouya) est respectivement de 70 g, 20 g et 80 g dans la commune de Port-Bouët. Cette commune, avec la ration la plus complexe constituée des trois matrices, a été retenue pour le calcul des expositions. Aussi, le poids corporel moyen est de 65 kg.

Pour calculer l'AJE et la DJE, le facteur d'équivalent toxique (FET_p) pour chaque molécule a été pris en compte **[12]**. Comme le FET du B(A)P est de 1, il a été gardé comme référence. Les résultats obtenus figurent dans le **tableau II**.

Tableau II : Dose journalière estimée (DJE)

Matrice	**Consommation alimentaire moyenne (g/pers/j)**	**AJE** (µgTEQ/kg/j)		**DJE (** (µgTEQ/kg pc/j)	
		B(A)P	**∑HAP**	**B(A)P**	**∑HAP**
Peaux	70	5,643	16,754	0,087	0,258
Viande fraiche	20	0,245	1,650	0,004	0,025
Viande grillées	80	3,777	97,305	0,058	1,497
		DJE=AJE/PC (µgTEQ/kg.pc/j)		**0,149**	**1,780**

Les résultats indiquent une exposition globale aux HAP qui est égale à 1,78 (µgTEQ/kg pc/j) supérieure à la dose virtuellement sûre (DVS) de 0,14 µg TEC/kg pc/j **[13].** Elle est constituée de l'exposition engendrée par la consommation des peaux (0,258 µgTEQ/kg pc/j), de la viande grillée (1,497 µgTEQ/kg pc/j) et de la viande fraiche (0,025 µgTEQ/kg pc/j). Il ressort que la viande grillée a la contribution la plus forte avec 84 % suivie des peaux (15 %) et de la viande fraiche (1 %).

3.2. Caractérisation du risque alimentaire

Cas des effets à seuil : ratio de danger (RD) relatif aux HAP

Dans le cas des effets à seuil le **tableau III** présentent les ratios de danger pour le B(A)P et le cumul des 4 HAPindicateurs.

Tableau III : Ratio de danger (RD) pour les HAP

	B(A)P	**∑4HAPind**
VTR	0,14 µg/kg/jour	0,5 µg/kg/jour
DJE	0,149	119,97
R_D = DJE/VTR	1,064	239,94

Il ressort que les ratios de danger sont supérieurs à 1 pour le benzo(a)pyrène et le cumul des 4 HAP indicateurs. La survenue d'effets indésirables liés aux HAP est possible. Ces effets peuvent être des douleurs abdominales, des vomissements des troubles neurologiques (céphalées, hallucinations, convulsions)**.** Ils peuvent être d'ordre hépatique, hématologique ou immunologique **[14 ;15].**

Cas des effets sans seuil : excès de risque individuel (ERI)

Pour caractériser les risques dus à la toxicité chronique sans seuil, les ERI ont été calculés en tenant compte des ERU du benzo(a)pyrène et celui du cumul des 4 HAP indicateurs. Pour le B(a)P l'ERU_o établi par le RIVM est de 2 $(mg/kgpc/j)^{-1}$. Cette valeur découle d'une DVS de 50 ng/kgpc/j pour un excès de risque de cancer de 10^{-5} **[16].** En appliquant les FET au cumul des 4 HAP indicateurs l'ERU correspondant vaut 2,574 mg/kg pc/j. D'où les ERI calculés qui figurant dans le **tableau IV**.

Tableau IV: ERI calculés dus au B(a)P et au cumul des 4HAPind

HAP	**ERU $(mg/kg\ pc/j)^{-1}$**	**DJE (mg/kg pc/j)**	**ERI**
B(a)P	2	0,000149	$2,128.10^{-5}$
$\sum HAP_{ind}$	2,574	0,11997	$2,205.10^{-2}$

Les résultats montrent qu'en ce qui concerne les effets sans seuil, les excès de risque individuels (ERI) calculés sont supérieurs à la norme 10^{-5}. Par conséquent, il y a survenue d'effets cancérigènes ou mutagènes.

4. Conclusion

Les consommateurs sont exposés aux HAP. Il y a survenue aussi bien des effets à seuil (troubles neurologiques) que des effets sans seuil (cancérigènes ou mutagènes) liés aux HAP. En perspectives, il s'agira de mener des campagnes de sensibilisation sur les bonnes pratiques culinaires et sur l'utilisation du bois d'hévéas comme bois d'œuvre et d'ébénisterie.

Références bibliographiques

[1].INERIS. Métaux-mercure. Rapport final. DRC-02-39266-AIRE /étude 10-782 fmr.,**(2002)**, 87p.

[2]. Aliapur. Extrait du document de référence ALIAPUR R&D 2009 sur l'utilisation des pneus usagés comme combustible alternatif : valeurs de référence et protocoles de caractérisation. Aliapur – R&D – juillet 2009, **(2009)**, 15p.

[3].Okona-Mensah, K. B.; Battershill J.; Boobis, A.; Fielder, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. Food and Chemical Toxicology, 43, **(2005)**, pp 1103-1116.

[4].**Bastide N**. Fer héminique et cancérogénèse colorectale : étude des mécanismes et recherche de stratégies préventives. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, **(2012)** 198p.

[5].**CSS**.Viande rouge, charcuterie à base de viande rouge et prévention du cancer colorectal. Résumé. Avis du conseil supérieur de la santé numéro 8858, **(2013),** 4p.

[6].**ALIAM/AILC**. Alliance des ligues francophones africaines et méditerranéennes. Association Ivoirienne de Lutte Contre le Cancer. Interview intitulé « manger de la viande braisée est un risque de cancer», (**2014)** , 6p.

[7].**Yaya, C.; Soro, D. B.; Aboua, K. N.; Kouadio, D. L.; Diarra, M.; Ehouman, A. G. S.; Méité, L.; Traoré, K. S.; Dembelé, A.** Levels of contamination of meat and offal (skins) by polycyclic aromatic hydrocarbons during grid cooking or following pre-treatment of tire stripping. Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences **(2019a)** Vol. 9, No. 3; pp372-379.

[8]. FAO/OMS. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et l'Organisation mondiale de la Santé. Environmental Health Criteria; 240, Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food. ISNB 978 92 4 157240 8. (http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_240_6_eng_Chapter3.pdf) **(2009)**

[9]. CE. Règlement (CE) n o 835/2011 de la Commission du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les denrées alimentaires. Journal officiel de l'Union européenne L 215, (**2011) ,** 8p.

[10]. Hansen, D.; Di Toro, D.; McGrath, J.; Swartz, R.; Mount, D.; Burgess, R.; Ozretich, R.; Bell H.; Linton, T. Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: PAH mixtures. USEPA, Narragansett, RI: Duluth, MN: Newport, Or. **(2003),** 175p.

[11]. INERIS. Caractérisation des émissions de polluants engendrés par l'incendie de cinq produits types. Rapport d'Etude DRC-09-93632-01522A. (**2009).** 48p.

[12]. Nisbet I.C.T et LaGoy P.K., 1992. Toxic equivalency factor(TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, pp270-300.

[13]. Brune H.; Deutsch-Wenzel, R. P.; Habs, M.; Ivankovic, S. and Schmähl, D. Investigation of the tumourigenic response to benzo(a)pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague-Dawley rats. Journal of Cancer Research and Clinical Oncology, 102, (**1981) ,** pp153-157.

[14]. Bismuth C.; Baud F.; Conso F.; Dally S.; Fréjaville J.-P.; Garnier R. and Jaeger A. "Toxicologie clinique ". Flammarion Médecine-Sciences, 5ème édition, Paris, **(2000)**, 1092p.

[15]. OFSP. Office Fédéral de la Santé Publique, unité de direction protection des consommateurs Juillet 2012. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), **(2012)**, 3p.

[16]. INERIS. « Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), Evaluation de la relation dose réponse pour des effets cancérigènes. Approche substance par substance : FET et approche par mélange. » Rapport final, 18 décembre 2003, **(2003**), 64p.

Impact des activités minières sur la qualité physique et chimique des eaux de de rivière : Cas de la rivière Bia en Côte d'Ivoire

Ahbeauriet Ahmed OUATTARA[1]*., Maley-Pacôme SORO[2] ., Konan Lopez KOUAME[1]., Urbain Paul GNONSORO[1]., Horo KONE[1].

[1]*Département de Sciences et Techniques, Université Alassane Ouattara, BP V 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie du milieu, UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*
Courriel de l'auteur correspondant : ahbeauriet@gmail.com

Résumé
Les eaux des fleuves représentent les principales sources d'eau douce pour les populations locales dans les pays en voie développement. Toutefois, les activités d'orpaillage clandestin provoquent une dégradation de la qualité des eaux de surface, les rendant ainsi, impropre à la consommation. Ces dernières décennies, l'activité d'orpaillage clandestin est devenue la principale source de pollution de certains cours d'eau. Afin de mieux comprendre l'impact de l'orpaillage clandestin sur la qualité des eaux de surface, nous avons évalué les paramètres physique et chimique du fleuve Bia. Les valeurs ont été de 27,22 °C pour la T°C, de 6,90 pour le pH, de 649,60 [µS/cm] pour la conductivité, de 324,80 [ppm] pour les TDS et de 3,95 [ppm] pour l'oxygène dissous. Les résultats des mesures des paramètres physique et chimique ont révélé que les activités d'orpaillage influence la qualité des eaux de surface et présentent un risque sanitaire majeur pour l'homme à travers la consommation des eaux. Sur la base des résultats de cette étude, des mesures préventives urgentes doivent être prises pour diminuer les rejets anthropiques dans les eaux des fleuves. Cela permettra d'éviter les catastrophes écologiques causées par les activités d'orpaillage.
Mots clés : Paramètres physique et chimique, fleuve, eau, orpaillage clandestin.

Impact of mining activities on the physical and chemical quality of river water: Case of Bia River in Côte d'Ivoire

Abstract
River water is the main source of fresh water for local populations in developing countries. However, illegal gold mining activities cause a degradation of the quality of surface waters, making them unfit for consumption. In recent decades, illegal gold mining has become the main source of pollution in some rivers. In order to better understand the impact of illegal gold panning on surface water quality, we evaluated the physical and chemical parameters of the Bia River. Values were 27.22°C for T°C, 6.90 for pH, 649.60 [µS/cm] for conductivity, 324.80 [ppm] for TDS, and 3.95 [ppm] for dissolved oxygen. The results of the physical and chemical parameter measurements revealed that gold panning activities influence the quality of surface waters and present a major health risk for humans through water consumption. Based on the results of this study, urgent preventive measures must be taken to reduce anthropogenic discharges into river waters. This will avoid ecological disasters caused by gold mining activities.
Keywords: Physical and chemical parameters, river, water, illegal gold mining.

Introduction
Le bassin versant des fleuves constituent des milieux économiquement et écologiquement important pour l'homme, les espèces animales et végétales. Les bassins versant abritent la majorité des activités de l'homme. De plus, les eaux de ces fleuves sont utilisées par la population locale comme eau de boisson et pour d'autres usages domestiques car n'ayant pas accès à l'eau potable. Cependant, L'intensification des activités minières et particulièrement clandestines couplés aux activités agricoles et urbaines ont entrainés une dégradation de la qualité des eaux des fleuves **[1-2]**. En effet, ces activités modifient les paramètres physiques et chimiques des cours d'eau tels que le pH, le TDS, la température, l'oxygène dissous (OD) et la conductivité (CE). Cette modification peut avoir des conséquences néfastes sur la santé de l'homme et les organismes aquatiques et animales et rendre l'eau des fleuves impropres à la consommation **[3-4]**. Le fleuve Bia en Côte d'Ivoire subit de fortes pressions provenant notamment des activités minières. L'orpaillage clandestin intenses au Ghana, pays ou le fleuve Bia prend sa source, déversent d'énorme quantité de résidus dans les eaux du fleuve dégradant ainsi la qualité des eaux du fleuve **[1-3]**. Les eaux de ce 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 qualité des eaux du fleuve impactée par les activités minières.

Notre travail a pour objectif d'étudier l'impact des activités minières sur la qualité des eaux du fleuve Bia. Pour atteindre cet objectif, l'étude portera sur l'évaluation des mesures des paramètres physiques et chimiques des eaux du fleuve.

2-MATERIEL ET METHODES

2.1-Sites d'échantillonnage

La zone d'échantillonnage couvre toute la partie du fleuve Bia en Côte d'Ivoire. La Bia prend sa source au Ghana, traverse l'Est de la Côte d'Ivoire avant de se jeter dans la lagune Aby au niveau de la ville d'Adiaké, le fleuve est long de 120 km avec un débit annuel de 104 m^3/s. 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 et la banane. Dans notre étude cinq stations ont été sélectionnées le long de la rivière.

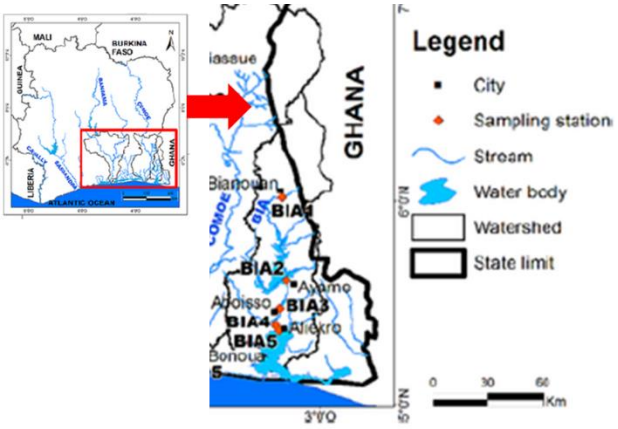


Figure I: Localisation des sites d'échantillonnage sur le fleuve Bia.

2.2-Mesure des paramètres

Dans notre étude, le pH, le solide total dissous en anglais total dissolved solids (TDS), la température, l'oxygène dissous (OD) et la conductivité électrique (CE) ont été mesurés *in situ* avec un multi paramètre HANNA HI 9828.

3-Résultats et discussion

Les valeurs des paramètres sont présentées par la figure 2.

Les valeurs de température de l'eau obtenues ont varié de 25,51 à 28,61°C avec une valeur moyenne de 27,22 ± 1,25°C (Fig. 2a). La valeur la plus élevée a été observée à la station BI4 (28,61 °C) (Krindjabo). La température de l'eau n'a pas varié de manière significative entre les stations. Les valeurs de la température de l'eau peuvent être la cause de l'insolation [5], cependant, les variations observées peuvent être dues aux périodes d'échantillonnage. Les changements significatifs de la température de l'eau entraînent des changements importants dans la distribution géographique des espèces aquatiques et la biogéochimie des écosystèmes fluviaux [3].

Les valeurs du pH de l'eau ont varié entre 6,37 et 7,36 avec une valeur moyenne de 6,90 ± 0,36 (Fig. 2b). Le pH de la rivière a montré de faibles fluctuations entre les stations. Le pH de l'eau a été plus faible à la station en amont du fleuve Bia (BI1 - Bianouan) qu'aux autres stations. La valeur plus faible du pH (6,37 unités) observée à la station BI1-Bianouan est probablement une conséquence de la forte teneur en matières organiques dans le cours d'eau, ce qui entraîne une diminution du pH pendant le processus de reminéralisation [6]. Les apports de matière organique ont probablement été plus importants en amont du fleuve, le long du bassin versant du fleuve au Ghana (en particulier à la source), conduisant à une baisse progressive du pH de l'eau. D'autre part, les débits élevés ont conduit à des apports plus importants de nutriments d'origine agricole et urbaine le long du favorisant une augmentation progressive du pH de l'eau jusqu'à 7,36 unités à la station BI5-Thomandié. Une augmentation de l'activité algale (photosynthèse) alimentée par des apports plus importants de nutriments d'origine agricole et anthropique semble être la cause de l'augmentation progressive du pH

pendant la période de fort débit. Lorsque les algues absorbent du dioxyde de carbone au cours de la photosynthèse, elles augmentent le pH en augmentant le niveau d'ions hydroxyde [3].
Les valeurs de conductivité électrique (CE) ont varié entre 40 et 1632 et µS/cm, avec une valeur moyenne de 649,60 ± 812,15 µS/cm (Fig. 2c). Par ailleurs, la CE a varié significativement entre la station amont (BA1) et celle de l'embouchure (BI5). Les valeurs les plus élevées ont été observées étaient µS/cm dans les stations BI1 et BI2 en amont.



Figure 2 : Variation des paramètres physiques et chimiques.

Les concentrations de TDS ont montré des variations spatiales significatives dans les stations ($p < 0,05$,) (Fig. 2d), et ont atteint leurs valeurs les plus élevées aux stations amont BI1 (816 mg/L) et BI2 (720 mg/L).
Les résultats montrent que le fleuve Bia a été fortement minéralisée en amont en raison des activités minières exercées dans le bassin versent au Ghana. Un autre facteur important est que la CE, le TDS et la salinité sont affectés par la géologie de la région à travers les flux d'eau, les précipitations et le processus d'évaporation et de précipitation. Ces cours d'eau traversent des zones de sols argileux (ferralitiques) qui ont tendance à augmenter l'EC et le TDS en raison de la présence de matériaux qui s'ionisent lorsqu'ils sont lavés dans l'eau [3].
Les gammes de concentration d'oxygène dissous (OD) de l'eau ont été (1,85 - 6,52 mg/L) avec une valeur moyenne de 3,95 ± 1,99 mg/L (Fig. 2e). L'OD a montré de moyennes fluctuations entre les stations. En outre, les résultats ont montrés une différence significative entre les stations BI1 et BI3. De façon générale, le fleuve Bia est bien oxygéné. Néanmoins, de faibles niveaux d'oxygène dissous, ont été observés en amont du fleuve. Ceci serait le résultat d'une augmentation de la charge en nutriments

et de la décomposition de la matière organique (feuilles, débris et déchets animaux), qui se produit généralement dans les fleuves avec des taux de rinçage limités et des débits faibles [7].

Conclusion

Le suivi de l'état des eaux fluviales en Côte d'Ivoire représente un défi majeur pour les dirigeants car ces cours d'eau sont vitaux pour la subsistance des populations. Cette étude a permis d'évaluer la qualité des eaux du fleuve Bia impactés par les activités humaines. Il en ressort que les activités minières exercent une forte pression sur la qualité des eaux du fleuve. 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 dégradation de la qualité des fleuves.

Références bibliographiques

[1] 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.
[2] 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.
[3] Soro MP, N'goran KM, Ouattara AA, Yao KM, Kouassi NLB, Diaco T. 2023. Nitrogen and phosphorus spatio-temporal distribution and fluxes intensifying eutrophication in three tropical rivers of Côte d'Ivoire (West Africa). Marine Pollution Bulletin, 186; 114391.
[4] World Health Organization (WHO). 2006. Guidelines for drinking water quality. 2nd Edn, Recommendations, WHO, Geneva 1.
[5] Ota, M., Takenaka, M., Sato, Jr, Y., R.L.S., Inomata, H., 2015. Effects of light intensity and temperature on photoautotrophic growth of a green microalga, Chlorococcum littoral. Biotechnol. Rep. 7, 24–29.
[6] Aguiar, V.M.de C., Neto, J.A.B., Rangel, C.M., 2011. Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study. Mar. Pollut. Bull. 62, 1915–1919.
[7] Conley, D.J., Carstensen, J., Ærtebjerg, G., Christensen, P.B., Dalsgaard, T., Hansen, J.L.S., Josefson, A.B., 2007. Long-term changes and impacts of hypoxia in Danish coastal waters. Ecol. Appl. 17, S165–S184.

Optimisation de l'élimination du Bisphénol A sur le charbon actif microporeux dérivé de cosses de *Hyphaene Thebaica* par la méthodologie de surface de réponse via l'adsorption à courant croisé

AMADOU KIARI Mahamane Nassirou[1, 2*], KONAN Affoué Tindo Sylvie[3], KONE Horo[4], MALAM ALMA Maman Mousbahou[2], YAO Kouassi Benjamin[1]

[1]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (INP-HB), BP 1093 Yamoussoukro/Cote d'Ivoire*

[2]*Laboratoire Matériaux, Eaux et Environnement (LAMEE), Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni (UAM), BP 10662 Niame y/Niger*

[3]*Laboratoire de thermodynamique et physico-chimie du Milieu(LTPCM), UFR SFA ; Université Nangui Abrogoua ; Abidjan/Cote d'Ivoire*

[4]*Département des Sciences et Technologies, Université Alassane Ouattara de Bouaké, BP V18 Bouaké 01, Cote d'Ivoire*

Résumé :

Le charbon actif est un matériau adsorbant utilisé pour éliminer des polluants présents dans les eaux usées. Malheureusement ces matériaux utilisés par les industriels sont très coûteux. C'est pourquoi des recherches sont menées dans le but de produire des charbons actifs à faible coût à partir de biomasses naturelles. L'objectif général de la présente étude est d'optimiser les conditions de préparation de charbon actif microporeux pour éliminer le bisphénol A (BPA). Les conditions optimales ont été définies à une température de 500,850 °C et un temps de 4,99 heures. Un charbon actif à caractère microporeux a été obtenu avec une surface spécifique de 705,915 m^2/g, un volume total de pore de 0,906 cm^3/g et un diamètre moyen de pore de 1,66 nm. Le charbon actif a été analysé par différentes techniques telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage couplée avec la spectroscopie à dispersion d'énergie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la surface spécifique Brunauer Emmett Teller [1–3]. Le charbon actif a été utilisé comme adsorbant très efficace pour éliminer le BPA en solution aqueuse. En vue d'optimiser les performances de l'élimination de BPA, une adsorption à courant sera utilisée.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, cosses de *Hyphaene Thebaica*, bisphénol A, Optimisation.

Optimization of Bisphenol A removal on microporous activated carbon derived from *Hyphaene Thebaica* shells by response surface methodology via cross-current adsorption

Abstract:

Activated carbon is an adsorbent material used to remove pollutants from wastewater. Unfortunately, the materials used by industry are very expensive. This is why research is being carried out to produce low-cost activated carbons from natural biomasses. The overall aim of the present study is to optimize the conditions for preparing microporous activated carbon to remove bisphenol A (BPA). Optimum conditions were defined at a temperature of 500.850°C and a time of 4.99 hours. A microporous activated carbon was obtained with a specific surface area of 705.915 m^2/g, a total pore volume of 0.906 cm^3/g and an average pore diameter of 1.66 nm. Activated carbon was analyzed by various techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Brunauer Emmett Teller specific surface area [1–3]. Activated carbon was used as a highly effective adsorbent to remove BPA from aqueous solutions. In order to optimize BPA removal performance, current adsorption will be used.

Key words: Adsorption, activated carbon, *Hyphaene Thebaica shells*, bisphenol A, Optimization.

1. Introduction

A l'heure actuelle, la production de déchets devient de plus en plus croissante dans le monde. En effet, la gestion de ces déchets constitue l'un des principaux problèmes dans les pays en développement (PED). La quantité de déchets est en augmentation croissante en raison de l'explosion démographique et de l'urbanisation [4]. Parmi ces déchets, ceux qui sont biodégradables sont transformés par la nature. Par contre, ceux qui ne le sont pas ou le sont partiellement en lieu et place de difficilement s'accumulent dans la nature et la polluent [5]. Malheureusement dans les pays en développement, la méthode de traitement des déchets est la mise en décharge, l'incinération et le compostage. Cependant, cette méthode ne semble pas être l'approche la plus rationnelle, en raison des sous-produits générés lors de la décomposition de ces déchets. Pour pallier à ce problème, des chercheurs ont trouvé les moyens techniques pour valoriser ces déchets solides en tant que précurseur pour la préparation de charbon actif à faible coût. Le charbon actif est un matériau bien connu utilisé comme adsorbant. Il peut s'obtenir à

partir de matières riche en carbone qui peuvent être d'origine végétale ou minérale. Ses fonctions de surface et ses propriétés texturales (surface spécifique, distribution de tailles de pores), leur donnent la propriété d'adsorber [6–10]. La fabrication des charbons actifs peut se faire par activation physique, par activation chimique et par activation physico-chimique [11,12]. De nos jours, le charbon actif est utilisé dans divers processus technologiques le traitement de l'eau de consommation et des eaux usées, ou en tant que catalyseur dans les procédés catalytiques en sont quelques-uns de son usage [13]. De nombreux travaux de recherches ont porté sur la préparation des charbons actifs. Plusieurs précurseurs tels que les déchets d'origine végétale comme sont utilisés pour la production des charbons actifs. Ils peuvent être cités entre autres la coque de *Balanites aegyptiaca,* la coque de *Zizyphus mauritiana,* la coque de Hyphaene *thebaica,*[14]**,** les branches ou pétioles du palmier rônier [15,16]**,** les tiges ou cannes de *bambou* [17]**,** *le noix de coco* [18]**,** *le bois d'eucalyptus* [6]**,** *la* graine de *tieghmelia* appelé *makoré* et *delonix* appelé *flamboyant* [19], *la coque de Parinari macrophylla* [9], les *résidus de café* [20] et bien d'autres. Malgré la disponibilité de la biomasse dans la région ouest africaine, certains pays africains continuent d'importer les charbons actifs en grande quantité pour diverses applications notamment pour le traitement des eaux de rejets industriels, le traitement des minerais**,** et bien d'autres. C'est pourquoi, il parait nécessaire de préparer et caractériser des charbons actifs à faible coût à partir d'une biomasse locale disponible. C'est dans cette veine qu'il a été décidé dans la présente étude d'utiliser des Coques de *Hyphaene thebaica,* Graines de *tieghmelia, Hyphaene thebaica* et de *tieghmelia* pour produire du charbon actif.

L'utilisation de ces matières dans ce travail présente un double intérêt :

(i) élaborer des charbons actifs à faible coût d'une part et,

(ii) valoriser cette catégorie de déchets afin de lui donner une valeur ajoutée d'autre part.

L'originalité de ce travail est d'optimiser les micropores par le plan factoriel complet via l'algorithme génétique par la méthode chimique en deux étapes d'activations à l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) comme agent activant.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel végétal

Les coques de *Hyphaene thebaica* (figure a) et de graines de *tieghmelia* (figure b) ont été utilisées pour préparer les charbons actifs. Le palmier doum ou le *Hyphaene thebaica* et le Makoré ou *tieghmelia* sont originaires d'Afrique de l'Ouest. Les coques de *Hyphaene thebaica* et les graines de *tieghmelia* sont difficilement biodégradables ; ce qui représentent un problème environnemental.



(a) (b)

Figure 1 : Coques de *Hyphaene thebaica* (a) et Graines de *tieghmelia* (b)

2.2 Méthodes

2.2.1. Préparation des charbons actifs

Pour la préparation des charbons, deux plans d'expériences ont été utilisés : un plan Hadamard et un plan Factoriel Complet. La méthode utilisée est l'activation en deux étapes [11,12,21,22].

3. Caractérisation des charbons actifs

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser les charbons actifs obtenus.

3.1. L'indice d'iode

L'indice d'iode est une caractéristique importante dans l'évaluation des micropores d'un charbon actif a été déterminée en utilisant la méthode appliquée par (Koné et al., 2021). Ainsi, un volume de 15 mL d'une solution d'iode à 0,2 N est mis en contact avec 0,05 g de charbon actif pendant 30 min. La solution traitée est filtrée puis 10 mL de filtrat ont été dosés par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon 0,1 N. Un essai à blanc a été effectué dans les mêmes conditions en absence de charbon actif. Enfin l'indice d'iode (I_d) exprimé en mg/g a été calculé en appliquant l'équation (1).

$$I_d = \frac{(\mathrm{Vb} - \mathrm{Vs}) \times \mathrm{N} \times 126{,}9 \times \left(\frac{15}{10}\right)}{\mathrm{m}} \quad (1)$$

Avec, V_b et V_s, les volumes (en mL) de thiosulfate de sodium versé respectivement pendant l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant ; N la normalité de la solution de thiosulfate de sodium et m, la masse de l'adsorbant (en g).

3.2. Capacité de Bleu de méthylène

La capacité d'adsorption du Bleu de méthylène qui est un indicateur de la mésoporosité des charbons actifs a été déterminée [15,24]. Les tests d'adsorption du bleu de méthylène ont été réalisés en mélangeant 0,3 g de charbon actif avec 100 mL de solution de bleu de méthylène à 1 $g.L^{-1}$. Après agitation pendant 24 h, le mélange est filtré et la concentration résiduelle de bleu de méthylène est mesurée à 664 nm en utilisant un spectrophotomètre UV/VIS. La capacité d'adsorption du Bleu de méthylène (I_{BM}) est donnée par la formule suivante :

$$\mathrm{I_{BM}} = \frac{(C_i - C_r)}{m} \times V \quad (2)$$

Avec, C_i et C_r les concentrations initiale et résiduelle de bleu de méthylène (en $g.L^{-1}$) ; V, le volume (en L) de la solution de bleu de méthylène utilisé pour les tests d'adsorption et m, la masse (en g) de charbon actif.

3.3. pH de point de charge de nulle (pHpzc)

Le pH de point de charge de nulle (pHpzc) qui permet de connaître la charge nette de la surface du matériau a été déterminé selon la méthode décrite par (Konan et al., 2020)**.** Un volume de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) est introduit dans les réacteurs contenant 0,15 g de charbon actif à analyser. Le pH de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation, à une température de 25 °C. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de papier filtre. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. On trace le graphe $\Delta pH = f(pH_i)$, où $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$. Le pH_{pcn} est défini comme étant le point d'intersection entre de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro.

3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS) du charbon actif

L'analyse microscopique électrique à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie de surface du charbon actif. Pour cela, un spectrophotomètre de marque Hirox, SH4000 M a été utilisé. Cet appareil permet d'évaluer la morphologie du charbon. Quant à l'analyse EDS est une méthode analytique utilisée pour la détermination de la composition chimique des éléments ainsi que la cartographie des éléments chimiques présents. L'analyse a été faite au laboratoire de l'Université de Man/Cote d'Ivoire.

3.5. Détermination de la texture poreuse, volume et le diamètre des pores

L'analyse des pores de charbon actif a été réalisée à l'aide de Gold APP Instruments, V-Sorb 2800S. La méthode de sorption d'azote a été appliquée. La surface spécifique a été évaluée par le multipoint de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Le volume et le diamètre des pores ont été déterminés par la méthode d'adsorption de Barret, Joyner et Halenda (BJH). L'analyse a été faite au laboratoire de l'Université de Man/Cote d'Ivoire.

4. Analyse statistique

Une équation du modèle a été établie dans le but d'analyser la corrélation entre les variables (X_i) et les réponses (Y). Les équations 4 et 5 donnent respectivement la forme de l'équation du modèle pour le

plan Hadamard et le plan factoriel complet. Et les équations 6 et 7 donnent respectivement la forme de l'équation du codage des variables naturelles U et codées X.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i X_i \quad (3)$$

$$Y = b_0 + \sum_{i} b_i X_i + \sum_{ij} b_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

Avec, $b_{0,}$ la valeur du coefficient moyen ; b_i, l'effet des facteurs X_i et b_{ij} l'effet des interactions des facteurs i et j.

$$X_{ij} = \frac{U_{ij} - U_j^0}{\Delta U_j} \quad (5)$$

Réciproquement :

$$U_{ij} = U_j^0 + X_{ij}.\Delta U_j \quad (6)$$

Avec,

U_j^0 : Valeur de la variable naturelle j au centre du domaine ;

U_{ij} : Valeur de la variable naturelle j à l'expérience i ;

ΔU_j : Pas de variation de la variable naturelle j ;

X_{ij} : Valeur la variable codée j pour l'expérience i.

Le traitement des résultats a été fait avec le logiciel Nemrod version 2000.

5. Résultats et discussion

5.1. Criblage des facteurs

L'objectif de cette partie est d'identifier les facteurs qui peuvent avoir un effet sur le procédé de préparation des charbons actifs. L'indice d'iode a été choisi comme réponse. Le tableau I donne les résultats obtenus pour chaque expérience réalisée.

Tableau I : Résultats obtenus pour les différentes expériences

N° Exp	Matière Première	Produit chimique	Concen-tration ($mol.L^{-1}$)	Temps d'imprégnation (h)	T de carbonisation (°C)	Temps de carbonisation (h)	**Indice d'iode ($mg.g^{-1}$)**
1	BHT	H_3PO_4	1	24	500	3	**513,945**
2	BMC	H_3PO_4	3	12	700	3	**723,330**
3	BMC	$ZnCl_2$	3	24	500	5	**513,945**
4	BHT	$ZnCl_2$	3	24	700	3	**856,575**
5	BMC	H_3PO_4	1	24	700	5	**818,505**
6	BHT	$ZnCl_2$	1	12	700	5	**875,610**
7	BHT	H_3PO_4	3	12	500	5	**647,190**
8	BMC	$ZnCl_2$	1	12	500	3	**380,700**

Les estimations et les statistiques des différents coefficients du polynôme sont présentées dans le tableau II.

Tableau II: Différents coefficients

	b_0	**b_1**	**b_2**	**b_3**	**b_4**	**b_5**	**b_6**	**Ecart type**
Indice d'iode	666,22	57,10	9,51	19,03	9,51	152,28	47,58	9,52

Les différents coefficients obtenus vont de 9,51 à 152,28 avec un écart type de 9,52. Selon [27,28], un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure à deux fois l'écart-type. A partir de ces résultats, on remarque que, la matière première à base de *Hyphaene thebaica*, la température et la durée de carbonisation (U_1, U_5 et U_6) influencent les réponses. Le signe positif (+) des coefficients b_2, b_3, et b_4 montre que les facteurs l'agent activant (U_2), concentration de l'agent activant **(**U_3) et le temps d'imprégnation (U_4) doivent être fixés à leur haut niveau (+1) pour améliorer l'efficacité du procédé de préparation de charbon actif. Ainsi la suite de ce travail a été réalisée avec la matière première à base de *Hyphaene thebaica* activé avec H_3PO_4 à 3 M pendant 24 h.

5.2. Optimisation des conditions de préparation des charbons actifs par le plan Factoriel Complet

Les facteurs température d'activation et la durée de carbonisation ont été retenus pour la suite de notre travail. Pour améliorer la performance du procédé sur la qualité des charbons actifs obtenus, nous avons choisi comme réponses l'indice d'iode (Y_1) pour optimiser les micropores et la capacité d'adsorption de bleu de méthylène (Y_2) pour minimiser les macropores. Le tableau III présente la matrice d'expérimentation et les réponses obtenues.

Tableau III : Matrice d'expérience et des réponses

N°Exp	U_1	U_2	Y_1(mg/g)	Y_2 (mg/g)
1	-1	-1	532.980	114.744
2	1	-1	571.050	137.217
3	-1	1	723.330	193.627
4	1	1	799.470	287.343

Les résultats des 4 essais ont été modélisés selon l'équation polynomiale du premier degré. Ce modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \quad (7)$$

Le traitement des résultats ci-dessus a permis d'obtenir les différentes équations pour chacune des réponses. L'équation du modèle pour optimiser les micropores s'écrit :

$$Y_1 = 656{,}7075 + 28{,}5525\,X_1 + 104{,}6925\,X_2 + 9{,}5175\,X_1X_2 \quad (8)$$

L'équation du modèle pour minimiser les macropores s'écrit :

$$Y_2 = 183{,}2328 + 29{,}0473\,X_1 + 57{,}2523\,X_2 + 17{,}8107\,X_1X_2 \quad (9)$$

5.3. Optimisation globale des conditions de préparation des charbons actifs par l'algorithme génétique

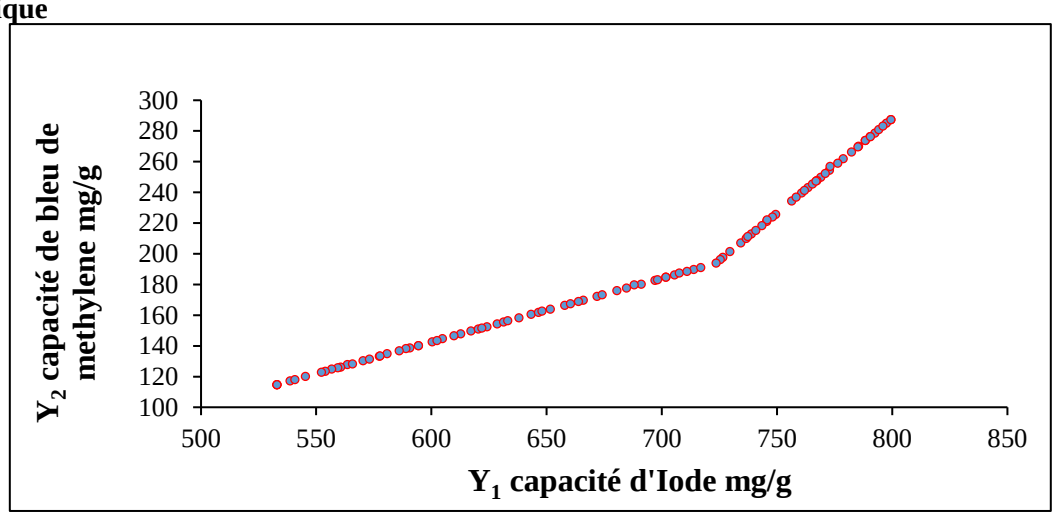


Figure 2: Courbe d'optimisation de micropores via algorithme génétique (front de Pareto)

Les conditions optimales de préparation des charbons actifs sont : 500,850 °C température de carbonisation ; 4,99 heures

6. Caractéristiques du charbon actif obtenu dans les conditions optimales

6.1. Caractéristiques physiques

Le tableau IV présente les caractéristiques physiques du charbon actif préparé après optimisation.

Tableau IV : Caractéristiques physiques

Surface spécifique (m^2/g)	**Volume total de pores (cm^3/g)**	**Diamètre moyen de pores (nm)**
705,615	0,906	1,66

La valeur de la surface spécifique obtenue par la théorie BET est de 705,915 m^2/g. Cette surface est caractéristique d'un charbon actif de bonne qualité. En effet, la surface spécifique obtenue appartient à l'intervalle [500 ; 1500] m^2/g.

6.2. Caractéristiques chimiques

La valeur de l'indice d'iode obtenue au cours de cette étude est du même ordre de grandeurs que celle obtenues dans d'autres études [15,29]. Ces derniers ont obtenu des valeurs respectivement de 655,50 et 599 mg/g.

Tableau V : Caractéristiques chimiques

Indice diode (mg/g)	**Capacité d'adsorption du bleu de méthylène (mg/g)**	**pHpzc**
710,640	188,009	6

La valeur de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène est comparable à celle obtenue par [30] qui ont obtenu une valeur de 200 mg/g. Quant au pH de point de charge nulle (pHpzc) (figure 3), le résultat montre que le charbon actif préparé est acide. Ainsi, le charbon actif sera attracteur d'anions pour un pH < 6 et de cation pour un pH > 6.

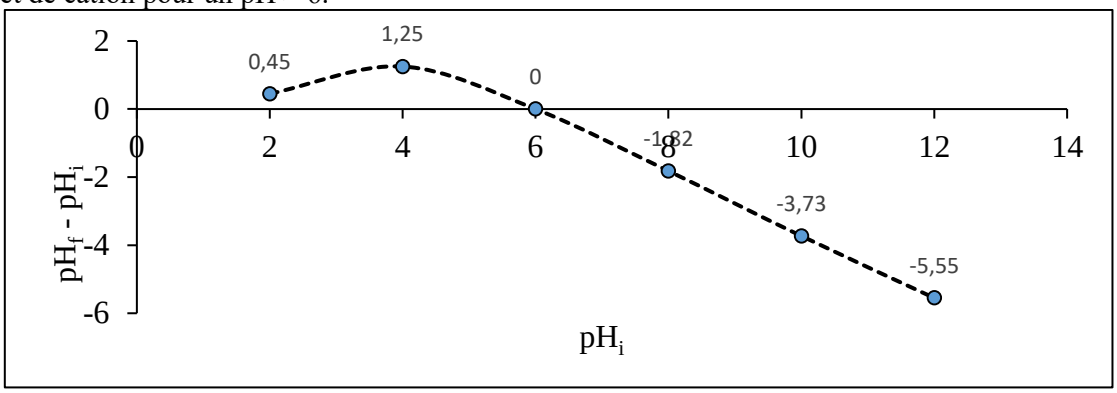
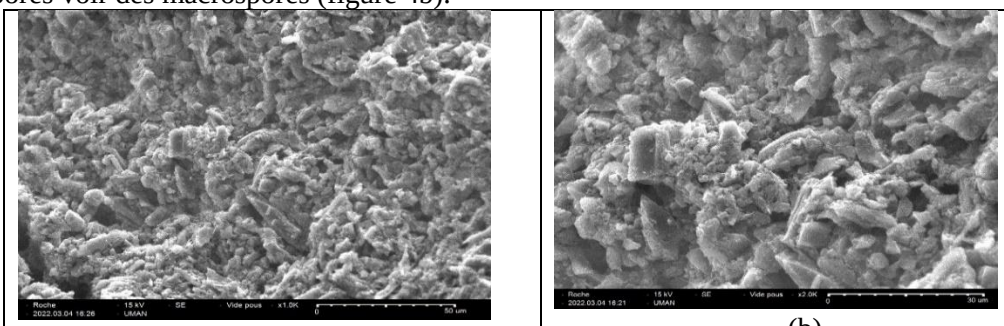


Figure 3 : Courbe de détermination du pH de point de charge nulle du charbon actif obtenu dans les conditions optimales

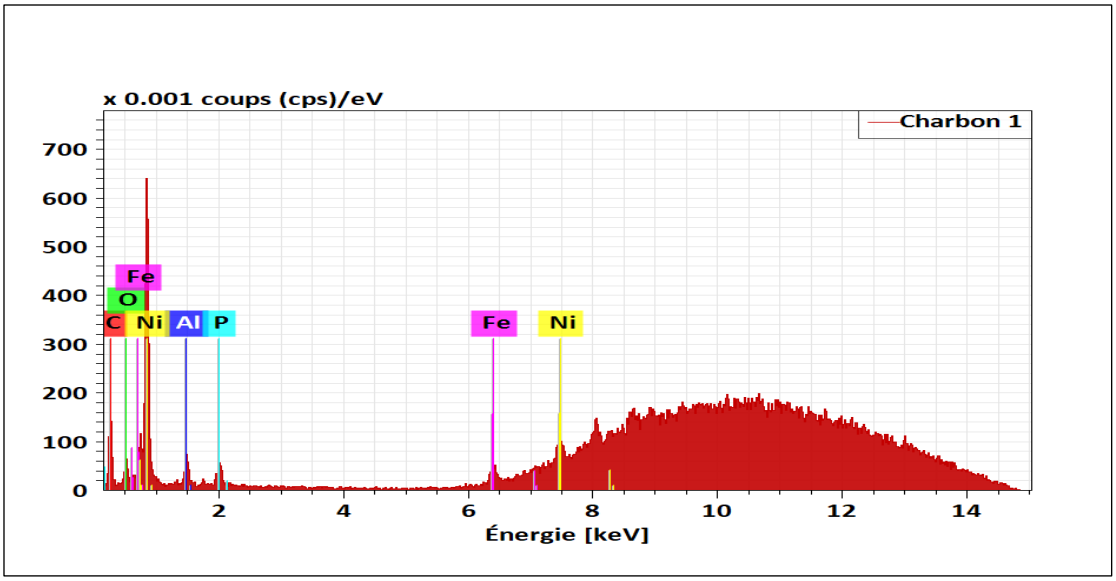
6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS) du charbon actif

La photographie montre que le charbon actif *Hyphaene thebaica* (CA-HT) est poreux. Cette porosité est constituée de pores de différentes tailles. L'on peut observer d'un côté des pores plus réduits qui pourraient être des micropores (figure 4a) et d'autre part des pores plus larges qui pourraient être des mésopores voir des macrospores (figure 4b).



(a) (b)

Figure 4 : Microscopie électronique à balayage (MEB) du charbon actif obtenu dans les conditions optimales



C = 71,79% ; O = 21,74% ; Al = 3,19%

P = 2,45%, Fe = 0,82%

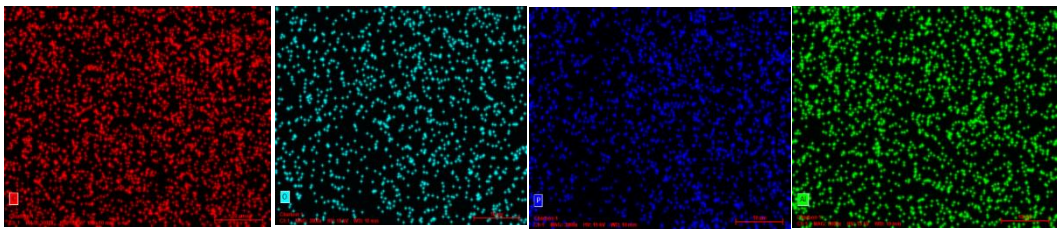


Figure 5: Spectre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et cartographie des éléments

C O P Al

chimiques du charbon actif obtenu dans les conditions optimales

7. Adsorption en mode batch de bisphénol A

7.1 Influence du potentiel d'hydrogène (pH) de la solution de bisphénol A (BPA)

Le pH joue un rôle très important dans le processus d'adsorption. Il influence aussi bien la forme prédominante de la molécule de bisphénol A mais aussi la charge surfacique de l'adsorbant. L'efficacité d'élimination de BPA sur le charbon actif obtenu dans les conditions optimales a été évaluée en ajustant le pH avec des solutions de NaOH ou HCl de concentration 0,1 M dans la plage de 2 à 12.

Conclusion

Cette étude a montré que les coques *Hyphaene Thebaica* sont des précurseurs intéressants pour la préparation de charbon actif microporeux par la méthode chimique en deux étapes d'activations à l'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Le plan factoriel complet via l'algorithme génétique a permis de déterminer les conditions optimales de préparation : 500,850°C la température de carbonisation ; 4,99 heures le temps de carbonisation. La performance de ce charbon actif a été évaluée dans les procédés d'adsorption de bisphénol A.

Remerciements :
Les auteurs tiennent à remercier la Banque mondiale, l'Agence Française de Développement et le Centre d'Excellence Africain (CEA-VALOPRO) pour l'intérêt porté sur la valorisation des déchets en produits à haute valeur ajoutée, en acceptant de soutenir financièrement ce travail de recherche. Conformément aux normes éthiques.

References:

[1] K. Aziz, R. Mamouni, A. Azrrar, B. Kjidaa, N. Saffaj, F. Aziz, Enhanced biosorption of bisphenol A from wastewater using hydroxyapatite elaborated from fish scales and camel bone meal: A RSM@BBD optimization approach, Ceramics International. 48 (2022) 15811–15823. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.119.
[2] M.N.A. Kiari, G.D. Fanou, A.T. Sylvie, A. Ouattara, H. Kone, M.M.M. Alma, E.N. Assidjo, K.B. Yao, Process conditions optimization of plant waste-derived microporous activated carbon using a full factorial design and genetic algorithm, (2022).
[3] G. Issaka, Contrubution à l'étude des organo-argiles : Synthese, caracterisations physicochimiques et application à l'adsorption du bisphenol A, These de Doctorat Science et Technique de l'environnement, Université Joseph KI-ZERBO, 2022.
[4] C. Balogoun, M. Bawa, S. Osseni, M. Aina, Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco, Int. J. Bio. Chem. Sci. 9 (2015) 563. https://doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.48.
[5] S.D.B. Maazou, H.I. Hima, M.M. Malam Alma, Z. Adamou, I. Natatou, Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites aegyptiaca*, Int. J. Bio. Chem. Sci. 11 (2018) 3050. https://doi.org/10.4314/ijbcs.v11i6.39.
[6] M. baye Gueye, Développement de charbon actif a partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, These de Doctorat en Energie, Institut International de l'Ingenierie de l'Eau et de l'Environnement, 2015.
[7] J. Jagiello, J. Kenvin, A. Celzard, V. Fierro, Enhanced resolution of ultra micropore size determination of biochars and activated carbons by dual gas analysis using N2 and CO2 with 2D-NLDFT adsorption models, Carbon. 144 (2019) 206–215. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.028.
[8] M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A.H. Al-Dujaili, Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 99 (2013) 155–160. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.007.
[9] M. Siragi D. B., D. Desmecht, H.I. Hima, O.S. Mamane, I. Natatou, Optimization of Activated Carbons Prepared from <i>Parinari macrophylla</i> Shells, MSA. 12 (2021) 207–222. https://doi.org/10.4236/msa.2021.125014.
[10] M.A.A. Zaini, L.L. Zhi, T.S. Hui, Y. Amano, M. Machida, Effects of physical activation on pore textures and heavy metals removal of fiber-based activated carbons, Materials Today: Proceedings. 39 (2021) 917–921. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.815.
[11] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, E. Sabolsky, Effect of one-step and two-step H3PO4 activation on activated carbon characteristics, Bioresource Technology Reports. 8 (2019) 100307. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100307.
[12] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, E. Sabolsky, Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics, Bioresource Technology Reports. 7 (2019) 100266. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100266.
[13] S. Das, S. Mishra, Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 588–600. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.034.
[14] O. Sanda Mamane, Valorisation de déchets agro-alimentaires pour l'élaboration de charbons actifs ; caractérisation et application dans la dépollution des eaux usées chargées en chrome issues de la Tannerie Malam Yaro de Zinder-Niger, These de Doctorat Chimie Minerale de Metaux, Université Abdou Moumouni de Niamey, 2019.

[15] A.T.S. Konan, R. Richard, C. Andriantsiferana, K.B. Yao, Recovery of borassus palm tree and bamboo waste into activated carbon: application to the phenolic compound removal, (2020) 15.
[16] H. Koné, K.E. Kouassi, A.S. Assémian, K.B. Yao, P. Drogui, Investigation of breakthrough point variation using a semi-industrial prototype packed with low-cost activated carbon for water purification, (2021) 20.
[17] A.T.S. Konan, Couplage adsorption/procédé d'oxydation avancée pour l'élimination du 2,4-diméthylphénol en milieu aqueux, These en Genie des Procedés, Institut National Felix HOUPHOUET BOIGNY et Université de Toulouse, 2019.
[18] D. Bamba, Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la cote d'Ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco, These de Doctorat Chimie-Physique, Université de Cocody Abijan, 2009.
[19] N. Aboua Kouassi, Optimisation par le plan Factoriel complet des conditions de production de charbon actif et utilisation pour l'élimination de colorant et métaux lourds en solutions aqueuses, These de Doctorat Chimie-Physique, Université Felix HOUPHOUET BOIGNY, 2013.
[20] K.K. Naganathan, A.N.M. Faizal, M.A.A. Zaini, A. Ali, Adsorptive removal of Bisphenol a from aqueous solution using activated carbon from coffee residue, Materials Today: Proceedings. 47 (2021) 1307–1312. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.802.
[21] A. Supong, P.C. Bhomick, M. Baruah, C. Pongener, U.B. Sinha, D. Sinha, Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations, Sustainable Chemistry and Pharmacy. 13 (2019) 100159. https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100159.
[22] H.N. Tran, S.-J. You, H.-P. Chao, Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method, Journal of Environmental Management. 188 (2017) 322–336. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003.
[23] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria. 317 (2012) 9–14. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026.
[24] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, Bioresource Technology. 99 (2008) 8441–8444. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053.
[25] Crini et al., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées – Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, (2007) 356.
[26] Faria et., al, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, (2004) 9.
[27] A.E. Armand, Y.Y. Augustin, K.Y. Urbain, T. Albert, et caractérisation physico-chimique, 29 (2020) 11.
[28] L.Y. Ouattara, D. Soro, G.D. Fanou, E.K.A. Kouassi, M. Bamba, K.B. Yao, K. Adouby, A.P. Drogui, D.R. Tyagi, Optimization of the autoclave-assisted alkaline delignification of cocoa (Theobroma cacao) pod husks using KOH to maximize reducing sugars, BioRes. 17 (2021) 826–848. https://doi.org/10.15376/biores.17.1.826-848.
[29] Siragi et.,al, Optimisation des charbons actifs preparés à paritir des coquilles de Parinari macrophylla, (2021).
[30] B.G.H. Briton, B.K. Yao, Y. Richardson, L. Duclaux, L. Reinert, Y. Soneda, Optimization by Using Response Surface Methodology of the Preparation from Plantain Spike of a Micro-/Mesoporous Activated Carbon Designed for Removal of Dyes in Aqueous Solution, Arab J Sci Eng. 45 (2020) 7231–7245. https://doi.org/10.1007/s13369-020-04390-0.

EVALUATION DE L'IMPACT POST EXPLOITATION DE LA MINE D'OR DE KINIERO (SEMAFO) SUR LES EAUX SOUTERRAINES ET DE SURFACE EN GUINEE

Bintou KONATE[1], Narcisse Eboua WANDAN[1], Koffi René DONGO[2], Mory KOUROUMA[3], Soumaila ALASSANE BOUKARI[2]

[1]Laboratoire Science, Société & Environnement, Institut National Polytechnique - Houphouët Boigny B.P. 1093 Yamoussoukro Côte d'Ivoire
[2]Laboratoire des Procédés Industriels, de synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles | Institut National Polytechnique - Houphouët Boigny, B.P. 1093 Yamoussoukro Côte d'Ivoire
[3]Laboratoire de Recherche Appliquée en Géoscience & Environnement, Institut Supérieur des Mines et Géologie de Boké, B.P.84 Boké (Guinée).

Résumé

L'exploitation minière apporte des conditions positives au revenu de la population. Cependant, elle est source de pollution des ressources en eau par l'utilisation des produits chimiques [1], [2]. L'eau est indispensable pour la vie mais sa disponibilité n'est pas assurée partout et sa qualité ne respecte pas souvent les normes concernant l'eau potable [3]. L'objectif de l'étude est d'évaluer l'impact de Semafo sur les eaux souterraines et de surface de Kiniéro. Pour y parvenir, 21 échantillons d'eau ont été prélevés, 20 paramètres physiques-chimiques ont été déterminés pour chaque échantillon. Les résultats des analyses ont été traités à l'aide de la méthode d'analyse statistique multivariée. Les eaux sont dans l'ensemble alcalines avec des pH respectifs : 9, 12 et 9, 16. Elles sont faiblement à fortement minéralisées avec des conductivités électriques maximales respectives : 149 µS/cm et 1107 µS/cm. Les turbidités maximales respectives sont : 19, 2 NTU et 47, 20 NTU. La moyenne des paramètres physiques-chimiques déterminée est au-dessous de la norme de l'OMS 2017. Pour limiter la forte minéralisation et turbidité des puits, les mesures suivantes sont recommandées : améliorer leur profondeur, cimenter les parois et utiliser les couvertures appropriées.

Mots clés : Exploitation minière, Pollution, Eaux, Guinée.

Post-mining impact assessment of the Kiniéro gold mine (Semafo) on groundwater and surface water in Guinea

Abstract

Mining brings positive conditions for the income of the population. However, it is a source of pollution of water resources through the use of chemicals (Pétré 2008; Burnol et al., 2004). Water is essential for life, but its availability is not guaranteed everywhere and its quality often does not meet drinking water standards (Maman Hassan et al. 2022).

The objective of the study was to assess the impact of Semafo on the groundwater and surface water of Kiniéro. To achieve this, 21 water samples were taken and 20 physical-chemical parameters were determined for each sample.

The results of the analyses were processed using the multivariate statistical analysis method. The waters are generally alkaline with respective pH values of 9.12 and 9.16. They are weakly to strongly mineralised with respective maximum electrical conductivities of 149 µS/cm and 1107 µS/cm. The respective maximum turbidities are: 19.2 NTU and 47.20 NTU. The average of the physical-chemical parameters determined is below the WHO 2017 standard. To limit the high mineralization and turbidity of the wells, the following measures are recommended: improve their depth, cement the walls and use appropriate covers.

Keywords: Mining, Pollution, Waters, Guinea.

1. Introduction

L'eau est un élément essentiel à la vie, mais sa disponibilité n'est pas garantie partout et sa qualité ne répond souvent pas aux normes de potabilité, ce qui constitue un risque pour la santé humaine. Le problème de l'eau potable se pose avec acuité dans la plupart des pays d'Afrique de l'Ouest [1]. Les ressources en eau sont aujourd'hui menacées par la pollution due à l'évacuation des eaux usées domestiques, industrielles et agricoles, au changement climatique, à la minéralisation naturelle et aux pluies acides. Les polluants de surface peuvent s'infiltrer dans les eaux souterraines à travers le sol. Le danger de la pollution dépend des types et des concentrations de polluants [2]. Au cours des dernières décennies, de nombreux pays africains ont été confrontés à des problèmes de disponibilité et d'utilisation

des ressources en eau. Cela est dû aux variations climatiques, aux pressions anthropiques (en particulier l'exploitation minière), à une urbanisation mal contrôlée et à une forte croissance démographique [3]. L'exploitation minière, les intrants agricoles et les déchets domestiques sont les principales sources de pollution des ressources en eau.

La plupart des habitants de la planète utilisent les eaux souterraines à des fins diverses telles que l'agriculture, l'industrie, la maison, les loisirs et les activités environnementales [4].

À la fin du dernier siècle, le nombre de personnes n'ayant pas accès à l'eau potable était estimé à 1,1 milliard, soit 1/6 de la population mondiale [5]. L'accès à l'eau par les populations rurales est devenu un enjeu crucial en raison de la pollution de l'environnement et des ressources naturelles [6]. La République de Guinée est un pays a vocation minière, en 2019, elle se classe au huitième rang des plus grands pays producteurs d'or en Afrique et au trentième rang mondial avec une production de 27,5 tonnes [7]. Les gisements d'or sont situés en Haute-Guinée et dans certaines localités de Basse et Moyenne-Guinée. En Guinée, l'exploitation minière se fait dans les zones rurales où la population vit essentiellement de l'agriculture et de l'élevage.

Dans le monde entier, l'exploitation de l'or contribue au développement économique des pays en réduisant le chômage et en créant des emplois [8] . En Guinée, l'exploitation de l'or contribue également aux revenus de la population. En effet, le secteur minier représentait 35 % du PIB en 1998 [9] . Cependant, il n'est pas sans effets néfaste sur l'environnement, notamment la pollution des ressources en eau. En effet, l'exploitation aurifère influence la qualité et la disponibilité de l'eau (techniques de lixiviation au cyanure et bassins de décantation) et présente d'énormes risques de pollution (infiltration et contamination des ressources en eau [10]. La pollution métallique est un problème d'actualité qui préoccupe les régions du monde soucieuses de maintenir leur patrimoine hydrique à un niveau de qualité [11]. Cette préoccupation touche la sous-préfecture de Kiniéro, située à 650 km à l'est de Conakry la capitale Guinéenne, où de nombreuses activités minières sont développées depuis 2002. Ces activités minières prennent la forme de différents sites d'orpaillage et d'une mine d'or (Sémafo) située à 5 km de Kiniéro-centre et à 7 km de Balan. Cette mine d'or est une mine à ciel ouvert où le minerai d'or a été traité par hydrométallurgie (CIL) [12].

Le défi actuel du secteur minier est de trouver un équilibre entre la préservation de la qualité de l'environnement (eaux souterraines et eaux de surface) et la satisfaction des besoins en eau de la société [13]. Au cours des huit dernières années, aucune étude d'impact post-exploitation n'a été réalisée pour cette mine. Cependant, la population de Kiniéro s'alimente en eau potable par les eaux souterraines et les eaux de surface. Il est donc nécessaire de connaître et de surveiller la qualité de ces eaux. C'est dans ce contexte que cette étude est réalisée pour évaluer l'impact de l'activité minière de Semafo sur les eaux souterraines et de surface de Kiniéro.

Pour répondre à ces préoccupations, nous suivrons la méthodologie suivante : déterminer les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines et de surface et caractériser la qualité de ces eaux.

2. Matériel et méthodes

Pour le bon déroulement de cette étude, nous avons utilisés les matériels suivants (tableau 1) :

Matériels	Type	Utulisation
Matériels d'échantillonnage	Garmin Map 64S GPS	Pour la prise des coordonnées des points d'échantillonnage
	Un seau de 5L	Pour le prélèvement des eaux
	Des flacons en polyéthylène de 250 mL	pour le prélèvement des eaux destinées au dosage des métaux lourds
	Des flacons en polyéthylène de 500 mL	pour le prélèvement des eaux destinées au dosage des ions majeurs
	Un multi-paramètres de type WTW 3420	Pour la mésure in situ des paramètres physiques
	Une glacière	Pour la conservation des échantillons
	De l'acide nitrique	Pour la stabilisation des paramètres
	De l'eau distillée	pour le rinçage des électrodes du multi-paramètre et les récipients du laboratoire
	Un ruban	pour la mesure de la profondeur des puits
Matériel d'analyse	Un photometre de type Palintest 7100	Pour la détermination des ions majeurs
	Un Spectrophotometre de type DR2800 HACH	Pour la détermination des ions cyanures
	Un Spectromètre d' absoption tomique à Plasma (SAAP) de type MP-AES 4210	Pour la détermination des métaux lourds
Matériel de traitement des données	XLSTAT 2019.2.2	Pour le traitement statistique des variables
	Arcgis 10.5 et Qgis 3.16	Pour l'élaboration des cartes
	Norme de l'OMS 2017	Pour comparer les résultats

Nous avons utilisé le protocole de prélèvement préconisé par [14] comme méthode d'échantillonnage des eaux souterraines. Et celui préconiser par [15] pour l'échantillonnage des eaux de surface.

3. Résultats et discussion

Les résultats obtenus ont montré que la température moyenne des eaux souterraines était de 27,86 ± 0,97 °C (tableau 2). Ceci correspond à la température moyenne de la zone d'étude. Selon [13] cette température est caractéristique des eaux souterraines de Afrique de l'Ouest sous un climat équatorial humide à forte pluviométrie. Ce résultat confirme les travaux de [16]–[19] en Côte d'Ivoire.

Le pH moyen des eaux souterraine est de 9,16 ± 0,80. Par rapport à la valeur témoin, il est passé de 6,6 à 9,16. La CE moyenne est de 456,3 ± 312,54 µS/cm, les valeurs les plus élevées étant enregistrées dans les trois Puits de Kiniéro (Puits 1 Kiniéro, CE : 614 µS/cm ; Puits 2 Kiniéro, CE : 815 µS/cm et Puits 3 Kiniéro, CE : 1107 µS/cm). La CE moyenne des eaux de Puits est de 615,04 µS/cm et celle des eaux de Forage est de 297,56 µS/cm. Alors que la CE moyenne des Puits de Kiniéro est de 845,33 µS/cm, celle des Puits de Balan est de 269,6 µS/cm. La CE moyenne des forages de Kiniéro est de 330,93 µS/cm, alors que celle des forages de Balan est de 247,5 µS/cm.

La conductivité électrique d'une eau est sa capacité à déplacer des charges électriques. Sa mesure permet de déterminer la minéralisation de cette eau [20]. Lorsque nous comparons la valeur de la CE des eaux souterraine à la valeur témoin, nous constatons qu'elle est passée de 5,06 µS/cm à 456,3 µS/cm.

Tableau 2. Variables statistiques et valeurs extrêmes des eaux souterraines

Paramètres	**Unités**	**OMS (2017)**	**Témoin** [17]	**Mini**	**Maxi**	**Moyenne ± σ**
Paramètres physiques						
T	°C	**25**	–	25,7	29,3	**27,86 ± 0,97**
pH	–	**6,5 – 8,5**	6,6	7,8	10,36	**9,16 ± 0,80**
CE	µS/cm	**≤ 500**	5,06	96,2	1107	**456,3 ±312,54**
Turbidité	NTU	**≤ 5**	33,5	0,87	19,2	4,65 ± 5,43
MES	mg/L	–	7,1	1,13	4,84	2,52 ± 1,22
Oxygène dissous	mg/L	**≤ 8**	–	0	0,03	0,003 ± 0,01
Paramètres chimiques						
Magnesium	mg/L	**≤ 150**	10,33	3	25	**15,55 ± 5,80**
Calcium	mg/L	**≤ 100**	20.7	10	52	**24,1 ± 11,00**
Sodium	mg/L	**≤ 200**	12,63	15,87	32,39	**22,48 ± 6,86**
Potassium	mg/L	**≤ 12**	0,93	0,35	12	**7,51 ± 3,85**
Chlorures	mg/L	**≤ 250**	0,77	24.5	50	**34,7 ± 10,59**
Sulfates	mg/L	**≤ 250**	4,47	9	32	**17,4 ± 6,84**
Bicarbonates	mg/L	–	–	10	195	**117,8 ± 52,00**
Nitrates	mg/L	**≤ 50**	0,62	0,04	0,8	0,34 ± 0,20
Métaux lourds						
Cadmium	mg/L	**≤ 0,003**	0,01	0,000	0,001	0,001 ± 0,001
Arsenic	mg/L	**≤ 0,01**	0,002	0,001	0,01	0,002 ± 0,003
Chrome	mg/L	**≤ 0,05**	0,01	0,000	0,001	0,001 ± 0,00
Mercure	mg/L	**≤ 0,006**	0,001	0,001	0,001	0,001 ± 0,00
Cyanure	mg/L	**≤ 0,07**	–	0,01	0,01	0,01 ± 0,00
Pb	mg/L	**≤ 0,01**	0,01	0,001	0,001	0,001 ± 0,00

La Turb moyenne des eaux souterraines est de 4,65 ± 5,43 NTU, la valeur la plus élevée (19,2 NTU) est déterminée dans le puits 1 Kiniéro. La Turb moyenne des eaux de puits est de 7,22 NTU, celle des eaux de forages est de 2,07 NTU. La turbidité moyenne des Puits de Kiniéro est de 9,24 NTU, celle des Puits de Balan est de 4,20 NTU. La Turb moyenne des forages de Kiniéro est de 2,77 NTU, cependant celle des forages de Balan est de 1,03 NTU. D'après ce qui précède, les puits et forages de Kiniéro sont plus minéralisés que ceux de Balan. De plus, les puits de Kiniéro sont plus troubles que les puits de Balan. Cette forte minéralisation et turbidité se justifie par la faible profondeur des Puits de Kiniéro et la distance qui sépare ce village de la mine. Lorsque nous comparons les eaux de Puits aux eaux de Forages dans l'ensemble, il apparaît clairement que les eaux de Puits sont plus minéralisées et plus troubles. Par contre, les eaux de forage présentent les meilleures caractéristiques, elles sont moins minéralisées et moins troubles.
Cette différence dépende de la profondeur des puits et de la géologie de la région. Les forages sont implantés dans l'aquifère rocheux, constitué de basalte et d'andésite. La profondeur est de 35 m, c'est une zone moyen perméable par les eaux d'infiltration. Les Puits sont situés dans l'aquifère supérieur, elle oscille entre la surface et une dizaine de mètres dans une zone saprolitique perméable. De plus, les parois des Puits ne sont pas étanches et les couvertures ne sont pas appropriées. En effet, les Puits sont exposés aux infiltrations des eaux et de sols contaminés par la lixiviation des résidus miniers. D'après [21], la position superficielle des réservoirs captés par les puits se reflète également par les valeurs élevées de turbidité qui sont une mesure globale.
La température des eaux de surface était de 21,4 ± 2,14 °C. Elle reste conforme à la norme de l'OMS (25 °C) voir tableau 3.

Le pH moyen est de 9,24 ± 0,33. Les valeurs de pH indiquent que les eaux du Kiniéro sont globalement alcalines. Cette alcalinité serait liée au processus de traitement du minerai d'or. Par rapport à la valeur témoin, elle a augmenté de 6,6 à 9,16 dans les eaux souterraines et de 6,6 à 9,24 dans les eaux de surface. Ceci explique l'impact de l'activité minière sur les eaux souterraines et de surface de Kiniéro. En effet, l'extraction de l'or dans la région se faisait par cyanuration, l'or présent dans le minerai est traité par une solution diluée de cyanure de sodium en milieu alcalin à un pH supérieur à 10 (pH > 10) en présence d'oxygène selon l'eq.1[22].

$4\,Au + 8\,CN^- + O_2 + 2H_2O \dashrightarrow 4\,Au(CN)_2^- + 4\,OH$

La CE moyenne des eaux de surface était de 70,191 ± 41,20 µS/cm, la valeur élevée 149 µS/cm a été enregistrée dans Tabako 2. Par rapport à la valeur témoin, elle est passée de 5,06 µS/cm à 70,191 µS/cm. L'augmentation de la CE est probablement liée à la lixiviation et au ruissellement de l'eau et du sol contaminés par les résidus miniers qui transportent des minéraux dans les eaux de surface. La minéralisation dépend fortement du temps de transit et des roches en contact avec l'eau, mais aussi des éventuels impacts anthropiques [20].

La turbidité moyenne est de 18 ± 14,77 NTU, la valeur la plus élevée est déterminée dans Balankoba 1 (47,20 NTU). La turbidité d'une eau détermine le taux de solides en suspension dans cette eau, ce qui signifie que l'eau de surface est fortement chargée par endroits en éléments en suspension. Cette forte turbidité est probablement liée au lessivage et à l'écoulement d'eaux contaminées et de déchets. La turbidité élevée de l'eau est liée au ruissellement vers l'eau et à l'écoulement des parois des puits qui apportent des matières en suspension [23].

La forte concentration en ions HCO_{3^-} est liée à l'hydrolyse des minéraux aluminosilicates (anorthite) présents dans les roches. L'hydrolyse des minéraux aluminosilicates produit des ions HCO_{3^-} et des ions Ca^{2+} selon l'eq.2 [24]:

$2CaAl_2SiO_8 + 4CO_2 + 6H_2O = 2Ca_2+ + 4HCO_{3^-} + Si_2O10Al_4(OH)_8$ (2)

Ce phénomène d'hydrolyse a été démontré par les études de [18], [25], [26]. Dans notre cas, la présence de l'ion Ca^{2+} serait liée à l'utilisation de l'hydroxyde de calcium ça$(OH)_2$ pour le contrôle du pH dans la cyanuration. Selon [27], dans un processus de cyanuration, le circuit de carbone en lixiviation/CIL se compose de plusieurs réacteurs. Le concentré oxydé dans le circuit est soumis à un contrôle du pH par $Ca(OH)_2$ pour éviter la formation de cyanure d'hydrogène qui est un gaz mortel.

Paramètres	**Unités**	**OMS (2017)**	**Témoin** [17]	**Mini**	**Maxi**	**Moyenne ± σ**
Paramètres physiques						
T	°C	**25**	–	18,5	23,9	21,4 ± 2,14
pH	–	**6,5 – 8,5**	**6,6**	8,8	9,58	**9,24 ± 0,33**
CE	µS/cm	**≤ 500**	**5,06**	35,7	149	**70,191 ± 41,20**
Turbidité	NTU	**≤ 5**	**33,5**	1,83	47,20	18 ± 14,77
MES	mg/L	–	**7,1**	0,07	4,74	2,360 ± 1,53
Oxygène dissous	mg/L	**≤ 8**	–	0	0,06	0,029 ± 0,02
Paramètres chimiques						
Magnesium	mg/L	**≤ 150**	**10,33**	3	15,00	6,773 ± 4,29
Calcium	mg/L	**≤ 100**	**20,7**	7	16,00	11,727 ± 2,72
Sodium	mg/L	**≤ 200**	**12,63**	22,02	37,49	**30,38 ± 4,02**
Potassium	mg/L	**≤ 12**	**0,93**	0,01	4,150	**2,087 ± 1,47**
Chlorures	mg/L	**≤ 250**	**0,77**	34	58	**46,91 ± 6,22**
Sulfates	mg/L	**≤ 250**	**4,47**	9	23	**17 ± 5,08**
Bicarbonates	mg/L	–	–	11	55	32,182 ± 15,77
Nitrates	mg/L	**≤ 50**	**0,62**	0,00	4,50	**0,78 ± 1,36**
Métaux lourds						
Cadmium	mg/L	**≤ 0,003**	**0,01**	0,001	0,002	0,001 ± 0,001
Arsenic	mg/L	**≤ 0,01**	**0,002**	0,01	0,02	0,01 ± 0,00
Chrome	mg/L	**≤ 0,05**	**0,01**	0,003	0,005	0,004 ± 0,00
Mercure	mg/L	**≤ 0,006**	**0,001**	0,003	0,004	**0,004 ± 0,00**
Cyanure	mg/L	**≤ 0,07**	–	0,003	0,005	0,004 ± 0,001
Pb	mg/L	**≤ 0,01**	**0,01**	0,01	0,02	0,01 ± 0,001

Tableau 3. Variables statistiques et valeurs extrêmes des eaux de surface

La présence de l'ion K^+ dans les eaux serait due à l'hydrolyse des minéraux aluminosilicates (orthoclase ou feldspath potassique) [23]. L'origine des ions Mg^{2+} dans les eaux serait liée à la dissolution du carbonate de magnésium (MgCO3) dans le processus de lixiviation de l'or. Au cours du processus de lixiviation, le (MgCO3) se dissout et libère l'ion Mg^{2+} dans l'eau [27]. Les ions Na^+ proviendraient du processus d'extraction du minerai d'or par l'utilisation de cyanure de sodium et d'hydroxyde de sodium dans la cyanuration. Par rapport à la valeur témoin, la concentration de Na^+ a augmenté de 12,63 mg/L à 22,48 mg/L dans les eaux souterraines et de 12,63 mg/L à 30,38 mg/L dans les eaux de surface.
L'origine des ions chlorure serait liée à l'utilisation d'acide chloridique dans le processus de cyanuration. Par rapport à la valeur témoin, la concentration a augmenté de 0,77 mg/L à 34,7 mg/L dans les eaux souterraines et de 0,77 mg/L à 46,91 mg/L dans les eaux de surface. Les ions SO_4^{2-} résultent de l'oxydation des minéraux sulfurés de la zone d'étude (pyrite et arsénopyrite) à la suite du processus de cyanuration.
Deux types d'hydrofaciès sont rencontrés dans les eaux souterraines. Il s'agit des eaux : bicarbonatées calco-magnésiennes et chlorurées sodi-sulfatées potassiques. Dans les eaux de surface, on ne rencontre qu'un seul type d'hydrofaciès. Il s'agit de l'eau : chlorurée sodi-sulfatée potassique.

4. Conclusion

Les résultats de cette étude ont permis de procéder à l'évaluation de l'impact post-exploitaion de la Semafo sur les eaux souterraines et de surface de Kiniéro. Les caractéristiques physicques-chimiques et les types d'eau ont été déterminés. Les eaux souterraines sont bicarbonatées calco-magnésiennes et chlorurées sodi-sulfatées potassiques et les eaux de surface sont chlorurées sodiques sulfatées potassiques. Sur les vingt (20) paramètres, seule la température (27,86 °C) des eaux souterraines est supérieure à la norme de l'OMS (25 °C), mais elle correspond à la température moyenne de la zone d'étude.
Les valeurs du pH des eaux sont comprises entre ($7 < pH < 14$), ce qui indique que les eaux sont globalement alcalines. Les concentrations de conductivité électrique, turbidité, sodium, chlore, magnésium, sulfate et nitrate sont supérieures aux valeurs témoin mais restent dans la norme de l'OMS 2017.
Pour limiter la forte minéralisation et la forte turbidité des puits, les mesures suivantes sont recommandées :
- améliorer la profondeur des puits ;
- cimenter les parois ;
- et utiliser les couvertures appropriées.

Dans l'ensemble, la qualité des eaux de Kiniéro est bonne car toutes les valeurs mesurées sont au dessous des valeurs limites de la norme de l'OMS. Mais, nous envisageons une étude plus approfondie nécessaire lors de la prochaine exploitation minière.

5. Référence bibliographique :

[1] M.-A. Pétré, « Parcours Hydrologie-Hydrogéologie », p. 49, 2008.
[2] Burnol et al. , 2004, « Eléments Traces Métalliques - Guide méthodologique », *studylibfr.com*, 2004. https://studylibfr.com/doc/726581/eléments-traces-métalliques---guide-méthodologique (consulté le 28 novembre 2021).
[3] A. Maman Hassan, M. Bachir, M. Imrana, M. I. Chaibou Ousmane, et A. Ersoy, « Assessment of Hydrogeochemical Properties and Evaluation of the Quality of Groundwater from Basement Aquifer: Case of Niamey Region », avr. 2022.
[4] Q. Saleem et Y. Algamal, « Assessment of Physico-chemical and Biological Properties of Ground Water of Khulais, Province, Kingdom of Saudi Arabia », vol. 5, nº 1, p. 31, nov. 2016.
[5] Zongo Inoussa, « Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie », UNUVERSITE DE LORRAINE, Nancy, 2018. Consulté le: 26 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748733
[6] C. Bakouan, B. Guel, et A.-L. Hantson, « Caractérisation physico-chimique des eaux des forages des villages de Tanlili et Lilgomdé dans la région Nord du Burkina Faso-Corrélation entre les paramètres physico-chimiques », *Afrique science*, vol. 13, nº 6, p. 325-337, 2017.
[7] M. Diop, « Voici les 5 nouveaux plus grands producteurs d'or d'Afrique », *Le360 Afrique*, 7 mai 2019. https://afrique.le360.ma/autres-pays/economie/2019/05/07/26316-voici-les-5-nouveaux-plus-grands-producteurs-dor-dafrique-26316 (consulté le 25 mai 2022).

[8] K. J. A. Kouame et Y. Feng, « Research on Key Problems Facing Ivory Coast's Mining Industry », *Donnish Journal of Geology And Mining Research*, vol. 1, p. 035-041, nov. 2015.
[9] M. C. Diallo, A. Tall, et L. Traoré, « Les enjeux de la gouvernance du secteur minier en Guinée », p. 136, mars 2011.
[10] S. Camara et A. Bangoura, « VALORISATION DES RESSOURCES EN EAU EN GUINEE EN VU D'UN DEVELOPPEMENT ECONOMIQUE, SOCIAL ET DURABLE », *Journal of Water and Environmental Sciences*, vol. 1, nº 0, Art. nº 0, mai 2017.
[11] Y. Yapi, B. Dongui, A. Trokourey, Y. Barima, Y. Essis, et P. Etheba, « Evaluation de la pollution métallique des eaux souterraines et de surface dans un environnement minier aurifère à Hiré (Côte d'Ivoire) », *Int. J. Bio. Chem. Sci*, vol. 8, nº 3, p. 1281-1289, oct. 2014, doi: 10.4314/ijbcs.v8i3.41.
[12] I. Cissé, « Etude d'impact environnemental des travaux d'exploitation minière de Kiniéro"SEMAFO GUINEE", Mémoire de fin d'étude supérieure. Ibrahima CISSE », GUINEE, 2005.
[13] K. A. F. Yao, « Développement d'une méthodologie pour une meilleure évaluation des impacts environnementaux de l'industrie extractive », phdthesis, Université Montpellier ; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 2018. Consulté le: 14 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01748054
[14] J. Thierrin, P. Steffen, S. Cornaz, F.-D. Vuataz, W. Balderer, et M. Looser, « Echantillonnage des eaux souterraines: Guide pratique », *Publications de l'Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP)*, p. 1-84, 2003.
[15] S. Cloutier, R. Therreault, M. Laplante, F. Gauthier, et J. Bélanger, « Protocole d'échantillonnage de 'eau de surface pour l'analyse des métaux en trace », Québec, 2014.
[16] E. K. Ahoussi, N. K. Keumean, M. A. Kouassi, et B. Y. Koffi, « 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. Bio. Chem. Sci*, vol. 11, nº 6, p. 3018, avr. 2018, doi: 10.4314/ijbcs.v11i6.37.
[17] F. Kanohin, E. Otchoumou, O. B. Yapo, B. Dibi, et A. C. Bonny, « Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines de Bingerville », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 11, nº 5, Art. nº 5, 2017, doi: 10.4314/ijbcs.v11i5.43.
[18] G. Soro, T. D. Soro, N. M.-R. Fossou, O. A. Adjiri, et N. Soro, « Application des méthodes statistiques multivariées à l'étude hydrochimique des eaux souterraines de la région des lacs (centre de la Côte d'Ivoire) », *Int. J. Bio. Chem. Sci*, vol. 13, nº 3, p. 1870-1889, sept. 2019, doi: 10.4314/ijbcs.v13i3.54.
[19] K. S. A. Yao, « Application des méthodes statistiques multivariées à l'étude hydrochimique des eaux souterraines dans un environnement minier du Centre - Ouest de la Côte d'Ivoire : cas du Département de Divo », p. 16, 2021.
[20] E. Malcuit, B. Vittecoq, N. Baran, et P. Negrel, « Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 2006 06EA UD10 », p. 116, 2006.
[21] E. Bashir, S. N. Huda, S. Naseem, S. Hamza, et M. Kaleem, « Geochemistry and quality parameters of dug and tube well water of Khipro, District Sanghar, Sindh, Pakistan », *Appl Water Sci*, vol. 7, nº 4, p. 1645-1655, juill. 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0316-9.
[22] P. Matheus, « Techniques and conditions for operating gold mines », *Annales des Mines - Realites industrielles*, vol. 2018, nº 4, p. 10-19, oct. 2018.
[23] H. Obami-Ondon, M. Ngouala Mabonzo, U. G. Mbilou, et B. Mabiala, « Etude de la variabilité saisonnière des précipitations sur le plateau de Mbé au Pool-Nord (Congo-Brazzaville) : impacts sur les eaux de surface et souterraines », in *Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences*, Copernicus GmbH, nov. 2021, p. 233-239. doi: 10.5194/piahs-384-233-2021.
[24] S. Peuble, « thierri », p. 389, 2014.
[25] M. S. A. Babaye, I. Sandao, M. B. Saley, I. Wagani, et B. Ousmane, « Comportement hydrogéochimique et contamination des eaux des aquifères fissurés du socle précambrien en milieu semi-aride (Sud-Ouest du Niger) », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 10, nº 6, p. 2728-2743, 2016.
[26] E. Ahoussi, N. Soro, B. Y. Koffi, G. Soro, et J. Biemi, « Origine de la minéralisation des eaux des aquifères discontinus sous couvert forestier de la zone Sud de la Côte d'Ivoire : cas de la région d'Abidjan-Agboville », *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 4, nº 3, Art. nº 3, 2010, doi: 10.4314/ijbcs.v4i3.60513.
[27] H. Elomaa, P. Sinisalo, L. Rintala, J. Aromaa, et M. Lundström, « Process simulation and gate-to-gate life cycle assessment of hydrometallurgical refractory gold concentrate processing », *Int J Life Cycle Assess*, vol. 25, nº 3, p. 456-477, mars 2020, doi: 10.1007/s11367-019-01723-6.

Estimation du potentiel énergétique par digestion anaérobie des déchets putrescibles : cas d'une université d'Abidjan

KOUAKOU Adjoumani Rodrigue[1*], AKOSSI Moya Joëlle Carole [2], ABOLLE Abollé[2], KOUADIO Marc Cyril[3], EHOUMAN Ahissan Donatien, YAO Kouassi Benjamin[1]

[1]*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.*
[2] *Centre d'Excellence Africain pour la Valorisation des déchets en produits à haute valeur ajoutée (**CEA-VALOPRO**) ; Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB); BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*
[3]*Institut de Recherche sur les Energies Nouvelles, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire*
**Email : adjoumanro@gmail.com*

Résumé
La Côte d'Ivoire produit plus de 1,624 millions de tonnes de déchets putrescibles chaque année, représentant 40 à 65 % des déchets solides municipaux **[1]**. Les universités sont considérées comme des " mini-villes " avec une large couverture territoriale, des activités humaines diverses, qui ont des conséquences sur l'environnement. La digestion anaérobie est la méthode appropriée pour le traitement de ce type de déchets **[2 ; 3]**. Les déchets putrescibles de l'université Nangui Abrogoua sont riches en matières organiques pouvant ainsi favoriser la production de biogaz par méthanisation. L'objectif de cette étude est d'estimer le potentiel énergétique de ceux-ci par la production de biogaz suivant le procédé de la digestion anaérobie *batch*. Les déchets putrescibles ont été d'abord caractérisés, ensuite leur potentiel énergétique a été estimé par la digestion anaérobie. Le biogaz obtenu sur une période de 30 jours est évalué à 14,79 m^3 soit 10930000 mL ; équivaut à un potentiel énergétique de 81,38 kWh. Ces résultats obtenus indiquent que les déchets putrescibles de l'université Nangui Abrogoua sont une source importante d'énergie renouvelable. Cependant, une mise en œuvre à l'échelle pilote serait plus avantageux.
Mots clés : potentiel énergétique ; digestion anaérobie ; déchets putrescibles

Abstract
Côte d'Ivoire produces more than 1.624 million tons of putrescible waste each year, representing 40 to 65% of municipal solid waste [1]. Universities are considered as "mini-cities" with a large territorial coverage, diverse human activities, which have consequences on the environment. Anaerobic digestion is the appropriate method for the treatment of this type of waste [2; 3]. The putrescible wastes of the Nangui Abrogoua University are rich in organic matter which can favor the production of biogas by methanization. The objective of this study is to estimate the energy potential of these wastes by the production of biogas following the anaerobic batch digestion process. The putrescible wastes were first characterized, then their energy potential was estimated by anaerobic digestion. The biogas obtained over a period of 30 days is evaluated at 14.79 m3 or 10930000 mL; equivalent to an energy potential of 81.38 kWh. These results indicate that the putrescible waste of the Nangui Abrogoua University is an important source of renewable energy. However, a pilot scale implementation would be more advantageous.
Keywords: energy potential; anaerobic digestion; putrescible 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) entrainant 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 patte 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.

2- 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 :

$$\%H = \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

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.

$$\%SV = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$$

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

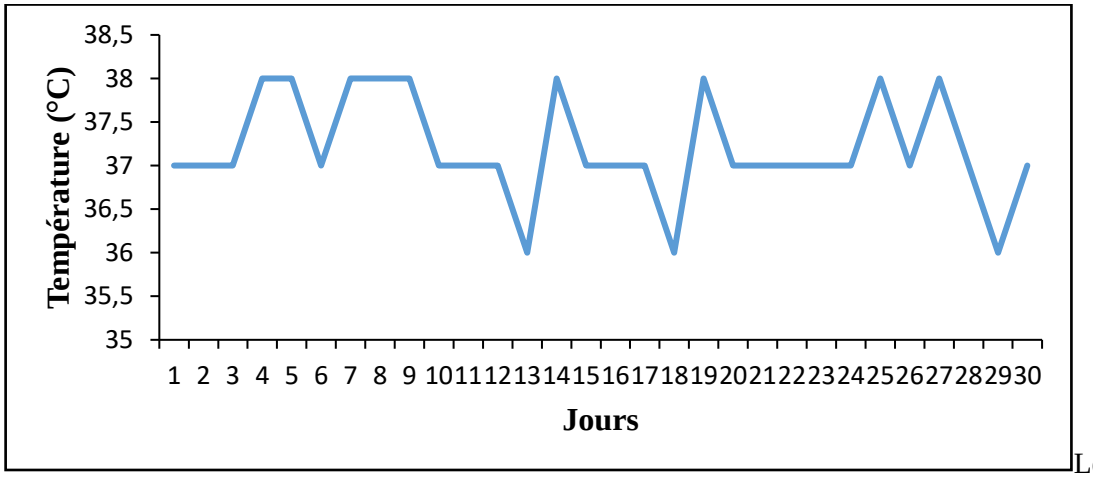
	% H	%ST	%SV	pH	SV/ST	% C
Déchets alimentaire (g)	57,31	42,68	21,85	5,19	0,87	38,8
Bouse de vache (g)	78 ,23	21 ,77	76,24	6,39	3,5	43,82

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 ± 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

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).**



Les

Figure 1 : Evolution de la température en fonction du temps

La gamme optimum de la température pour une digestion anaérobie est 37±1°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±0,12 à 9,53±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.

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 (Na_2CO_3) pour corriger le pH décroissant **[17]**.

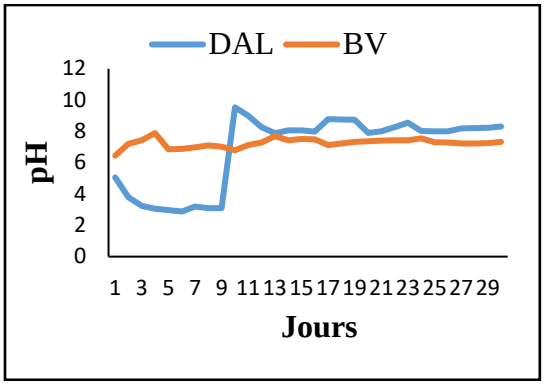


Figure 3 : Evolution du pH en fonction du temps essai 2

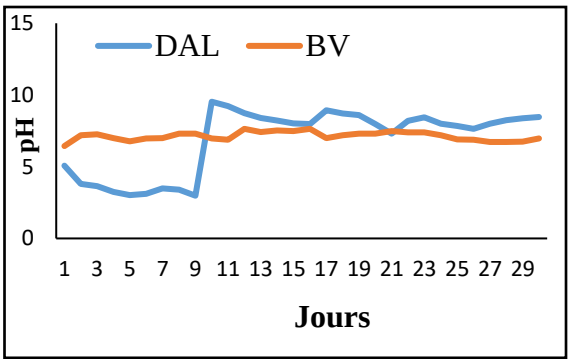


Figure 2 : Evolution du pH en fonction du temps essai 1

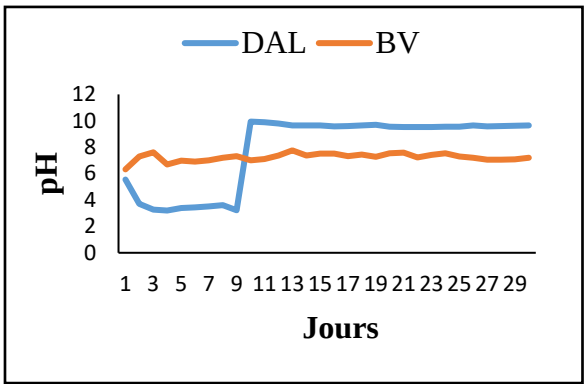


Figure 5 : Evolution du pH en fonction du temps essai 4

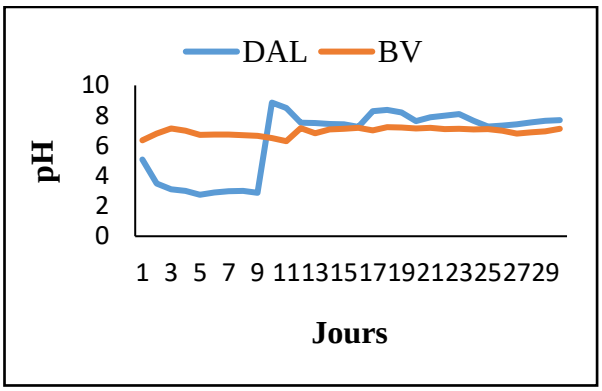


Figure 4 : Evolution du pH en fonction du temps essai 3

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 obtenu sont respectivement 440 mL, 345 mL, 640 mL et 340 mL et 480 mL, 205 mL, 370 mL et 370 mL.

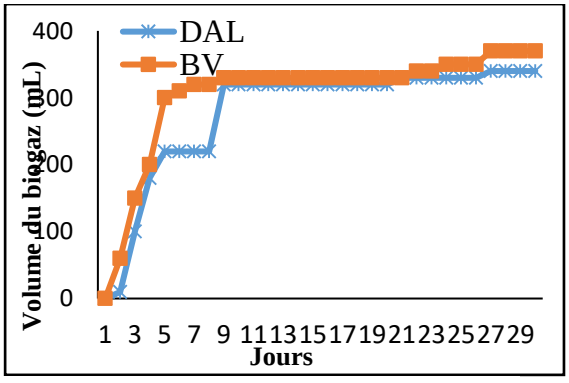


Figure 7 : Volume cumulé du biogaz dans l'essai 2

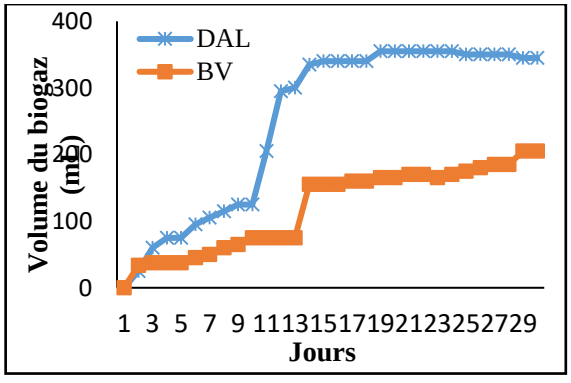


Figure 6 : Volume cumulé du biogaz dans l'essai 1

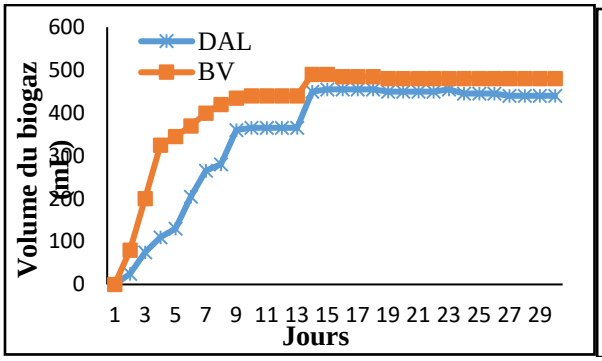


Figure 9 : Volume cumulé du biogaz dans l'essai 4

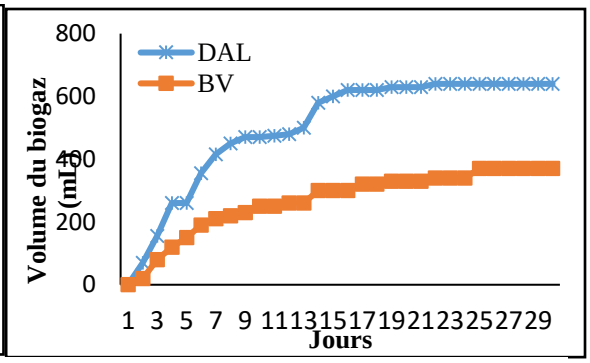


Figure 8 : Volume cumulé du biogaz dans l'essai 3

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^3 de biogaz produit au bout des 30 jours.

Références bibliographiques :

[1] Xu F., Li Y., Ge X., Yang L., & Li Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste challenges and opportunities. *Bioresource technology*, *247*, 1047-1058.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Lin C., Pfaltzgraff L., Herrero-Davila L., Mubofu E., Abderrahim S., Clark J., Koutinas A., Kopsahelis N., Stamatelatou 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.

[6] 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.

[7] 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*, 1486-1499.

[8] Xu F., Li Y., & Wang Z. W. (2015). Mathematical modeling of solid-state anaerobic digestion. *Prog. Energy Combust. Sci*, *51*, 49–66.

[9] 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.

[10] Afilal M. E., Elasri 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.

[11] Rodier J., Lebuge B., & Merlet N. (2009). L'Analyse de l'eau, 9ème édition, Dunod, Paris, 1600 p.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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.

[15] 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, 128-136.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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.

Caractérisation d'échantillons de sol par spectrométrie de fluorescence X : étude agro-pédologiques du site agricole de Niakhène

Mamadou FAYE[1], Djicknack DIONE[1], Papa M. FAYE[1], Macoumba LOUM[2], Alioune B. DIEYE[2], Lamine B. KONATE[1], Alassane TRAORE[1], Cheikh A. K. DIOP[1], Ababacar S. NDAO[1]

1. *Institut de Technologie Nucléaire Appliquée - Université cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal)*
2. *Institut National de Pédologie (INP)*

Résumé
Dans le cadre de l'étude de la fertilité des sols, les teneurs en Fer, en calcium, en manganèse et en potassium ont été mesurés avec la technique nucléaire de la fluorescence X dans le site agricole aussi bien que dans le site de référence. Les abondances de ces éléments ont été calculés pour les profondeurs de 0-20cm et de 20cm-40cm en faisant la différence entre les teneurs du site agricole et du site de référence. Grace au logiciel ArcGIS nous avons tracé la distribution spatiale des différences calculées. Pour les profondeurs de 0-20cm et de 20-40 cm nous notons une perte ou un gain en Fer, en Calcium et potassium dans toute la surface du site agricole. Nous remarquons une perte importante en fer, en potassium et en manganèse sur certains points au niveau de la surface (0-20cm) respectivement égales à 403,54ppm, 521,51 ppm mais des légères pertes en manganèse et en calcium respectives de 1,19 ppm et 81, 14 ppm. Nous observons aussi en profondeur (20-40 cm) en Fe, K, et Mn respectivement égales à 843,52 ppm, 937,32 ppm et 30,31 ppm.
Mots clés : Fluorescence X, échantillons de sol, logiciel ArcGIS 10.3, fertilité

I-Introduction

Dans les pays d'Afrique subsaharienne, les sols ont un faible niveau de fertilité inhérente (**FAO., 2003**) associé à des contraintes naturelles spécifiques pour chaque zone agroécologique. Ces carences sont des facteurs clés de la production. Bien que beaucoup de plantes soit connu pour croître et produire dans les sols pauvres, leur culture nécessite une richesse minimale en éléments nutritifs du sol pour un rendement acceptable **(Kamtchoum et al., 2018; Temegne et al., 2015**).
Certains auteurs préconisent la correction des carences en éléments nutritifs du sol grâce à l'utilisation de certaines formulations d'engrais (**Akanza and Yao-Kouamé, 2011; Ukaoma and Ogbonnaya, 2013**). Cependant, la majorité des producteurs ne connaissent pas ces formulations et n'utilisent aucune autre technologie d'amélioration des nutriments pour la production de de variétés de fruit et légumes. De plus, l'utilisation de types d'engrais nécessite une analyse appropriée du sol qui ne fait qu'augmenter les coûts de production des agriculteurs. Plusieurs travaux ont déjà été réalisés sur la fertilisation des sols en Afrique (**Kamtchoum et al., 2018; Odedina et al., 2015**). Cependant, il existe une grande hétérogénéité entre les pays en ce qui concerne les propriétés physiques et chimiques du sol, l'historique des cultures et la gestion des exploitations.
C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude de la résilience de nos systèmes agricoles, face à l'échauffement climatique et à la forte demande d'expertise dans le domaine agropédologique qui est devenue d'une importance capitale. Ainsi, une campagne de caractérisation des sols du campus rural de Niakhène a été effectuée afin de contribuer à l'évaluation de l'état de fertilité et d'érosion.
Dans le cas du site agricole de Niakhène choisi comme zone d'étude, le site était déjà labouré avant échantillonnage. L'utilisation de la technique de fluorescence X et la détermination des teneurs en Fer, Manganèse, Calcium et Potassium ont été menées. Ces éléments sont essentiels pour la croissance de la plante jusqu'à certaines teneurs.
Dans cet article, nous avons dans un premier temps procéder au géo-référencement du site agricole et des points de prélèvement ensuite déterminer les courbes de niveaux ainsi que les tranches d'altitudes, prélever des échantillons sur toute l'étendue du site et en profondeur (11 hectares) pour déterminer la composition des éléments par spectrométrie XRF, des échantillons sol.

II-Matériel et méthodes

1- Description du site d'étude

Le site d'étude est situé à Niakhène qui est dans la région de Thiès département de Tivaouane. La distance entre Dakar et le site d'étude est de 184 km. La nature du sol dans le site agricole, est sablonneuse et léger. L'avantage est que ce type de sol était très perméable à l'eau et à l'air et est facile à travailler**.** Il s'écoule naturellement en raison de sa texture poreuse. Cependant, avec son caractère très

filtrant, il retient peu d'eau et peu de nutriments. Dépourvu de matière organique, il est facilement emporté par l'arrosage ou la pluie. La surface du site agricole est de 11 hectares et est limitée par cinq coordonnées UTM. La cartographie du site d'étude est illustrée sur la **figure 1** ci-dessous.



Figure 1 : Cartographie du site d'étude de Niakhène

2-Méthode d'échantillonnage dans le site d'étude

Le sol du site d'étude a été déjà labouré à sa surface avec une perturbation de l'humus jusqu'à 15 cm de profondeur. C'est pourquoi nous avons collecté 02 profils de 0-20 cm et 20-40 cm pour chaque point d'échantillonnage avec un écart de 50 m entre les points d'échantillonnage. Pour le site cultivé, 47 points d'échantillonnage ont été prélevés sur 7 transepts. Chaque point d'échantillonnage du site cultivé, la profondeur du noyau a été subdivisée en deux sous-échantillons de 0 à 20 cm et de 20 à 40 cm. Nous avions prélevé 94 sous-échantillons sur le site cultivé. La figure suivante montre le plan d'échantillonnage détaillée avec les différents points prélevés.

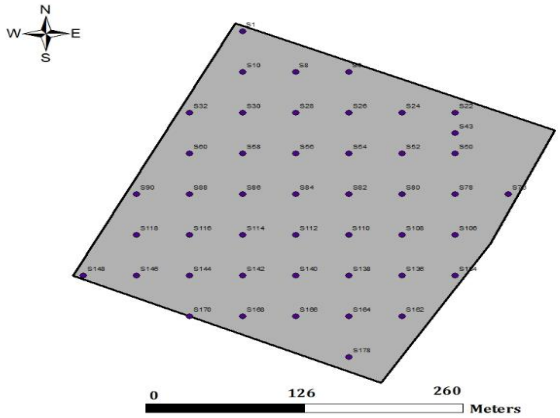


Figure 2 : Plan échantillonnage du site

3- Analyse d'échantillons par fluorescence X

3.1-Méthode expérimentale

Les échantillons de sol sont directement présentés à l'analyseur de fluorescence X avec une anode d'argent Ag comme source d'excitation et un détecteur optimisé à large géométrie muni de plusieurs filtres comme sources secondaires. La **figure 3** illustre bien le tube de rayon X Niton XLT900s avec la disposition des filtres.

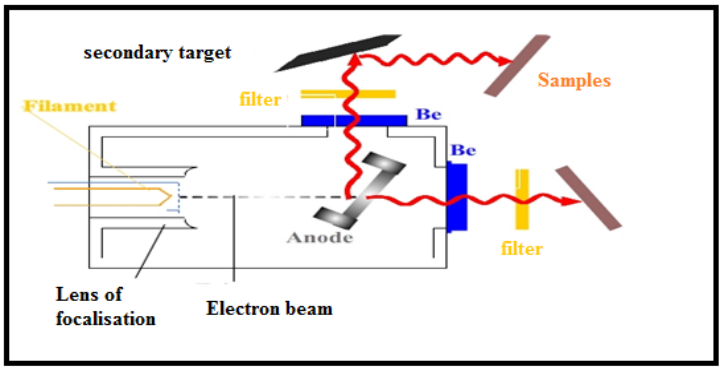


Figure 3 : Tube de Rayons X avec une géométrie typique d'excitation

Dans le **tableau 1** nous présentons les spécifications et les conditions opératoires du spectromètre Niton XLT900s avec différents types de filtres.

Tableau 1 : Spécification et conditions opératoire du Spectromètre Niton XLT900s.

Résolution	178 eV@ Mn Kα
Epaisseur de la Fenêtre	12.7 μm Be
Tube d'Excitation	50KV, 40 A puissance maximum 2W
Diamètre du Faisceau	7mm
Filtres	Liste des éléments ciblés
Source d'Excitation Ag	Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Mo, Nb, Zr, Sr, Rh, Bi, As, Se, Au, Pb, W, Zn, Cu, Re, Ta, Hf, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Th, U
Sandwich de Al, Ti et Mo	Ba, Sb, Sn, Cd, Pd, Ag
Filtre Cu	Cr, V, Ti, Ca, K
Pas de Filtre	Al, P, Si, Cl, S, Mg

3.2-Principe

Son principe consiste à soumettre un échantillon 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. L'atome revient ensuite à un état stable par réorganisation de son nuage électronique (**Palmer et al., 2009; Robinson et al., 2012**). En particulier la place laissée par l'électron éjecté est comblée par un électron issu d'une couche plus externe. Cette transition est radiative et s'accompagne donc d'une émission d'un photon de fluorescence X, d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux de départ et d'arrivée de l'électron recombiné, et qui est la signature de l'atome émetteur. En mesurant l'intensité de la fluorescence à chaque énergie, on obtient un spectre de raies d'émission X qui dépend de la composition de l'échantillon. On peut alors déterminer la teneur totale en tous les éléments de l'échantillon ayant un numéro atomique supérieur à une certaine valeur, qui dépend de l'énergie d'excitation **(Malik et al., 2019**). Ce phénomène est dû au fait que les atomes de Z faible ont un faible rendement de fluorescence ; il ne concerne pas les métaux lourds (**Gopinath et al., 2021**).

III- Résultats et discussions

1. Types et état du sol

Les figures 4 et 5 sur triangle de texture du sol montrent que le sol du site est sablo-limoneux. Par ailleurs, il a été observé que ce dernier est granuleux au toucher. L'avantage

réside dans le sens que ce type de sol est très perméable à l'eau et à l'air, il est facile à travailler. Il se draine naturellement grâce à sa texture poreuse. Cependant avec son caractère très filtrant, il retient peu l'eau et peu les éléments nutritifs. Dépourvu de matière organique, il est facilement lessivé lors de l'arrosage ou des pluies.

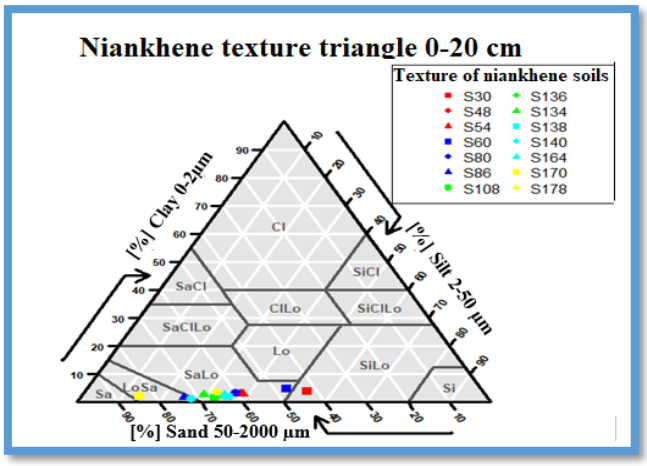


Figure 4 : Triangle des textures des sols 0-20cm

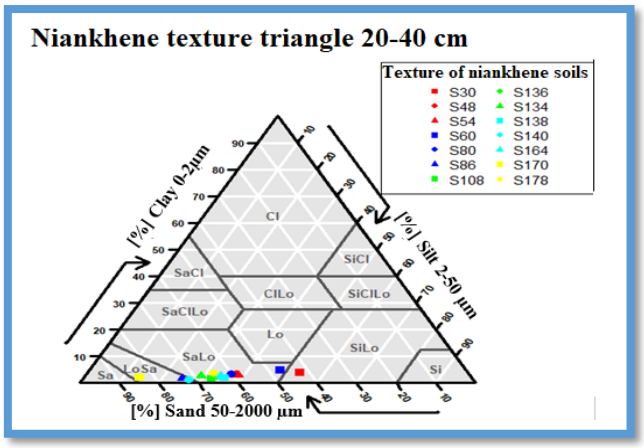


Figure 5 : Triangle de texture des sols (profondeur 20-40 cm)

2. Distribution spatiale des éléments minéraux

L'analyse élémentaire des différents échantillons prélevés à Niakhène par la technique de florescence X a permis de spatialiser les teneurs en calcium, en fer, en potassium et en manganèse.

1.1-Variabilité des teneurs en Manganèse

Les teneurs en Mn dans le sol étudié sur la tranche de profondeur 0-20 cm varient de 51, 87 à 72,72 ppm (***Figure 6 A***) et celle de 20-40 cm, de 39,52 à 89,84 (***Figure 6 B***).

Les concentrations en Manganèse dans les sols ne sont pas très différentes entre les échantillons. En effet, la toxicité du manganèse est réduite dans les plantes fertilisées au Si car ce dernier permet d'augmenter la liaison du manganèse avec les parois cellulaires, limitant ainsi sa concentration cytoplasmique (**Debouvries, 2019; Van Praag et al., 1993**). Bien que généralement peu abondants dans les sols, le Mn jouent deux rôles importants : ils fournissent un oligo-élément essentiel et ils montrent une affinité tout à fait particulière vis-à-vis de nombreux ETM (Éléments Traces Métalliques) (**Kocyigit et al., 2004**). Leur faible abondance, leur petite taille, la grande complexité de leur minéralogie et de leur cristallochimie n'a pas encore permis d'apprécier totalement leur rôle dans les sols (à la différence de celui des oxydes de fer). L'altération des minéraux primaires de la roche, libère du Mn^{2+} soluble et échangeable lequel s'oxyde et précipite rapidement sous diverses espèces. Les différentes formes d'oxydation Mn^{3+} et Mn^{4+} sont à l'origine de l'existence d'un grand nombre d'oxydes et hydroxydes formant une série continue de composés stables (**Rigault et al., 1995**).

Qu'ils soient dispersés sous la forme de petits cristaux ou au contraire concentrés et associés au fer sous forme de nodules, leur abondance transparaît bien à travers la teneur totale en Mn.

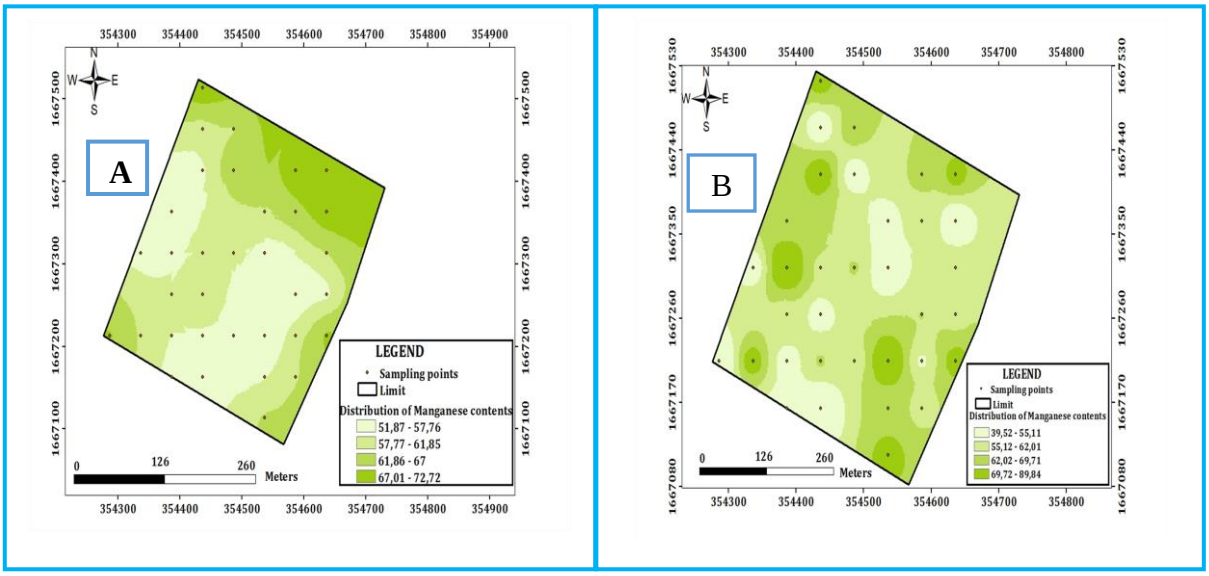


Figure 6 : Distribution spatiale des teneurs en Manganèse de 0-20 cm (**A**) et de 20-40 cm (**B**)

1.2-Variabilité des teneurs en Fer

La variabilité des teneurs en Fer dans les échantillons de sol oscille de 2183,36 à 4780,32 ppm sur la tranche de profondeur 0-20 cm et de 2084,56 à 4285,18 ppm sur 20-40 cm. La **figure 7** montre la distribution spatiale des teneurs en Fe de 0-20 cm (**A**) et de 20-40 cm (**B**).

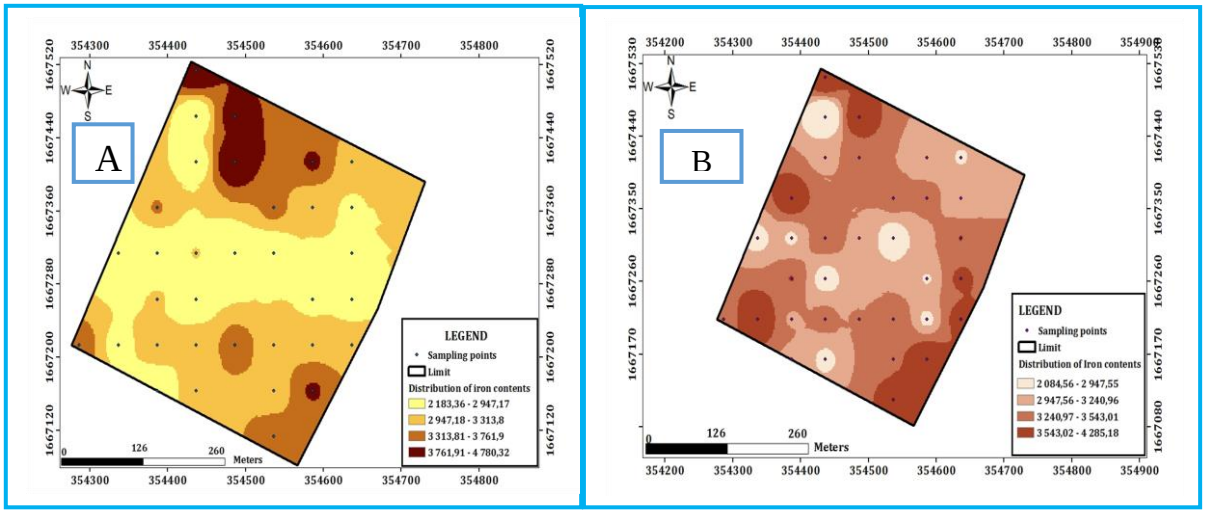


Figure 7 : Distribution spatiale des teneurs en Fe de 0-20 cm (**A**) et 20-40 cm (**B**).

La valeur la plus grande est obtenue à 0-20 cm. En outre, le fer est considéré pour les végétaux comme un oligo-élément. Lorsqu'il vient à manquer pour une raison ou une autre (excès de calcaire déterminant la précipitation de Fe^{3+} dans le sol, déséquilibre entre Fe et Mn), une carence pourrait se développer chez les plantes qui l'assimilent. Les moyens de lutte comportent essentiellement l'emploi de produits complexants ou séquestrants permettant l'assimilation commode du fer par la plante sans qu'il y ait fixation excessive dans le sol (**Antoun and Prévost, 2005; Lemanceau and Alabouvette, 1993**).

1.3-Variabilité des teneurs en Potassium

Les concentrations en K obtenues dans les sols étudiés varient de 1365,91 à 4268,69 ppm entre 0-20 cm et de 1321,63 à 2758,08 ppm entre 20-40 cm. Nous notons une différence entre les valeurs teneurs en K

de 0-20 cm et 20-40 cm. La valeur la plus grande est obtenue de 0-20 cm. Cette distribution est illustrée dans la **figure 8**.

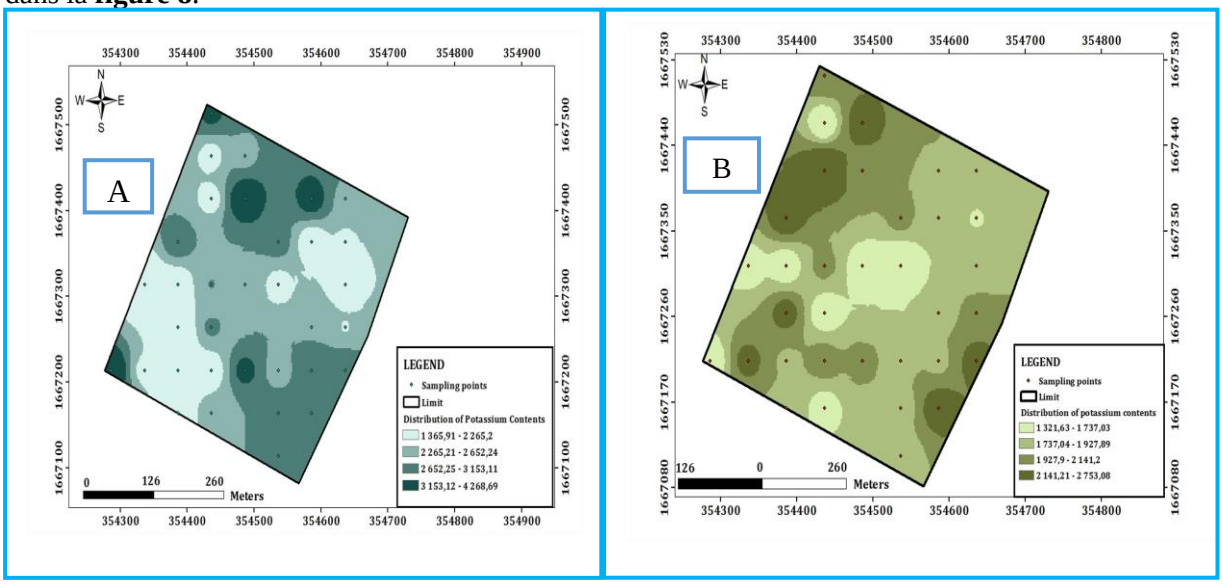


Figure 8 : Distribution spatiale de Potassium de 0-20 cm (**A**) et de 20-40 cm (**B**)

Il faudra distinguer du potassium total, le potassium échangeable qui est sous la dépendance de nombreux facteurs pédologiques climatiques et agricoles qui conduisent à une grande variabilité des teneurs observées ; leur interprétation par l'agronome pose souvent de sérieux problèmes (**Boyer, 1973**).

1.4-Variabilité des teneurs en Calcium

La **figure 9** donne la répartition spatiale des teneurs en Ca. Les concentrations en Ca des échantillons de sols varient de 0 à 1740,5 ppm entre 0-20 cm (**A**) et de 0 à 477,53 ppm entre 20-40 cm (**B**).

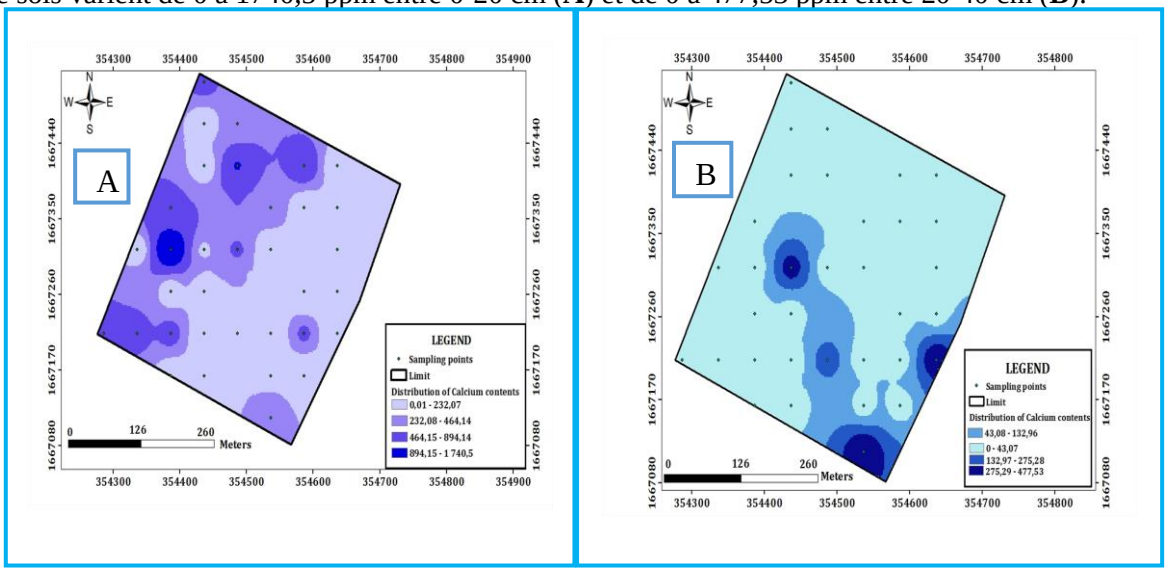


Figure 9 : Distribution spatiale des teneurs en Calcium de 0-20 cm (**A**) et de 20-40 cm (**B**)

La présence de calcium dans un sol provoque une augmentation de la teneur en matière organique totale, ainsi qu'une incorporation de la matière organique sur une grande épaisseur du terrain cultivé (**Côté et al., 2016**). Dès lors qu'il y a une formation d'une forte quantité d'humine résiduelle, la résistante à l'action des micro-organismes est protégée par de fines particules de carbonate de calcium. En présence de calcium, il y aurait oxydation rapide de la lignine, ce qui ralentirait sa fragmentation, ainsi que sa minéralisation par les micro-organismes. Cette stabilisation de cet élément entraînerait un blocage des protéines (**Baron et al., 2011; Yu et al., 2011**).

IV-Conclusion

L'intérêt de ce travail de caractérisation s'inscrit dans le contexte actuel de l'agriculture mondiale car la qualité des produits agroalimentaires prend de plus en plus d'importance, notamment en ce qui concerne les productions légumières (**Rahn et al., 2010; Spinelli et al., 2010**). Depuis toujours, les éléments-traces métalliques constituent une source de contamination des sols à cause des activités anthropiques (**Bur, 2008**). Cette pollution du sol peut affecter physiologiquement les plantes en diminuant leur biomasse et leur activité photosynthétique et en perturbant l'absorption des nutriments (**Austruy et al., 2013; Nas and Ali, 2018**). C'est pourquoi il est intéressant de pouvoir reconnaître si un sol cultivé est indemne de contamination ou, au contraire, s'il a gardé la trace d'apports de métaux potentiellement dangereux et de bien distinguer la part de ce qui est naturel (utile à la plante) et de ce qui est contamination d'origine humaine.

Cette étude de caractérisation des éléments essentiels pour le sol était basée sur une application de méthodes analytiques en spectroscopie de fluorescence X déjà existantes et sur le développement de nouvelles procédures qui peuvent être utilisées pour déterminer les teneurs en métaux lourds dans l'environnement. Pour cela, cette étude a été réalisée sur la base d'une analyse élémentaire par fluorescence X à dispersion d'énergie. Ainsi, différents types d'échantillons de sol ont été analysés.

La variabilité des teneurs en Fer, Manganèse, Potassium et Calcium des différents échantillons de sol s'explique par le fait que différents facteurs étaient mis en jeu incluant la caractéristique du sol, la topologie du site d'étude par les tranches d'altitude, la topologie du site par les courbes de niveau et les conditions climatiques. Cette méthode de cartographier les teneurs des éléments essentiels pour le sol est obtenue sur la base du logiciel ArcGIS 10.3 qui consiste à éditer en amont les données des coordonnées UTM sur une superficie de 11 hectares.

References

Antoun, H., Prévost, D., 2005. Ecology of plant growth promoting rhizobacteria, PGPR: biocontrol and biofertilization. Springer, pp. 1-38.

Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G., Hitmi, A., 2013. Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species: Agrostis capillaris, Solanum nigrum and Vicia faba. Ecotoxicology and environmental safety 90, 28-34.

Baron, S.D., Morillas-Marquez, F., Morales-Yuste, M., Diaz-Saez, V., Irigaray, C., Martin-Sanchez, J., 2011. Risk maps for the presence and absence of Phlebotomus perniciosus in an endemic area of leishmaniasis in southern Spain: implications for the control of the disease. Parasitology 138, 1234-1244.

Batty, L., Baker, A., Wheeler, B., Curtis, C., 2000. The effect of pH and plaque on the uptake of Cu and Mn in Phragmites australis (Cav.) Trin ex. Steudel. Annals of Botany 86, 647-653.

Benckiser, G., Santiago, S., Neue, H., Watanabe, I., Ottow, J., 1984. Effect of fertilization on exudation, dehydrogenase activity, iron-reducing populations and Fe++ formation in the rhizosphere of rice (Oryza sativa L.) in relation to iron toxicity. Plant and soil 79, 305-316.

Boyer, J., 1973. Comportement du potassium dans les sols tropicaux cultivés, Potassium in tropical crops and soils. Proceedings of the 10th Colloquium of the International Potash Institute, Bern, pp. 83-100.

Bur, T., 2008. Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées. Implications en termes de limites et de charges critiques.

Cakmak, I., 2005. The role of potassium in alleviating detrimental effects of abiotic stresses in plants. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 168, 521-530.

Côté, A.S., Cormack, A.N., Tilocca, A., 2016. Influence of calcium on the initial stages of the sol–gel synthesis of bioactive glasses. The Journal of Physical Chemistry B 120, 11773-11780.

Debouvries, A., 2019. Influence de substrats de culture à teneurs contrastées en silicium sur le développement d'une chenille folivore, Spodoptera exigua (Hübner).

Kocyigit, A., Armutcu, F., Gurel, A., Ermis, B., 2004. Alterations in plasma essential trace elements selenium, manganese, zinc, copper, and iron concentrations and the possible role of these elements on oxidative status in patients with childhood asthma. Biological trace element research 97, 31-41.

Lemanceau, P., Alabouvette, C., 1993. Suppression of Fusarium wilts by fluorescent pseudomonads: mechanisms and applications. Biocontrol Science and Technology 3, 219-234.

Nas, F.S., Ali, M., 2018. The effect of lead on plants in terms of growing and biochemical parameters: a review. MOJ Ecol. Environ. Sci 3, 265-268.

Rahn, C., Zhang, K., Ramos, C., Doltra, J., De-Paz, J.M., Riley, H., Fink, M., Nendel, C., Thorup-Kristensen, K., Pedersen, A., 2010. EU-Rotate_N–a decision support system–to predict environmental and economic consequences of the management of nitrogen fertiliser in crop rotations. European Journal of Horticultural Science 75, 20-32.

Rigault, F., Jaffré, T., Dagostini, G., 1995. Relations entre les teneurs en nickel, manganèses et cobalt de quelques espèces des maquis miniers et les risques de toxicité en ces éléments du sol.
Spinelli, F., Fiori, G., Noferini, M., Sprocatti, M., Costa, G., 2010. A novel type of seaweed extract as a natural alternative to the use of iron chelates in strawberry production. Scientia horticulturae 125, 263-269.
Van Praag, H., Sougnez-Remy, S., Weissen, F., 1993. L'ABSORPTION-TRANSLOCATION SPÉCIFIQUE D'ÉLÉMENTS NUTRITIFS EN RELATION AVEC LA STRUCTURE ANATOMIQUE DES RADICELLES DE HÊTRE (FAGUS SYLVATICA) ET D'ÉPICÉA (PICEA ABIES): I. MESURES DE L'ABSORPTION-TRANSLOCATION SPÉCIFIQUE. Belgian journal of botany, 175-183.
Yu, B., Poologasundarampillai, G., Turdean-Ionescu, C., Smith, M., Jones, J., 2011. A new calcium source for bioactive sol-gel hybrids. Bioceramics Development and Applications 1.
Akanza, K., Yao-Kouamé, A., 2011. Fertilisation organo-minérale du manioc (Manihot esculenta Crantz) et diagnostic des carences du sol. Journal of Applied Biosciences 46, 3163-3172.
Dos Santos, F., Moraes-Silva, I.C., Moreira, E.D., Irigoyen, M.C., 2018. The role of the baroreflex and parasympathetic nervous system in fructose-induced cardiac and metabolic alterations. Scientific reports 8, 10970.
Fageria, N., Filho, M.B., Moreira, A., Guimarães, C., 2009. Foliar fertilization of crop plants. Journal of plant nutrition 32, 1044-1064.
FAO., 2003. Code international de conduite pour la distribution et l'utilisation des pesticides (version révisée):(Version adoptée lors de la cent vingt-troisième session du Conseil de la FAO en novembre 2002). Food & Agriculture Org.
Gopinath, K.P., Vo, D.-V.N., Gnana Prakash, D., Adithya Joseph, A., Viswanathan, S., Arun, J., 2021. Environmental applications of carbon-based materials: a review. Environmental Chemistry Letters 19, 557-582.
Kamtchoum, S.M., Nuemsi, P.P.K., Tonfack, L.B., Edinguele, D.G.M., Kouahou, W.N., Youmbi, E., Temegne, C.N., 2018. Production of Bean (Phaseolus vulgaris L.) under organo-mineral fertilization in humid forest agro-ecological zone with bimodal rainfall pattern in Cameroon. Annual Research & Review in Biology, 1-11.
Malik, L.A., Bashir, A., Qureashi, A., Pandith, A.H., 2019. Detection and removal of heavy metal ions: a review. Environmental Chemistry Letters 17, 1495-1521.
Massouda, B.N.K., Zahra, M.F., 2017. Isolement des bactéries du sol résistantes aux métaux lourds.
Odedina, J., Ojeniyi, S., Odedina, S., Fabunmi, T., Olowe, V., 2015. Growth and yield responses of cassava to poultry manure and time of harvest in rainforest agro-ecological zone of Nigeria. Int. J. Agric. Sci. Nat. Resour 2, 67-72.
Palmer, P.T., Jacobs, R., Baker, P.E., Ferguson, K., Webber, S., 2009. Use of field-portable XRF analyzers for rapid screening of toxic elements in FDA-regulated products. Journal of agricultural and food chemistry 57, 2605-2613.
Plassard, C., Robin, A., Le Cadre, E., Marsden, C., Trap, J., Herrmann, L., Waithaisong, K., Lesueur, D., Blanchart, E., Lardy, L., 2015. Améliorer la biodisponibilité du phosphore: comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol. Innovations Agronomiques 43, 115-138.
Robinson, A., Harroun, S., Bergman, J., Brosseau, C., 2012. Portable electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy system for routine spectroelectrochemical analysis. Analytical chemistry 84, 1760-1764.
Temegne, N.C., Ajebesone, F.N., Kuate, A.F., 2015. Influence de la composition chimique du sol sur la teneur en éléments nutritifs et le rendement du manioc (Manihot esculenta Crantz, Euphorbiaceae) dans deux zones agro-écologiques du Cameroun. International journal of biological and Chemical Sciences 9, 2776-2788.
Ukaoma, A., Ogbonnaya, C., 2013. Effect of inorganic mineral nutrition on tuber yield of cassava (Manihot esculenta Crantz) on marginal ultisol of South Eastern Nigeria. Academia Journal of Agricultural Research 1, 172-179.
Bernard, H., 2004. Evaluation des risques de transfert d'herbicides dans les sols tropicaux de l'ouest de l'Ile de la Réunion.
Bonneau, M., 2000. Evolution sur dix ans de la fertilité minérale d'un sol acide des Vosges. Revue forestière française.
Constantin, J., Beaudoin, N., Meyer, N., Crignon, R., Tribouillois, H., Mary, B., Justes, E., 2017. Concilier la réduction de la lixiviation nitrique, la restitution d'azote à la culture suivante et la gestion de l'eau avec les cultures intermédiaires. Innovations Agronomiques 62, 1-12.

Caracterisation du typhas australis pour la production du biocarburant

Asma Abderrahmane BA[a], Benjamin Kouassi YAO[a], Rajeshwar TYAGI[b]

[a] *Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèses de l'Environnement et des Énergies Nouvelles, Institut National Polytechnique Felix HOUPHOUET BOIGNY de Yamoussoukro - Côte d'Ivoire*
[b] *BOSK-Bioproduct, Quebec QC, Canada*

Les sources d'énergie alternatives renouvelables sont de futures sources potentielles énergétiques répondant aux manques et aux demandes globales d'énergie. La production efficace de biocarburants dépend de l'abondance des matières premières utilisées. L'approche systémique de cette recherche est d'établir un bioprocédé intégré à partir de biomasse lignocellulosique pour la synthèse de biocarburants **[1], [2].**
Cependant, Les macrophytes peuvent être traité économiquement pour obtenir des sucres fermentescibles pour la production d'un biocarburant très prometteur nommé le biobutanol **[3].**
Dans ce travail, la quenouille (espèce Typha) a été utilisée comme matière première pour la production du biobutanol. Les résultats de caractérisation ont montré que les typhas en plus d'être un bon combustible, contiennent une grande quantité de polysaccharides (41,3 % de cellulose et 21,7% d'hémicellulose). Pour optimiser la production du biobutanol, un prétraitement s'avère nécessaire. L'utilisation de l'acide sulfurique dilué, l'eau chaude et l'hydroxyde de sodium ont été prouvé qu'ils améliorent la conversion de ses sucres fermentescibles en biocarburant.
La production d'un biocarburant à haute valeur ajoutée est un moyen efficace de gestion des typhas et de restauration des cours d'eaux. Dans ce qui suivra, nous allons procéder à une hydrolyse enzymatique puis à une fermentation anaérobique afin de recueillir le titre du biobutanol obtenu.

Mots Clès: Biobutanol, Biocarburant, Macrophytes, Prétraitement, Typha.

Characterization of typhas australis for biofuel production

ABSTRACT: Alternative renewable energy sources are potential future energy sources to meet global energy needs and demands. The efficient production of biofuels depends on the abundance of feedstocks used. The systems approach of this research is to establish an integrated bioprocess from lignocellulosic biomass for biofuel synthesis [1],[2].
However, macrophytes can be processed economically to obtain fermentable sugars for the production of a very promising biofuel called biobutanol [3].
In this work, cattail (Typha species) was used as a feedstock for biobutanol production. The characterization results showed that typha in addition to being a good fuel, contains a large amount of polysaccharides (41.3% cellulose and 21.7% hemicellulose). To optimize the production of biobutanol, a pre-treatment is necessary. The use of dilute sulfuric acid, hot water and sodium hydroxide have been proven to improve the conversion of its fermentable sugars into biofuel.
The production of a high value biofuel is an effective means of typhas management and stream restoration. In what follows, we will perform enzymatic hydrolysis and then anaerobic fermentation to collect the titer of the resulting biobutanol.

Keywords: Biobutanol, Biofuel, Macrophytes, Typha.

Introduction

Le taux de propagation rapide et incontrôlé des macrophytes dans les masses d'eau douce, les projets d'irrigation et les barrages hydroélectriques crée un problème majeur sur ces plans d'eaux douces et causent de graves impacts écologiques. Ces plantes aquatiques se développent très rapidement sur des eaux contenant beaucoup de nutriments ce qui nuit à la pénétration de la lumière dans les plans d'eau et à l'apport d'oxygène **[4].**

Parallèlement à cela, les besoins énergétiques mondiaux en matière de transport sont principalement satisfaits par des combustibles fossiles non renouvelables comme le pétrole. L'approvisionnement croissante de cette ressource se heurte à deux obstacles majeurs tels que l'épuisement des réserves pétrolières et l'augmentation accentuée des niveaux des gaz à effet de serre, ce qui favorise davantage la pollution environnementale et les changements climatiques **[2]**

Les accroissements de la demande en énergie et la pollution due au transport ont également rendu nécessaire d'une part, l'amélioration des systèmes de motorisation et d'autre part, la prospection de nouveaux carburants propres et durables aux combustibles fossiles pour se diversifier énergétiquement **[6].**

Ainsi, pour réduire notre dépendance à l'égard de ces combustibles nocifs de même que l'impact écologique négatif des macrophytes, il a été préconisé de valoriser ces plantes en l'utilisant dans la production de biocarburant, une énergie verte provenant de sources renouvelables et qui peut jouer un rôle clé pour suppléer les carburants de transport à base de pétrole **[7].**

Le Typha Australis, appartenant à la famille des Typhacées, est une plante aquatique pérenne envahissante constituant un réel problème au niveau du fleuve Sénégal perturbant ainsi l'agriculture et l'eau potable de la vallée **[13].**

Le Typha est présente en abondance dans plusieurs pays notamment la Mauritanie et la cote d'ivoire. Il contient une grande quantité d'hydrates de carbone dans sa tige, ses feuilles et ses racines, ce qui le rend adapter pour sa conversion en butanol **(Castellanet et al., 2019 ; DUKE, 1983).**

Objectif

L'objectif général de ce projet de recherche est de valoriser énergétiquement la plante aquatique, le typha, dans la production du n-butanol puis le tester sur banc moteur et évaluer ses performances.

Résultats attendus

A la fin de ce projet de thèses nous attendons à :

- Obtenir un teneur élevé en sucres fermentescibles après le prétraitement des biomasses aquatiques.
- Améliorer les conditions de fermentation permettant d'obtenir une concentration importante en biobutanol.
- Avoir une très bonnes Performance de notre biocarburant sur les moteurs.

Matériel et Méthodes

Dans ce travail, la biomasse lignocellulosique le typha a été utilisée pour la caractérisation.
Elle a été collectée à Daloa Côte d'Ivoire, lavée premièrement à l'eau de robinet pour éliminer les impuretés, puis rincée avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à 70°C durant 6 Jrs.
Après séchage, l'échantillon a été broyée et tamisé avec un tamis de 400µm.

- **Taux d'humidité** :

  La méthode de séchage à l'étuve a été utilisée pour l'estimation de la teneur en eau. L'échantillon a été pesé dans un creuset en verre et séché dans un four pendant 12 heures à 105°C. L'échantillon séché a ensuite été refroidi à température ambiante dans des dessiccateurs et pesé.. La teneur en humidité a ensuite été calculée à l'aide de la formule suivante :

  % d'humidité = M1 - M2 / M ∗100, (1)

  Où M = Poids de l'échantillon initial (g),

  M_1 = Poids de l'échantillon + Poids du récipient avant séchage (g), M_2 = Poids de l'échantillon + du récipient après séchage (g). [16]

- **Détermination de la teneur en cendres**

2 g d'échantillon ont été prélevés et séchés dans un four à moufle à 850 C pendant 3 h et la variation de poids a été calculée selon la formule suivante :

Taux de cendre = M2/M1 * 100. (2) [17]

- **Determination des Carbohydrates**

L'estimation des taux de lignine, cellulose et hémicellulose ont été effectué selon le protocole de Sluiter-NREL **[16] .**

Résultats :

CELLULOSE	HÉMICELLULOSE	LIGNINE	RÉFÉRENCES
36.7	**16.9**	**12.5**	**Froese *et al.*, 2020**
41,3	**21,8**	**29**	**Cette étude**

Taux d'humidité	Taux de matières sèches	Taux de cendre	pH
79,36 %	20,63 %	4,16 %	5,5

Conclusion :

Ce travail est un focus sur la valorisation de la plante aquatique invasive le typha pour une fermentation anaérobique en guise de production du biobutanol. Les résultats de caractérisation de la plante de typha obtenus (36,2% cellulose, 16,8% hémicellulose) sont encourageant pour la suite des travaux

[1] K. Traore, K. Djaha, et N. A. Koffi, « Analysis of the invasive aquatic flora in the water bodies of the city of Daloa (Central West of Côte d'Ivoire). », *J. Appl. Biosci.*, vol. 142, p. 14509-14518, 2019.
[2] N. Gaurav, S. Sivasankari, G. Kiran, A. Ninawe, et J. Selvin, « Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, p. 205-214, juin 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.070.
[3] S. N. Alam, Z. Khalid, A. Guldhe, B. Singh, et J. Korstad, « Harvesting and pretreatment techniques of aquatic macrophytes and macroalgae for production of biofuels », *Environ. Sustain.*, vol. 4, nº 2, p. 299-316, juin 2021, doi: 10.1007/s42398-021-00178-6.
[4] R. Gusain et S. Suthar, « Potential of aquatic weeds (Lemna gibba, Lemna minor, Pistia stratiotes and Eichhornia sp.) in biofuel production », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 109, p. 233-241, juill. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.03.030.
[5] U. United Nations, « Un espoir possible pour les pays en développement | Nations Unies »,

United Nations, 2009. https://www.un.org/fr/chronicle/article/un-espoir-possible-pour-les-pays-en-developpement (consulté le 28 février 2022).
[6] R. E. H. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler, et M. Taylor, « An overview of second generation biofuel technologies », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, nº 6, p. 1570-1580, mars 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.046.
[7] E. Aparicio *et al.*, « Biofuels production of third generation biorefinery from macroalgal biomass in the Mexican context: An overview », in *Sustainable Seaweed Technologies*, Elsevier, 2020, p. 393-446. doi: 10.1016/B978-0-12-817943-7.00015-9.
[8] M. K. Kityo, I. Sunwoo, S. H. Kim, Y. R. Park, G.-T. Jeong, et S.-K. Kim, « Enhanced Bioethanol Fermentation by Sonication Using Three Yeasts Species and Kariba Weed (Salvinia molesta) as Biomass Collected from Lake Victoria, Uganda », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 192, nº 1, p. 180-195, sept. 2020, doi: 10.1007/s12010-020-03305-x.
[9] M. Aïna, B. Guehou, A. Hodonou, M. Daouda, A. S. M. Kobede, et F. Adjahatode, « Valorisation de la jacinthe d'eau (Eichhornia crassipes) par la production de biocarburant : expérimentation », *Environ. Ingénierie Dév.*, vol. N°72-N° Spécial LOMÉ, Congrès E3D 2016, nov. 2016, doi: 10.4267/dechets-sciences-techniques.3445.
[10] S. M. M. Shanab, E. A. Hanafy, et E. A. Shalaby, « Water Hyacinth as Non-edible Source for Biofuel Production », *Waste Biomass Valorization*, vol. 9, nº 2, p. 255-264, févr. 2018, doi: 10.1007/s12649-016-9816-6.
[11] I. Syaichurrozi, « Biogas production from co-digestion Salvinia molesta and rice straw and kinetics », *Renew. Energy*, vol. 115, p. 76-86, janv. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.08.023.
[12] S.-Y. No, « Application of biobutanol in advanced CI engines – A review », *Fuel*, vol. 183, p. 641-658, nov. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.121.
[13] GRET, « L'odyssée du typha », *Gret*, 19 mai 2019. https://www.gret.org/2019/05/lodyssee-du-typha/ (consulté le 23 décembre 2021).
[14] C. Castellanet *et al.*, « Rapport d'état des lieux et bilan des méthodes de lutte contre le typha », p. 114, 2019.
[15] J. A. DUKE, « Typha ssp. », 1983. https://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke_energy/Typha.html (consulté le 21 mars 2022).
[16] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, et D. Templeton, « Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass national renewable », *Energy Lab*, vol. 10, p. 1-15, janv. 2011.
[17] A. Mukherjee, S. Banerjee, et G. Halder, « Parametric optimization of delignification of rice straw through central composite design approach towards application in grafting », *J. Adv. Res.*, vol. 14, p. 11-23, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jare.2018.05.004.

Réduction du caractère corrosif d'un biogaz : élimination du sulfure d'hydrogène par filtration sur charbon actif à base de coque de graines de palmiste.

EHOUMAN Ahissan Donatien[1]*, KOUAKOU Adjoumani Rodrigue[1,] KONAN Gbangbo Remi[3] , BAMBA Amara[2], COULIBALY Mohamed[2], NIAMIEN Paulin Marius[2] , YAO Benjamin[3,4]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 882 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire de Réaction et Constitution de la Matière, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[3]*École Doctorale Polytechnique, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*
[4]*Centre d'Excellence Africain Pour la Valorisation des Déchets en Produits À Haute Valeur Ajoutée (CEA-VALOPRO), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*

Résumé :
Le biogaz est un gaz qui contient majoritairement du CO_2 et du méthane, et du sulfure d'hydrogène (H_2S) en état de trace. Le H_2S est un gaz dangereux qui corrode les métaux intervenant dans la méthanisation et aussi dans l'industrie pétrochimique, etc. L'objectif de ce travail est d'étudier la performance d'un charbon actif préparé à partir de la coque de graines de palmiste dans l'élimination du sulfure d'hydrogène (H_2S) du biogaz et d'évaluer la réduction de l'effet corrosif du biogaz filtré sur les métaux Al et Cu. La méthode d'imprégnation et de carbonisation a été utilisée pour l'élaboration du charbon actif à base de coque de graines de palmiste et la méthode gravimétrique pour l'étude de la vitesse corrosion des métaux Al et Cu dans le biogaz. Les résultats indiquent que le charbon actif préparé est microporeux, de bonne qualité et léger. Par ailleurs, les échantillons du charbon actif préparé ont une efficacité d'élimination (RE) supérieure à 90 % de H_2S. Les valeurs du pouvoir protecteur induit dans le cas de l'aluminium et du cuivre dans le biogaz filtré sont respectivement 82,63 % et 85,47 %. Nous envisageons augmenter le temps de contact avec le biogaz.
Mots clés : biogaz, Cuivre, corrosion, perte de masse

Reduction of the corrosive character of a biogas: elimination of hydrogen sulfide by filtration on activated carbon based on palm kernel shell

Abstract:
Biogas is a gas that contains mainly CO_2 and methane, and hydrogen sulfide (H_2S) in trace amounts. H_2S is a dangerous gas that corrodes metals used in anaerobic digestion and also in the petrochemical industry, etc. The objective of this work is to study the performance of an activated carbon prepared from palm kernel shell in the removal of hydrogen sulfide (H_2S) from biogas and to evaluate the reduction of the corrosive effect of filtered biogas on Al and Cu metals. The impregnation and carbonization method was used for the preparation of activated carbon based on palm kernel shell and the gravimetric method for the study of the corrosion rate of Al and Cu metals in biogas. The results indicate that the prepared activated carbon is microporous, of good quality and lightweight. Furthermore, the prepared activated carbon samples have removal efficiency (RE) greater than 90% of H_2S. The values of induced protective power in the case of aluminum and copper in the filtered biogas are 82.63% and 85.47%, respectively. We are considering increasing the contact time with the biogas.
Keywords : biogas, copper, corrosion, mass loss

1. Introduction

La Côte d'Ivoire pays situé en Afrique de l'ouest se veut être le leader de l'énergie de l'Afrique Sub-saharienne pour les vingt prochaines années. Pour atteindre cet objectif, le Ministère du Pétrole, de l'Energie et des Energies Renouvelables se doit donc d'intensifier l'exploitation des ressources minières et énergétiques en vue de rendre ces secteurs de réels pôles industriels tout en rendant l'énergie abondante, de qualité et bon marché pour accélérer le développement économique et social du pays [1].

La production de biogaz est l'un des moyens importants de produire de l'énergie propre et de coupler cette production à la gestion, au traitement des déchets et leurs sous-produits de dégradation [2]**.** Ainsi, le biogaz représente à la fois une solution énergétique et environnementale résultant d'un processus durable [3]. Il regroupe une grande variété de gaz issus de procédés de traitement spécifiques, à partir des déchets organiques d'origine industrielle, animale, ménagère, etc. C'est un gaz qui contient principalement du méthane combustible (CH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), mais possède également d'autres éléments tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S) en état de trace [4]**.**

L'hydrogène sulfuré est un composé très odorant, toxique et corrosif [5]. Il inhibe les bactéries méthanogènes qui entraineront une diminution de la concentration du méthane présent dans le biogaz [6]. Par ailleurs, le sulfure d'hydrogène est identifié comme étant l'une des principales causes de défaillance par corrosion dans l'industrie gazière et pétrochimique [7]. Ainsi, il peut diminuer considérablement la durée de vie utile par fissuration des pipelines de transport ; installations de traitement dans les industries pétrolières et gazières [8,9]. Partant de ce constat, son élimination du biogaz devient un impératif sur le plan technique, environnemental et sanitaire. Il est

donc essentiel d'envisager le traitement du H_2S à partir du biogaz avec des matériaux locaux, disponibles et bon marché. Il existe plusieurs méthodes industrielles d'épuration du H_2S basées sur des principes chimiques, physiques ou biologiques, plus spécifiquement la désulfuration biologique, les principes membranaires, l'adsorption sur des matériaux adsorbants, etc [10]. A l'instar des autres méthodes, l'adsorption sur charbon actif présente plusieurs atouts. En effet, son usage est reconnu comme une méthode moins coûteuse, offrant une possibilité d'économiser 50% du coût de sa production lors de sa régénération [11]. En plus, l'usage du charbon actif offre une efficacité importante dans l'élimination des polluants à travers des adsorbants performants [12,13]. La Côte d'Ivoire étant un pays agricole, l'épuration de l'hydrogène sulfuré s'avère donc nécessaire par l'utilisation de matières locales disponibles et bon marché. Plusieurs travaux ont porté sur l'usage du charbon actif comme matériau adsorbant pour l'adsorption du H_2S [14-16]. C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté dans le cadre de cette étude sur la coque de graines de palmiste accessible et également disponible en grande quantité sur le territoire national.

2. MATÉRIEL ET METHODES D'ETUDE

2.1 Matériel

Comme précurseur nous avons utilisé la coque de graines de palmiste séchées et pilées car la Côte d'Ivoire est le deuxième producteur de régime africain avec 1.800.000 tonnes par an. Elle occupe cette position juste après le Nigéria, avec lequel elle assure l'essentiel des 4% de part de marché mondial fournit par l'Afrique. Aussi son abondance et son accessibilité dans plusieurs régions du pays ont donc suscité son utilisation pour la fabrication du charbon actif.

La figure 1 ci-dessous présente la coque de graines de palmiste séchées.



Figure 1 : Matière première de fabrication du charbon actif

Les métaux d'étude utilisés sont l'aluminium et le cuivre ont subi un prétraitement et ont été mis à 40°C pendant 5 min à l'étuve pour séchage avant d'être acheminés sur le site expérimental à biogaz. La figure 2 ci-dessous représente les échantillons cuivre et aluminium.



c d

Figure 2 : Echantillons d'aluminium(c) et de cuivre(d)

Les mesures de masses nécessaires de notre matériau et des échantillons cuivre et aluminium aux différentes manipulations ont été effectuées à l'aide de balance (voir figure 3 ci-dessous).







Figure 3 : Balance de précision OHAUS ; **Figure 4 :** Mortier ; **Figure 5 :** Tamis

Pour le tamisage du précurseur (coque de graines de palmiste) pilé à l'aide du mortier ci-dessous, nous avons utilisé des tamis de porosité 8 mm et 4 mm dont un exemplaire est illustré par les figures 4 et 5 ci-dessous :

Une étuve a permis de sécher les coques de graines de palmiste et le charbon activé pendant 24h. La carbonisation des coques de graines de palmiste est faite à l'aide d'un four électrique comme l'indique les figures 6 et 7 ci-dessous :





Figure 6 : Etuve **Figure 7** : Four électrique

Un agitateur a été utilisé pour agiter le mélange de charbon et d'iode lors de la détermination de l'indice d'iode (figure 8). Un pH-mètre de l'eau de lavage de notre charbon pour s'assurer que celui-ci tende vers 7 (figure 9). La concentration de H_2S est déterminée à l'aide d'un détecteur portable de biogaz (Figure 10).







Figure 8: Agitateur magnétique ; **Figure 9** : PH-mètre ; **Figure 10 :** analyseur de biogaz

2.2 Méthodes

2.2.1. Protocole de préparation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 20%

La solution mère d'acide phosphorique utilisée est de pureté 85 % de masse molaire 98 g/mol et de concentration initial C_0 = 14,65 mol/L

On détermine la concentration finale C_f de la solution d'acide phosphorique à 20% (solution fille) par

L'expression suivante : $\mathbf{C_f} = \frac{x \times ds \times \rho eau}{M}$ (1) **x** : le pourcentage de la solution fille

ds : densité de la solution d'acide phosphorique en fonction du pourcentage, selon les CSTP à 20% on a ds = 1,1134

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau, ρ_{eau} = 1000 g/L

M : masse molaire de la solution H_3PO_4

M=98 g/mol

Le volume initial de la solution mère à prélever est : $\mathbf{Vo} = \frac{Vf \times Cf}{Co}$ (2) avec Vf = 1000 ml. Dans une éprouvette graduée nous mesurons un volume V_0 =155 ml de la solution mère d'acide phosphorique que l'on met dans une fiole jaugée d'un litre contenant de l'eau distillée puis on remplit jusqu'au trait de jauge.

2.2.2. Protocole de synthèse du charbon actif

Les charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés à partir de biomasses végétales en utilisant comme agent activant l'acide ortho phosphorique [17-19].

Dans le cas de notre étude, la synthèse du charbon actif à partir de la coque de graines de palmiste été faite par la méthode d'activation chimique. Dans un bocal en verre fermé on imprègne 50 g de coque de graines de palmiste dans 290 ml de la solution de fille de H_3PO_4 pendant 24h. Après le temps d'imprégnation, nous mettons le précurseur imprégné dans l'étuve pour sécher pendant 24h à 105°C [20] . A la suite de cette phase vient la phase d'activation.

Le précurseur déjà imprégné et séché à l'étuve est mis dans un récipient en porcelaine et ensuite carbonisé dans le four électrique à une température et un temps donné ; dans notre cas à 550°C pendant 3h47min [21]. On lave par la suite les échantillons sortir du four tout en mesurant le pH de l'eau de rinçage. Une fois le pH de l'eau avoisine 7, les échantillons lavés sont séchés à l'étuve pendant 24h à 105°C.

2.2.3 Caractérisation

- Rendement

Globalement, l'on note un rendement de préparation de charbon actif plus important à 400 °C qu'à 600 °C, quel que soit la taille du charbon actif. Le rendement est fonction du temps et la température de carbonisation. Le rendement est la ration entre la quantité de précurseur et la quantité de charbon actif préparé. On mesure une quantité de précurseur qu'on fait carboniser (m_0), à la sortie du four on mesure la quantité de charbon produit (m_1). Le rendement (%) est donné par la formule suivante :

$$\mathbf{R\ (\%) = [(m_1 / m_0)] \times 100}\ (3)$$

- Indice d'iode

Le test d'indice d'iode a pour but de déterminer la capacité du charbon à adsorber les petites molécules. Il caractérise les micropores accessibles aux petites particules. L'indice d'iode est une caractéristique importante dans l'évaluation des micropores d'un charbon actif. Sa détermination a été faite de façon suivante. Un volume de 15 ml d'une solution d'iode à 0,1 N est mis en contact avec 0,05 g de charbon actif pendant 4 min. La solution traitée est filtrée puis 10 ml de filtrat ont été dosés par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon 0,1 N utilisée comme indicateur coloré. La solution de thiosulfate de sodium est ajoutée petit à petit dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution. Un essai à blanc a été effectué dans les mêmes conditions en absence de charbon actif et nous avons obtenu un volume V_b = 5,4 ml [22-23]**.** Enfin, l'indice d'iode (I_d) exprimé en mg/g a été calculé en appliquant l'expression :

Indice d'iode (Id) (mg/g) : $\mathbf{I_d} = \frac{(\mathbf{V_b - V_s}) \times \mathbf{N} \times \mathbf{126{,}9} \times (\frac{\mathbf{15}}{\mathbf{10}})}{\mathbf{m}}$ (4)

Avec :

V_b : volume en ml de thiosulfate de sodium 0,1 N versé à l'essai à blanc.
Vs : volume en ml de thiosulfate de sodium 0,1 N versé à l'essai avec adsorbant.
N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (eq.g/L).
126,9 : la masse atomique d'iode.
m : la masse de l'adsorbant en (g)

- Taux de cendre Tc

Le taux de cendre indique la richesse du matériau en minéraux comme la silice, l'aluminium, le fer, le magnésium et le calcium. Le résultat est exprimé en pourcentage de teneur en cendres sur le charbon sec (masse cendre / masse sèche du combustible). Pour déterminer celui-ci nous avons utilisé cette méthode :
Dans un premier temps, 0,5 g du charbon activé a été mis dans un creuset et placé à l'étuve à 80°C pendant 24 h. Puis, après le séchage, le creuset et son contenu ont été placés dans un four réglé à 650 °C pendant 3 h. Après refroidissement à la température ambiante, le creuset et son contenu ont été de nouveau pesés [24]**.** Le taux de cendre (Tc) est déterminé comme suit :

$$\mathbf{Tc\ (\%) = [(m_3 - m_2) / m_1] \times 100}\ (4)$$

- m_1 : masse du charbon ;
- m_2 : masse du creuset et charbon après sorti du four ;
- m_3 : masse du creuset et charbon après séchage.

2.2.4 Test d'élimination du h_2s par adsorption sur les charbons actifs

Le prélèvement du biogaz a été réalisé à la ferme avicole FONDATION BRIN, localisée dans le village YAOKOKOROKO, sous-préfecture de TABAGNE dans la région du GONTOUGO (Côte d'Ivoire). Cette ferme dispose d'un méthaniseur d'une capacité de 15 m^3 pour le traitement des fientes de poules (déchets de volailles). La figure 11 ci-dessous indique le méthaniseur :



Figure 11 : Vue d'ensemble du Méthaniseur de la FONDATION BRIN

1 : Méthaniseur ; 2 : Bassin alimentation manuelle ; 3 : Bassin alimentation automatique ;

4 : Outlet ; 5 : Bassin du digestat de méthanisation (fraction liquide & solide) ; 6 : Système de filtration et d'épuration du biogaz ; 7 : Capteurs des températures (digesteur et du digestat)

- **Méthode de détermination de l'efficacité d'élimination (RE)**

La concentration de H_2S est déterminée à l'entrée et à la sortie de la colonne de filtration du filtre à l'aide d'un détecteur portable de biogaz. Pendant la durée du test ; le débit du biogaz a été maintenu constant avec une valeur de 0,146 m ^{3} /min soit 0,00244 m^3/s.

La figure 12 ci-dessous montre le dispositif du test d'adsorption.

L'efficacité de l'élimination (RE) a été calculée à l'aide de l'équation (5) ci-dessous :

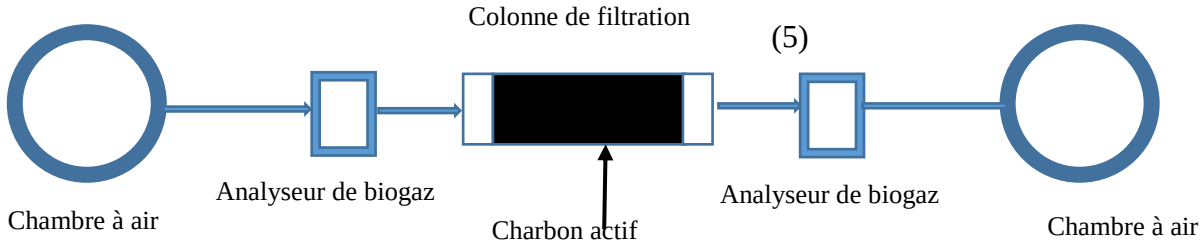


Figure 12 : Schéma du test d'adsorption

$$RE = \frac{Ci - C}{Ci} \times 100$$

Où C_i et C sont les concentrations initiale et finale de H_2S [22-23].

2.2.5 Gravimétrie

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion. Elle est basée sur la détermination de la vitesse de corrosion. C'est une méthode simple, son principe est l'immersion de l'échantillon, de surface (S), à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée (t) bien définie [25]. Ensuite, après lavage, l'échantillon est de nouveau pesé pour déterminer la perte masse (Δm).

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (6)$$

m_0 : La masse de l'échantillon initiale (g)

m_1 : La masse de l'échantillon finale (g)

Δm : la perte de masse (g).

2.2.5.1 Protocole expérimental

La gravimétrie est une méthode expérimentale consistant à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon plongé dans un milieu corrosif au cours du temps. La procédure expérimentale de cette méthode dans notre cas est la suivante :

- Mettre l'échantillon dans le biogaz contenu dans une chambre à air après l'avoir pesé, soit m_1.
- Retirer l'échantillon au bout de 5 heures, 24 heures, 48 heures et 72 heures.
- Laver l'échantillon abondamment à l'eau distillée, le nettoyer à l'aide d'une brosse.
- Le sécher à l'étuve et le peser à nouveau, soit m_2 la nouvelle masse.



Figure 13 : Chambres à air contenant du biogaz et des échantillons

2.2.5.2 Vitesse de corrosion

La valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions. Les études ont été réalisées avec plusieurs échantillons de chaque métal de masses différentes mis dans une chambre à air contenant du biogaz pendant 5H, 24H, 48H et 72H.

La vitesse moyenne de corrosion du cuivre (W) a été évaluée à partir de la détermination de la perte de masse.

$$W = \frac{\Delta m}{S.t} [mg.cm^{-2} h^{-1}] \quad (7)$$

Avec :
Δm : la perte de masse (en g) ;
S : la surface totale de l'échantillon (en cm^2) ;
t : la durée d'immersion (en h).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation du charbon actif à base de coque de graines de palmiste (CACGP)

L'étude des caractéristiques des charbons actifs est nécessaire pour contribuer à la compréhension de plusieurs phénomènes comme l'adsorption, la désorption, l'échange, etc… Le tableau 1 ci-dessous présente certaines des caractéristiques du charbon actif préparé (CACGP).

Tableau 1: Caractéristiques des charbons actifs

	Indice d'iode (mg /g)	**Rendement (%)**	**Taux de cendre (%)**	**pH**
CACGP	818,505	41	4,36	5

3.1.1 Indice d'iode

Le charbon activé contient des pores accessibles aux molécules d'iode. La valeur de l'indice d'iode est 818,505 mg/g. Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'adsorbant est microporeux (0-2 mm) et meilleure est sa surface spécifique. Dans le cas de notre étude, le charbon actif à base de coque de graines de palmiste (CACGP) activé à l'acide phosphorique présente de meilleurs résultats (valeurs supérieures à 500 mg/g) [26 - 30].

3.1.2. Rendement

Le rendement de charbon actif est une mesure importante de la faisabilité de l'élaboration de charbon actif à partir d'un précurseur donné et dans des conditions déterminées. Dans le cas de notre étude, le rendement du charbon actif préparé à base de coque de graines de palmiste (CACGP) obtenu est de 41%. Cela montre un bon rendement car supérieur à 20 % [30].

3.1.3. Taux de cendre

La teneur en cendre est l'un des paramètres influençant les propriétés d'adsorption du charbon. Ce paramètre a un effet significatif sur la qualité du charbon actif. Il apparaît qu'une teneur élevée en cendres diminue la surface spécifique. Par ailleurs, la teneur en cendres d'un bon adsorbant ne doit pas être trop élevée, c'est-à-dire inférieure à 20% [31]. Une teneur en cendre trop élevée (>20%) réduit l'activité du charbon, son potentiel de réactivation et peut générer des fuites d'impuretés (sels minéraux). Dans notre étude, le taux de cendre du charbon actif préparé à base de coque de graines de palmiste (CACGP) est de 4,36 %. Le taux de cendre obtenu dans cette étude montre une très bonne capacité d'adsorption du charbon actif synthétisé [26].

3.2 Etude de l'efficacité d'élimination du sulfure d'hydrogène du biogaz par le charbon actif à base de coque de graines de palmiste (CACGP)

3.2.1 Composition du biogaz

Le système d'installation est doté d'un méthaniseur qui produit du biogaz composé de méthane (CH_4), de dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO) et de sulfure d'hydrogène (H_2S). Les changements de la concentration de H_2S avant adsorption ont également été surveillés pendant le temps de travail et n'ont montré aucun changement dans la concentration initiale de H_2S (voir tableau 2). Cela signifie que la concentration initiale de H_2S est donc restée constante pendant le temps de travail.

Tableau 2 : Composition du biogaz

Constituants	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4
CH_4	85-90 %	85-90 %	85-90 %	85-90 %
CO	10-15 ppm	85-90 ppm	85-90 ppm	85-90 ppm
H_2S	80 – 100 ppm	80 – 100 ppm	80 – 100 ppm	80 – 100 ppm

3.2.2 Elimination du sulfure d'hydrogène (H_2S) du biogaz

Le CACGP a été utilisé pour éliminer le sulfure d'hydrogène (H_2S) du biogaz. La figure 14 ci-dessous présente les concentrations de H_2S à la sortie de 30 g de CACGP dans la colonne de filtration en fonction du temps.

En utilisant une masse de 30 g qui est la quantité maximale de charbon actif que peut contenir le filtre, nous observons qu'en début de filtration, la concentration de H_2S est nulle et augmente progressivement jusqu'à atteindre une concentration de 6,35 ppmV au bout de 140 min. Cette concentration est restée constante jusqu'à 600 minutes (10 heures). La très faible valeur observée (2 ppmV) en début de filtration pourrait s'expliquer par le caractère très poreux de notre charbon actif. L'augmentation progressive de la concentration en H_2S au cours du

temps, serait due à l'occupation des sites d'adsorption par les molécules de H_2S. Toutefois, les concentrations sont restées inférieures à la concentration de 10 ppmV qui est la concentration seuil de tolérance pour une exposition prolongée ou la valeur limite d'exposition sur 8 heures [32]. Ces concentrations sont également inférieures à 16 ppmV, indiquée pour minimiser l'impact du biogaz sur les équipements de stockage, de compression et de transport pour les valorisations dans les unités de compressions libres [33]. Il est à noter que le CACGP n'a pas atteint le temps de percé dans le temps de travail (10 heures). Il est à rappeler que le temps de percé est le temps pour lequel la concentration de H_2S de sortie de colonne de filtration devient la moitié de la concentration initiale, c'est-à-dire donc entre 40-50 ppm dans le cas de notre expérience. Par ailleurs, le CACGP a une efficacité d'élimination (RE) de H_2S très élevée de **92,06 %** sur 10 heures (figure 15). Cela indiquerait un développement des pores essentiels à l'adsorption [34-35].

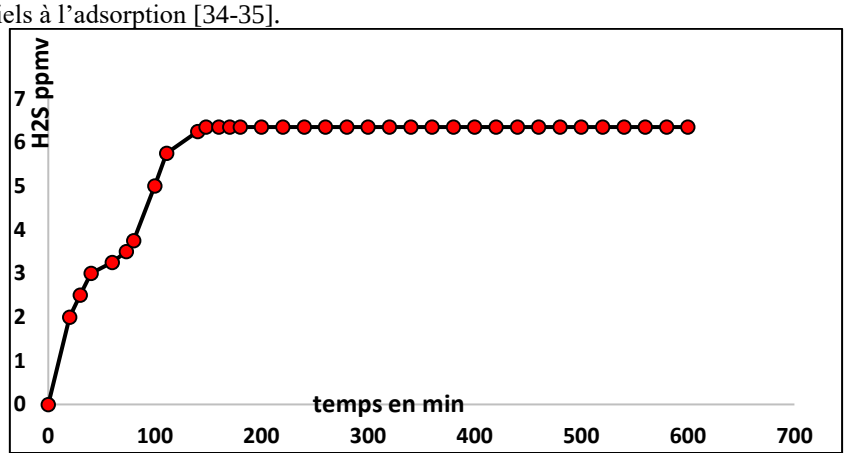


Figure 14 : Variation de la concentration de H_2S en fonction du temps pour une masse de CACGP de 30 g

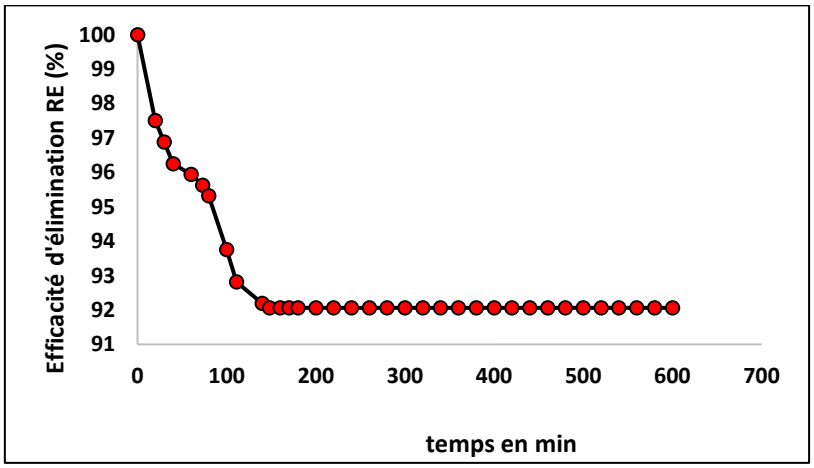


Figure 15 : Efficacité d'élimination (RE) de H_2S en fonction du temps pour une masse de CACGP de 30 g

3.3 Etude la corrosion des métaux aluminium et cuivre dans le biogaz

3.3.1 Evaluation de la perte de masse des métaux aluminium (Al) et cuivre (Cu) en fonction du temps (t)

3.3.1.1 Evaluation de la perte de masse de l'aluminium (Al) en fonction du temps (t)

Les figures 16, ci-dessous représente la comparaison de la perte de masse de l'aluminium dans le biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF).

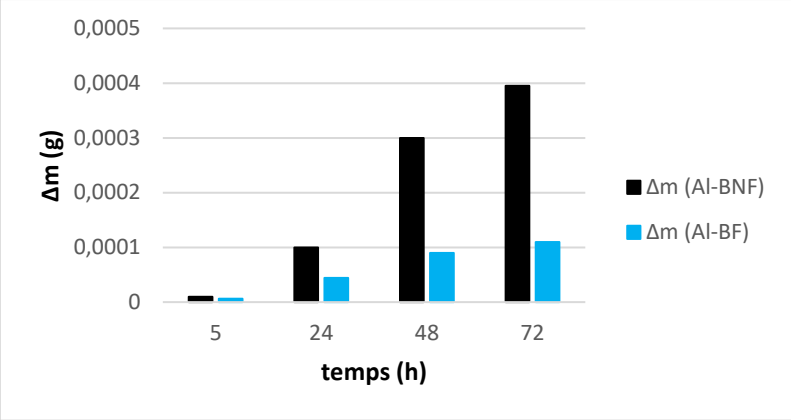


Figure 16 : Perte de masse de l'aluminium dans le biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF).

Les différentes figures 16, ci-dessus montre bien une tendance croissante à la perte de masse avec l'augmentation du temps pour le métal aluminium utilisé dans le cas du biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF). On observe également une perte de masse plus importante dans les différents cas avec le temps d'exposition plus long qui est 72 heures dans le cas de notre étude. En ce qui concerne le biogaz non filtré, la tendance croissante est plus élevée que celle du biogaz filtré. Cela pourrait s'expliquer par la présence du sulfure d'hydrogène (H_2S) en concentration très élevée de 90 ppm dans le biogaz non filtré et de 6,35 ppm dans le biogaz filtré. Le sulfure d'hydrogène a donc un effet corrosif sur l'aluminium.

Aussi une évaluation directe de la figure 16 montre que l'aluminium a une plus grande sensibilité de perte de poids lorsque celui-ci est exposé au contact direct avec le biogaz non filtré (BNF) qu'avec le biogaz filtré (BF). En effet, dans le BNF le processus de corrosion est plus élevé. Cela pourrait s'expliquer par la forte concentration en H_2S et la teneur élevée en humidité qui sont des facteurs favorisant la corrosion.

Par ailleurs, dans le BF, le processus de corrosion existe, mais est ralentit. Le ralentissement de la corrosion de l'aluminium dans le BF, pourrait s'expliquer dans un premier temps par la faible teneur en H_2S, mais aussi dans un second temps par la faible teneur en eau, due à l'adsorption des molécules d'eau et de H_2S par le charbon actif lors de la filtration. Cela indiquerait la formation d'une couche superficielle agissant comme une couche protectrice, empêchant ainsi la propagation du processus de corrosion de notre métal [36].

3.3.1.2 Evaluation de la perte de masse du cuivre (Cu) en fonction du temps (t)

La figure 17 ci-dessous indique la comparaison de la perte de masse du cuivre dans le biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF).

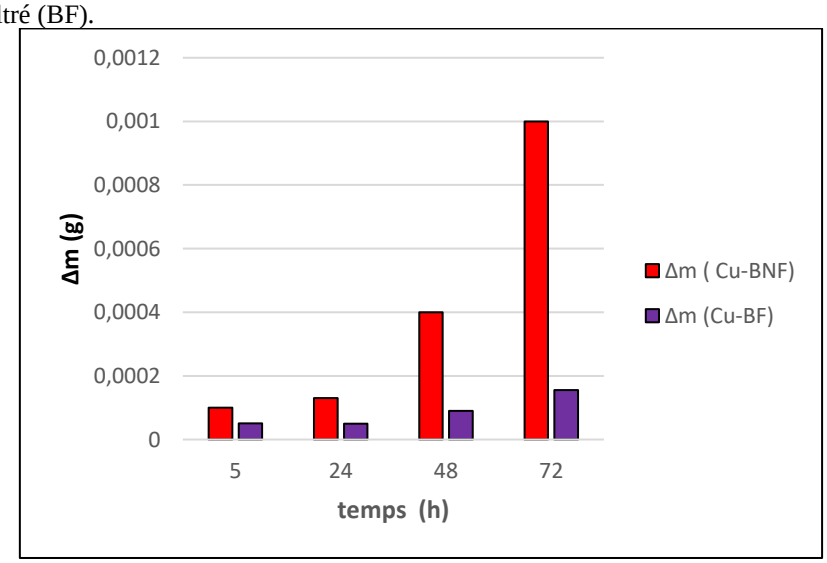


Figure 17 : Perte de masse du cuivre en fonction du temps dans le biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF).

Une évaluation directe des différentes figures indique que le cuivre a une plus grande perte de masse lorsqu'il est exposé plus longtemps (72h) au contact direct avec le biogaz non filtré. Concernant le biogaz filtré, une tendance croissante à la perte de masse avec l'augmentation du temps est également observée. Cette tendance croissante à la perte de masse avec l'augmentation du temps observée dans les deux cas (BNF et BF) pourrait traduire une sensibilité à la corrosion du cuivre par le sulfure d'hydrogène (H_2S) contenu dans le biogaz dont les concentrations sont de 90 ppm et 6,35 ppm.

La comparaison de l'évaluation de la perte de masse du cuivre en fonction du temps dans le BNF et dans le BF (17), indique que le cuivre a une grande sensibilité à la perte de masse, en particulier lorsqu'il est directement exposé au BNF. Il est évident que les pertes de masse sont plus importantes lorsque le cuivre est exposé directement au biogaz BNF que dans le BF. En effet, dans le BNF le matériau est exposé aux concentrations élevées de H_2S (90 ppm) ainsi qu'à une forte teneur d'humidité contenu dans le BNF. Cela pourrait accélérer le processus de corrosion, provoquant une perte de masse importante. Le ralentissement de la corrosion observée du cuivre au contact du BF pourrait s'expliquer non seulement par les faibles teneurs en H_2S (6,35 ppm) et en humidité due à l'adsorption des molécules d'eau par le charbon actif lors de la filtration mais aussi par la formation d'une couche agissant comme une couche protectrice, empêchant la propagation du processus de corrosion du métal utilisé [36].

3.3.2 Etude de la vitesse de corrosion des métaux aluminium (Al) et cuivre (Cu) en fonction du temps (t) dans le biogaz

3.3.2.1 Etude de la vitesse de corrosion de l'aluminium (Al) en fonction du temps (t) dans le biogaz

La manière la plus appropriée d'interpréter le processus de corrosion est par le taux de corrosion ou la vitesse de corrosion. Ce paramètre indique si le processus de corrosion est stable (avec un taux de corrosion constant), plus agressif (avec un taux de corrosion plus élevé) ou plus doux avec (diminution du taux de corrosion) [36-37]. Un processus qui a un taux de corrosion égal ou proche de zéro indique que le processus de corrosion est inactif [36-37]. La figure18 ci-dessous donne la variation de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du temps dans le biogaz non filtré (témoin) et dans le biogaz filtré par le charbon actif CACGP. L'analyse de cette figure montre que la vitesse de corrosion augmente avec le temps d'étude dans le cas de l'aluminium (témoin), c'est-à-dire dans le biogaz non filtré (BNF). Le taux élevé de corrosion, caractérisé par une croissance de la perte de masse, indique un processus de corrosion plus agressif [37]. Cela pourrait s'expliquer par la perte continue d'élément Aluminium (Al) due à son affaiblissement en raison de la forte concentration de l'humidité et du sulfure d'hydrogène H_2S présents dans son environnement immédiat. Par ailleurs, avec l'aluminium en présence du biogaz filtré (BF), la courbe de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps a dans l'ensemble, une tendance décroissante au cours du temps. Dans ce cas de figure on parle de processus de corrosion plus doux durant le temps de contact jusqu'à 72h sur la courbe [37-38]. Cela pourrait s'expliquer par la présence du charbon actif à base du CACGP en état de trace.

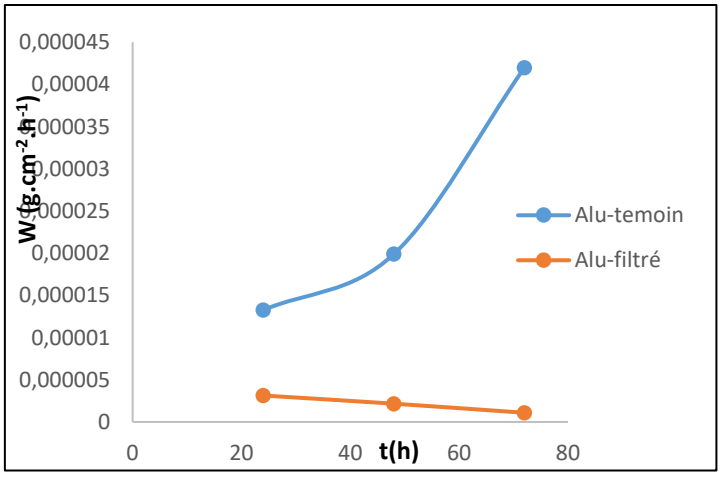


Figure 18 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du temps dans le biogaz non filtré (témoin) et dans le biogaz filtré (BF) par le charbon actif CACGP.

3.3.2.2 Etude de la vitesse de corrosion du cuivre (Cu) en fonction du temps (t) dans le biogaz

La figure 19 ci-dessous donne la variation de la vitesse de corrosion du cuivre en fonction du temps dans le biogaz non filtré (témoin) et dans le biogaz filtré (BF) par le charbon actif CACGP.

Dans le BNF, il a été observé une augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre avec le temps de contact au biogaz. L'augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre exposé au BNF, pourrait s'expliquer par la perte continue d'élément Cu et l'affaiblissement conséquent de la structure métallique du cuivre en raison de l'environnement acide présent dans le BNF due à sa concentration élevée en H_2S et à sa forte teneur en humidité [38-39].

La diminution de la vitesse de corrosion de l'aluminium exposé au BF jusqu'à 48 h visible sur la figure, traduit une faible perte de masse d'élément Cu. Cette faible perte masse serait due à l'effet inhibiteur du charbon actif à base de coque de graines de palmiste. En effet, les teneurs élevées en H_2S et en eau, responsables de l'accélération de la vitesse de corrosion, ont été réduites dans le BF par les traces de charbons actifs formant une barrière physique protectrice de notre métal. Cependant, nous observons une tendance est un peu modifiée après 48 h jusqu'à 72 h, présentant une croissance mineure de la vitesse de corrosion, par rapport au temps. Cela pourrait

s'expliquer par le métal qui aurait une sensibilité à la perte de masse due à la faible teneur en H_2S qui a une influence sur la dureté de la surface cristalline de notre métal [38-39]. Mais dans l'ensemble, la vitesse de corrosion dans le BNF est plus élevée que dans le BF.

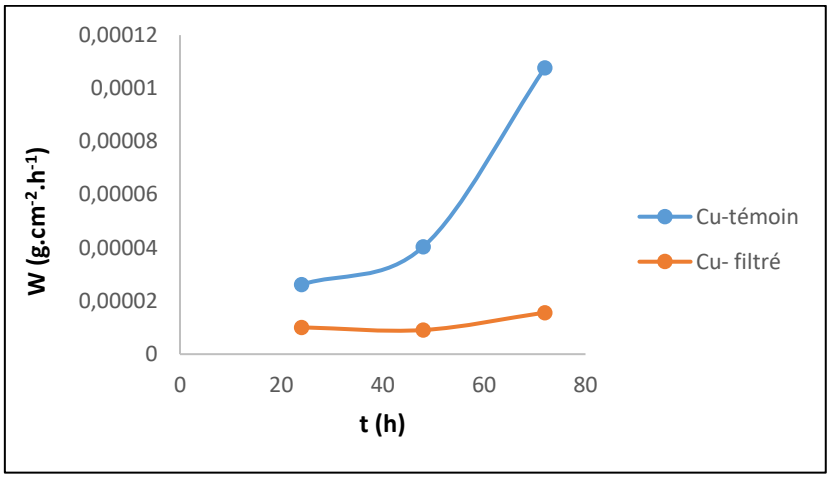


Figure 19 : Evolution de la vitesse de corrosion du cuivre en fonction du temps dans le biogaz non filtré (BNF) et dans le biogaz filtré (BF) par le charbon actif CACGP.

3.3.3 Etude comparative de la vitesse de corrosion de l'aluminium et du cuivre (Cu) en fonction du temps (t) dans le biogaz.

3.3.3.1 Etude comparative de la vitesse de corrosion de l'aluminium et du cuivre (Cu) en fonction du temps (t) dans le biogaz non filtré (BNF)

La figure 20 ci-dessous donne la variation des vitesses de corrosion de l'aluminium et du cuivre en fonction du temps dans le biogaz non filtré (témoin)

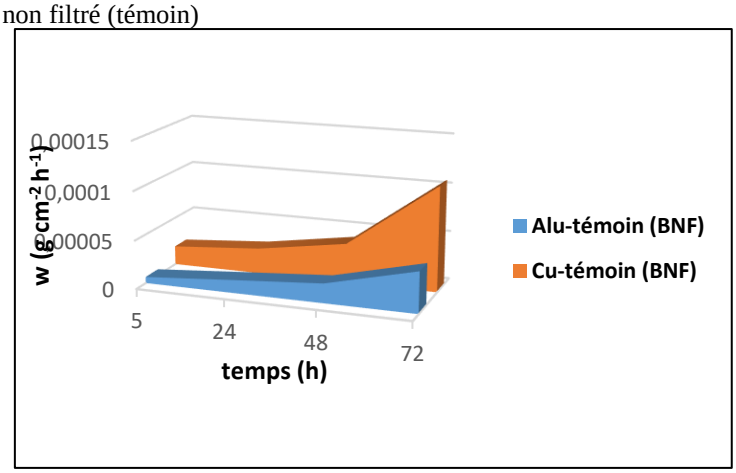


Figure 20 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans le BNF du CU et Al

On observe au niveau des deux graphes de la figure ci-dessus une augmentation du taux de corrosion durant les différents temps de contact de l'aluminium et cuivre avec le biogaz non filtré. En comparant les deux figures, la légère augmentation du taux de corrosion dans le cas du cuivre observée par rapport à celle de l'aluminium serait due à la structure cristalline de chaque métal.

3.3.3.2 Etude comparative de la vitesse de corrosion de l'aluminium et du cuivre (Cu) en fonction du temps (t) dans le biogaz filtré (BF)

La figure 21 ci-dessous donne la variation des vitesses de corrosion de l'aluminium et du cuivre en fonction du temps dans le biogaz filtré.

Les deux courbes de la figure 21 ci-dessus montrent une tendance décroissante de la vitesse de corrosion dans l'ensemble au cours du temps d'étude. On observe pour ces deux courbes de 5 h à 24 h une baisse de la vitesse de corrosion avant de rester presque constante entre 24 h et 72 h. De façon l'aluminium a une vitesse de corrosion assez petite dans ce milieu que celle du cuivre. Cela s'expliquerait par le fait que la couche protectrice de l'aluminium est beaucoup plus efficace dans ce milieu que celle du cuivre.

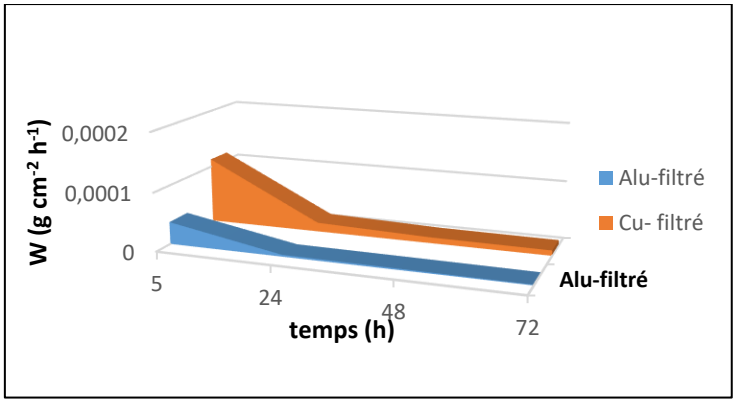


Figure 21 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans le biogaz filtré (BF) des métaux cuivre et aluminium.

3.3.4 Etude du pouvoir protecteur induit (PPI)

3.3.4.1 Etude du pouvoir protecteur induit par filtration en fonction du temps (cas de l'aluminium)

La figure 22 ci-dessous donne l'évolution du pouvoir protecteur de l'aluminium induit par filtration en fonction du temps dans le biogaz filtré.

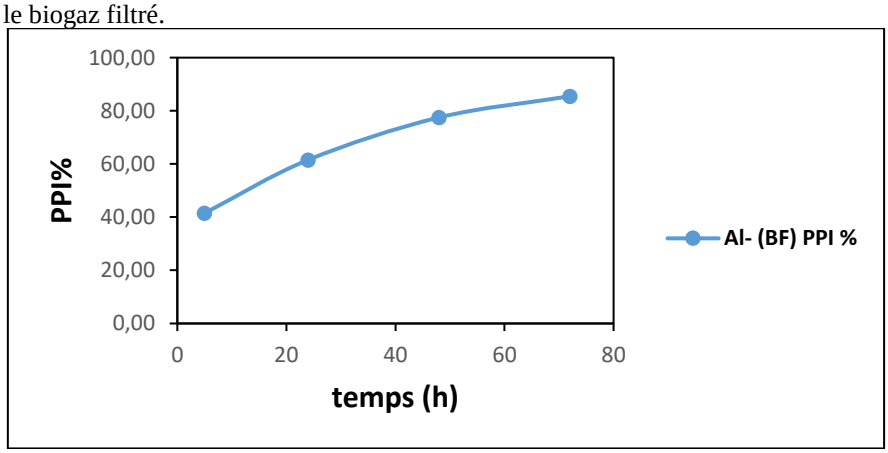


Figure 22 : Evolution du pouvoir protecteur induit dans le biogaz filtré (cas de l'aluminium).

La figure 22 ci-dessus montre également que le pouvoir protecteur induit par la filtration croît avec le temps de **41,50 à 85,47 %**. Ce qui indiquerait la présence d'une barrière physique qui va s'étendre progressivement et qui va occasionner un taux de recouvrement important de la surface du métal cuivre par les traces de charbons actifs. Ainsi, une grande partie de notre métal serait donc isolée du milieu agressif [40]. Par conséquent, le charbon actif CACGP aurait un bon pouvoir protecteur de l'aluminium.

3.3.4.2 Etude du pouvoir protecteur induit par filtration du cuivre en fonction du temps (cas du cuivre)

La figure 23 ci-dessous donne l'évolution du pouvoir protecteur induit par la filtration en fonction du temps dans le biogaz filtré.

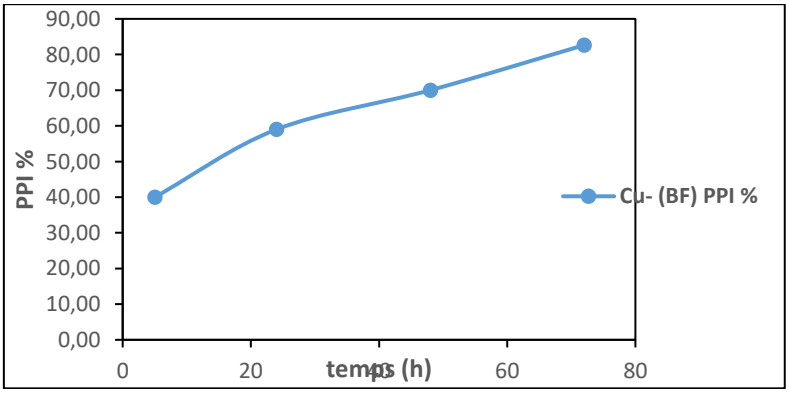


Figure 23 : Evolution du Pouvoir protecteur induit dans le biogaz filtré (cas du cuivre)

L'analyse de cette figure 23 montre que le pouvoir protecteur (donc le taux de recouvrement de la surface) augmente avec le temps de **40 à 82,63 %** ; ce qui indiquerait la présence d'une barrière physique qui va s'étendre de plus en plus et cela de façon progressive. Cela va donc occasionner un taux de recouvrement important de la

surface du cuivre par les traces de charbons. Ainsi, une grande partie de notre métal serait donc isolée du milieu agressif [40]. Par conséquent, le charbon actif CACGP a un bon pouvoir protecteur sur le cuivre dans le biogaz filtré.

3.3.5 Etude comparative du pouvoir protecteur induit dans les cas du cuivre et de l'aluminium en fonction du temps dans le biogaz filtré.

La figure 24 ci-dessous concerne l'évolution des pouvoirs protecteurs induits de l'aluminium et du cuivre fonction du temps dans le biogaz filtré (BF).

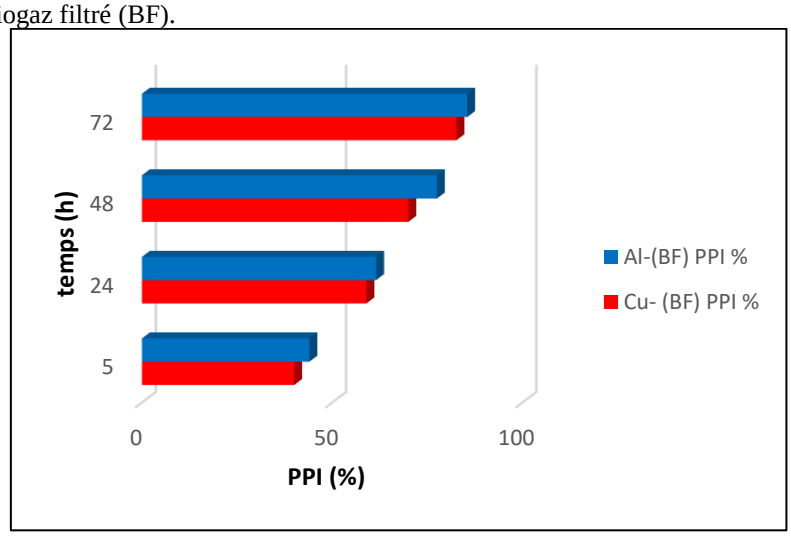


Figure 24 : Evolution des pouvoirs protecteurs induits de l'aluminium et du cuivre fonction du temps dans le biogaz filtré (BF).

L'analyse de cette figure montre que pour tous les temps d'étude, le pouvoir protecteur induit de l'aluminium dans le biogaz filtré est supérieur à celui du cuivre dans le biogaz filtré. Cela pourrait s'expliquer par les différentes structures cristallines des deux métaux aluminium et cuivre. Par conséquent l'aluminium résiste mieux que le cuivre à la corrosion dans le biogaz filtré. Le charbon actif CACGP a un bon pouvoir protecteur.

4. CONCLUSION GENERALE

Les paramètres du charbon actif à base de coque de graines de palmiste tels que l'indice d'iode, le rendement, le taux de cendre, et le pH au point de charge nulle, ont été respectivement de **818,505 mg /g, 41 %, 4,36 %,** et **5,0**. Ces résultats indiquent que le charbon actif préparé est microporeux (0-2 mm), de bonne qualité et léger. Par ailleurs, les échantillons du charbon actif préparés ont une efficacité d'élimination (RE) de H_2S, durant la durée de travail (10 h), supérieure à **90 %** pour la colonne de filtration de 30 g utilisée avec des concentrations de sortie en H_2S inférieures à 10 ppm qui est le seuil de tolérance pour une exposition prolongée. Le charbon actif à base de coque de graines de palmiste peut être donc utilisé pour éliminer le sulfure d'hydrogène du biogaz.

Les valeurs du pouvoir protecteur induit (donc le taux de recouvrement de la surface) dans le cas de l'aluminium et du cuivre dans le biogaz filtré sont respectivement **85,47 % et 82,63%**. Le charbon actif CACGP a un bon pouvoir protecteur.

La couche protectrice de l'aluminium est beaucoup plus efficace dans ce milieu que celle du cuivre. Par conséquent l'aluminium résiste mieux que le cuivre à la corrosion dans le biogaz.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] TSASSA, Célestin. Planification de l'émergence en Côte d'Ivoire: éléments de réflexion. In : Conférence Internationale sur l'émergence de l'Afrique, janvier. 2015.

[2] EL HOUARI, Abdelaziz. Production et élimination des sulfures produits lors de la biométhanisation de boues de station de traitement des eaux usées domestiques: Procédés biologiques de sulfooxydation par des thiobacilles anaérobies facultatifs (projet SULFOX). 2018. Thèse de doctorat. Pau.

[3] NYAMUKAMBA, Pardon, MUKUMBA, Patrick, CHIKUKWA, Evernice Shelter, et al. Hydrogen Sulphide removal from biogas: A review of the upgrading techniques and mechanisms involved. International Journal of Renewable Energy Research (IJRER), 2022, vol. 12, no 1, p. 557-568.

[4] KOUGIAS, Panagiotis G. et ANGELIDAKI, Irini, Biogas and its opportunities—A review; Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2018, vol. 12, p. 1-12.

[5] ABDIRAKHIMOV, Mirzokhid, AL-RASHED, Mohsen H., et WÓJCIK, Janusz. Recent Attempts on the Removal of H_2S from Various Gas Mixtures Using Zeolites and Waste-Based Adsorbents; Energies, 2022, vol. 15, no 15, p. 5391.

[6] Kaiser, F., Diepolder, M., Eder, J., Hartmann, S., Prestele, H., Gerlach, R., Gronauer, A. Biogaserträge verschiedener nachwachsender Rohstoffe ; Landtechnik, 2004 , vol 59 no 4, p 224-225.

[7] NIKIEMA, Mahamadi, SAWADOGO, Joseph B., SOMDA, Marius K., et al. Optimisation de la production de biométhane à partir des déchets organiques municipaux. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2015, vol. 9, no 5, p. 2743-2756.

[8] ASMARA, Yuli Panca. The roles of H2S gas in behavior of carbon steel corrosion in oil and gas environment; a review; Jurnal Teknik Mesin (JTM), 2018, vol. 7, no 1, p. 37-43.

[9] Sun, W., Pugh, D. V., Smith, S. N., Ling, S., Pacheco, J. L., & Franco, R. J. A Parametric Study Of Sour Corrosion Of Carbon Steela; In NACE CORROSION , 2010 , p. 10278

[10] Sawalha, H., Maghalseh, M., Qutaina, J., Junaidi, K., & Rene, E. R. Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes-a case study from Palestine; Bioengineered, 2020, vol. 11, no 1, p. 607-618.

[11] DEMEY, H., VINCENT, T., et GUIBAL, E. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal; Chemical Engineering Journal, 2018, vol. 332, p. 582-595.

[12] BENHAMED, Imane. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. 2015. Thèse de doctorat.

[13] Benhamed, I., Barthe, L., Kessas, R., Julcour, C., & Delmas, H. Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 2016 , vol. 187, p. 228-237.

[14] EHOUMAN Ahissan Donatien., TINDO Sylvie et al.,. Removal of Hydrogen Sulphide from Biogas by Activated Carbon Based on Borassus Aethiopum (Ivory Coast). An International Peer Review E-3 Journal of Sciences, JCBPS; Section D; November 2022 to January 2023, Vol. 13, No. 1, p. 041-050.

[15] Shang, G., Li, Q., Liu, L., Chen, P., & Huang, X. (2016). Adsorption of hydrogen sulfide by biochars derived from pyrolysis of different agricultural/forestry wastes. Journal of the Air & Waste Management Association, 66(1), 8-16.

[16] Gbangbo, K. R., Kouakou, A. R., Ehouman, A. D., Yao, B., Goli Lou, G. V. E., Gnaboa, Z., & Bailly, G. C. (2023). Influence of water content on hydrogen sulfide adsorption in biogas purification with Musa paradisiaca biochar. Chemistry Africa, 6(2), 657-665.

[17] PRAHAS, Devarly, KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 2008, vol. 140, no 1-3, p. 32-42.

[18] HU, Zhonghua et SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, vol. 27, no 1, p. 11-18.

[19] LAINE, J., CALAFAT, A., et al. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. Carbon, 1989, vol. 27, no 2, p. 191-195.

[20] KONÉ, Horo, KOUASSI, Konan Edmond, ASSÉMIAN, Alain Stéphane, et al. Investigation of breakthrough point variation using a semi-industrial prototype packed with low-cost activated carbon for water purification. Journal of Materials and Environmental Science, 2021, vol. 12, p. 224-243.

[21] ABUIBOTO, Morvan Clotaire Nko'o, AVOM, Jérôme, MPON, Richard, et al. Properties of activated carbon prepared from residues of African pearwood (Baillonella toxisperma Pierre) and tested by iodine adsorption from aqueous solution. Revue des Sciences de l'Eau: Journal of Water Science, 2016, vol. 29, no 1, p. 51-60.

[22] Kouakou Adjoumani Rodrigue, Ehouman Ahissan Donatien, Konan Affoue Tindo Sylvie, Kouadio Nzebo Joachim, Kra Drissa Ouattara, Adou Kouakou Eric, Konan Gbangbo Remis, Ekou Tchirioua. Élimination du sulfure d'hydrogène du biogaz par l'Acacia Auriculeaformis Charbon actif. Science Journal of Chemistry. Vol. 10, no 5, 2022, p. 170-176.

[23] RODRIGUE, Kouakou Adjoumani, DONATIEN, Ehouman Ahissan, SYLVIE, Konan Affoue Tindo, et al. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by the Acacia Auriculeaformis Activated Carbon. Science, 2022, vol. 10, no 5, p. 170-176.

[24] Koné, H., Assémian, A. S., Tiho, T., Adouby, K., Yao, K. B., & Drogui, P. (2022). Borassus aethiopum activated carbon prepared for nitrate ions removal. Journal of Applied Water Engineering and Research, 10(1), 64-77.

[25] Ehouman Ahissan Donatien, Bamba Amara, Toure Hadja, Adou Eric, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Mariko Kalifa, Dja Ahemou, Niamien Paulin and Yao Benjamin. Inhibition Effect of Tenoxicam on Copper Corrosion in HNO3: Experimental Study and DFT. American Journal of Materials Science and Engineering, 2023, vol. 11, no 1, p. 7-15.

[26] RODRIGUE, Kouakou Adjoumani, DONATIEN, Ehouman Ahissan, SYLVIE, Konan Affoue Tindo, *et al.* Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by the Acacia Auriculeaformis Activated Carbon. *Science*, 2022, vol. 10, no 5, p. 170-176.

[27] KONÉ, Horo, ASSÉMIAN, Alain Stéphane, TIHO, Tagouèlbè, et al. Borassus aethiopum activated carbon prepared for nitrate ions removal. Journal of Applied Water Engineering and Research, 2022, vol. 10, no 1, p. 64-77.

[28] FRANK THIERRY, K. Etude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux. *Mémoire de master en environnement option assainissement. 2iE, Burkina Faso*, 2012.

[29] Ehouman Ahissan Donatien, Bamba Amara, Toure Hadja, Adou Eric, Kouakou Adjoumani Rodrigue, Mariko Kalifa, Dja Ahemou, Niamien Paulin and Yao Benjamin. Inhibition Effect of Tenoxicam on Copper Corrosion in HNO3: Experimental Study and DFT. *American Journal of Materials Science and Engineering*, 2023, vol. 11, no 1, p. 7-15.

[30] BALOGOUN, Clément K., BAWA, Moctar L., OSSENI, Sèmiyou, et al. Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2015, vol. 9, no 1, p. 563-580.

[31] COELHO, Cláudia, OLIVEIRA, Ana Sofia, PEREIRA, Manuel Fernando R., et al. The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bio-regeneration of the adsorbent. Journal of hazardous materials, 2006, vol. 138, no 2, p. 343-349.

[32] MOLETTA, René. Technologies de la méthanisation de la biomasse Déchets ménagers et agricoles. *La méthanisation, in French.*, 2011, p. 177.

[33] PROMNUAN, Kanathip, SOMPONG, O. Thong. Biological hydrogen sulfide and sulfate removal from rubber smoked sheet wastewater for enhanced biogas production. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, p. 569-574.
[34] PROMNUAN, Kanathip, SOMPONG, O. Thong. Biological hydrogen sulfide and sulfate removal from rubber smoked sheet wastewater for enhanced biogas production. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, p. 569-574.
[35] MAO, Donglai, GRIFFIN, John M., DAWSON, Richard, Alasdair Fairhurst G. S. Gupta et Nuno Bimbo. Porous materials for low-temperature H2S-removal in fuel cell applications. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 277, p. 119426.
[36] FONTENELLE, Marcellus, ALVES, Helton José, MONTEIRO, Marcos Roberto, Silvia Midori Higa ,Carlos Alberto Della Rovere, Eder Luis Pellizzer et Isaddora Fontenelle Evaluation of corrosion caused by the use of in natura biogas in steam generator boilers of carbon steel structural elements. *Materials Research*, 2017, vol. 20, p. 725-735.
[37] DUSTIN, H. Considérations sur les méthodes d'essai des aciers à hautes températures. Revue de Métallurgie, 1934, vol. 31, no 9, p. 409-420.
[38] SEARCH, N. et OUT, L. Standard test method for Brinell hardness of metallic materials. ASTM International, 2012, p. 1-36.
[39] ALI, Mohamed. Etude expérimentale et modélisation de la combustion de biocombustibles solides issus de la biomasse lignocellulosique sur lit fixe. 2021. Thèse de doctorat. Université de Monastir.
[40] IKEUBA, Alexander I. et OKAFOR, Peter C. Green corrosion protection for mild steel in acidic media: saponins and crude extracts of Gongronema latifolium. *Pigment & Resin Technology*, 2019, vol. 48, no 1, p. 57-64.

Etude de l'effet inhibiteur du bisoprolol dans la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique

EHOUMAN Ahissan Donatien[1]*, KOUAKOU Adjoumani Rodrigue[1], BAMBA Amara[2],DJENI Leto[1], DIARRASSOUBA Fatogoma[3], BAMBA Kafoumba[1], NIAMIEN Paulin[2], YAO Benjamin[4]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 882 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

[3]*Université Alassane OUATTARA de Bouaké, Côte d'Ivoire.*
[4]*Centre d'Excellence Africain Pour la Valorisation des Déchets en Produits À Haute Valeur Ajoutée (CEA-VALOPRO),Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*
Email de l'auteur correspondant : ehoumandona@gmail.com/ ***dodolamour2000@yahoo.fr***

Résumé
La corrosion des métaux dans les domaines du bâtiment, de l'industrie et d'électricité est un problème majeur pour notre société. Le décapage et détartrage avec des solutions acides au niveau des installations métalliques occasionnent parfois des accidents et risques de pollution avec des impacts économiques parfois lourds. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet inhibiteur du bisoprolol dans la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. Les méthodes d'études sont la gravimétrie qui est une méthode de perte de masse et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la base B3LYP / 6-311 (d p). Ces études montrent que les efficacités inhibitrices de la molécule (bisoprolol) augmentent avec la concentration, la température et le temps d'immersion. L'isotherme de Dubinin Raduskhevich a permis de définir les domaines de chimisorption et de physisorption. Les grandeurs thermodynamiques d'absorption et d'activation déterminées indiquent un processus d'adsorption spontanée qui relève principalement la chimisorption. Les descripteurs moléculaires et globaux de réactivité ont été déterminés et discutés. Ces paramètres ont permis de situer, dans le bisoprolol les centres d'attaques nucléophiles et électrophiles. Les études électrochimiques sont envisageables.
Mots clés: Bisoprolol, Cuivre, inhibition de la corrosion, gravimétrie

Study of the inhibitory effect of bisoprolol on copper corrosion in nitric acid medium

Abstract:
The corrosion of metals in the fields of building, industry and electricity is a major problem for our society. Scouring and descaling with acid solutions in metal installations sometimes cause accidents and pollution risks with sometimes heavy economic impacts. The objective of this work is to study the inhibiting effect of bisoprolol in the corrosion of copper in nitric acid medium. The study methods are gravimetry which is a method of mass loss and the method of the density functional theory (DFT) in the base B3LYP / 6-311 (d p). These studies show that the inhibitory efficiencies of the molecule (bisoprolol) increase with concentration, temperature and immersion time. The Dubinin Raduskhevich isotherm was used to define the chemisorption and physisorption domains. The determined thermodynamic quantities of absorption and activation indicate a spontaneous adsorption process that falls mainly under chemisorption. Molecular and global reactivity descriptors were determined and discussed. These parameters allowed to locate, in bisoprolol, the nucleophilic and electrophilic attack centers. Electrochemical studies are possible.
Keywords: Bisoprolol, Copper, corrosion inhibition, gravimetry.

1. Introduction

Le cuivre et ses alliages [1,2] sont très utilisés dans divers domaines (industrie chimique, électronique, communication, canalisations, etc.) en raison de leurs excellentes conductivités électriques, thermiques et une bonne résistance à la corrosion et sont largement utilisés dans les systèmes de chauffage et de refroidissement. En effet, la corrosion du cuivre et de ses alliages par les milieux corrosifs, tels que les solutions d'acides nitriques, est inévitable et limite son application dans l'industrie.
Parmi les différentes méthodes disponibles pour atténuer la corrosion du cuivre et de ses alliages, l'utilisation d'inhibiteurs est l'un des choix les plus pratiques et rentables. Par conséquent, les composés organiques, qui contiennent soit des hétéroatomes, des doublets libres des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre et des laissons-π, présentent généralement de bonnes propriétés inhibitrices [3-5]. L'action inhibitrice de ces composés organiques est attribuée à leurs interactions avec la surface de cuivre via leur adsorption. Les groupes fonctionnels polaires [6] sont considérés comme les centres de réaction qui stabilisent le processus d'adsorption. En général, l'adsorption d'un inhibiteur sur une surface métallique [7] dépend de la nature de celle-ci, du mode d'adsorption, de la structure moléculaire et du type de solution électrolytique. Beaucoup de molécules, de médicaments sont des inhibiteurs enzymatiques, de sorte que la découverte de ces molécules ainsi que l'amélioration de leurs propriétés inhibitrices constituent des sujets de recherche importants en biochimie et en pharmacologie [8].
Ce travail qui est une contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide a pour objectif d'étudier le comportement du bisopronol vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M.

2. Matériel et méthodes

Spécimens en cuivre

Les échantillons de cuivre se présentaient sous la forme d'une tige de 10 mm de long et de 2 mm de diamètre. C'est un cuivre commercial de pureté 98 %.

La molécule étudiée

Le bisoprolol est une molécule de la classe des bêta-bloquants, utilisée pour traiter l'hypertension artérielle, l'angine de poitrine ou l'infarctus du myocarde ou très souvent pour le traitement de l'insuffisance cardiaque. Il est aussi connu sur le non de 1-(propan- 2 -ylamino)-3-[4-(2-propan-2-yloxyéthoxymethyl) phénoxy] propan-2-ol de masse molaire M= 325,443 g /mol. La figure 1 donne la structure moléculaire du bisopronol.

$C_{18}H_{31}NO_4$

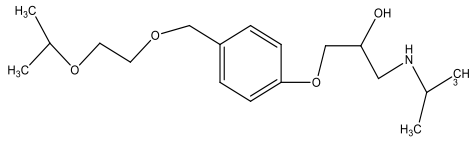


Figure 1 : Structure moléculaire du bisoprolol

2.1 Solution

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 par dilution de la solution commerciale d'acide nitrique avec de l'eau distillée. Le blanc était une solution de HNO_3 1 M. Les solutions du bisoprolol préparées sont de concentrations 0,093 mM ; 0,187 mM ; 0,234 mM et 0,375 mM.

2.2 Méthode de perte de masse

La méthode de perte de masse [9-11] 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 et repesés à l'aide d'une balance d'une sensibilité de ±0,1 mg. 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 le taux de recouvrement en utilisant les relations suivantes :

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

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

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \qquad (3)$$

Où W_0 et W sont respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

Δm est la perte de masse, S est la surface totale de l'échantillon de cuivre et t est le temps d'immersion.

2.3 Calculs de chimie quantique

Afin d'expliquer les effets électroniques les plus importants manifestés par le bisoprolol 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 [12]. 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 [13]. La configuration moléculaire de l'inhibiteur a été optimisée géométriquement par cette théorie (DFT) avec la fonction B3LYP [14] (fonction de corrélation hybride à trois paramètres de Becke avec Lee-Yang-Parr) sur un ensemble de base 6-311 G (d,p) qui a conduit à une énergie totale de la molécule étudiée (bisoprolol) avec une bonne précision et un temps CPU acceptable.

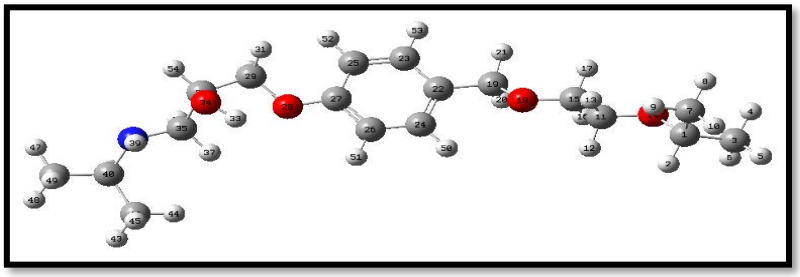


Figure 2 : **Structure optimisée du bisoprolol calculée par B3LYP/6-311 G (d,p)**

3. Résultats et discussion

3.1 Effets de la concentration et de la température

Les figures 3 et 4 montrent respectivement l'évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition en fonction de la température et de la concentration en bisoprolol.

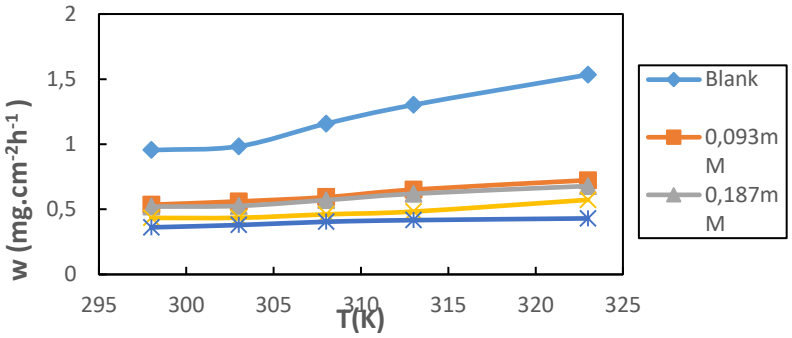


Figure 3 : la courbe d'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température pour différentes concentrations du bisoprolol

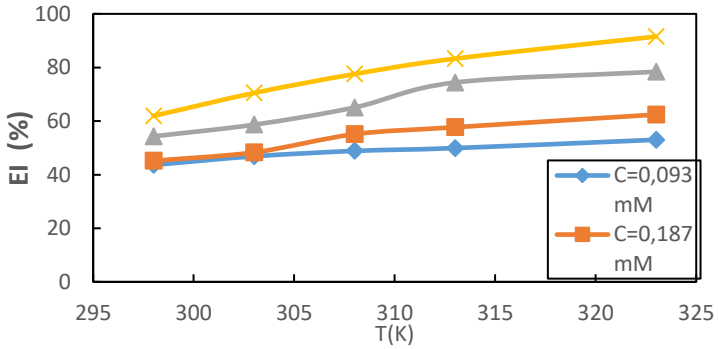


Figure 4 : Efficacité d'inhibition en fonction de la température pour différentes concentrations du bisoprolol

La figure 4 montre que l'efficacité inhibitrice du bisoprolol augmente aussi bien avec la température qu'avec la concentration de l'inhibiteur. L'accroissement de la température augmente le nombre d'ions Cu^{2+} en surface ce qui favorise un recouvrement plus important (formation d'une barrière constituée du complexe Cu-bisoprolol) qui isole le métal de son environnement. Cela entraîne l'augmentation de l'efficacité inhibitrice quand la température augmente.

3.2 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 adsorbat 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_2O (ads)) selon l'équation [15] :

$(sol) + xH_2(ads) \rightleftarrows Org(ads) + xH_2O\ sol$ (4)

Où Org (sol) et Org (ads) sont respectivement les espèces organiques dissoutes dans la solution aqueuse et adsorbées sur la surface métallique. H_2O (sol) et H_2O (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.

Le tableau 1 ci- dessous concerne les équations de différentes isothermes étudiées :

Tableau 1 : Equations des isothermes étudiées

Isothermes	Equations
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$
Temkin	$\theta = \frac{2{,}303}{f}[logK_{ads} + logC_{inh}]$
El-Awady	$log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = logK' + y\ logC_{inh}$

C_{inh} est la concentration de bisoprolol ;
K_{ads} 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 ;
$K_{ads}=K'^{1/y}$;
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

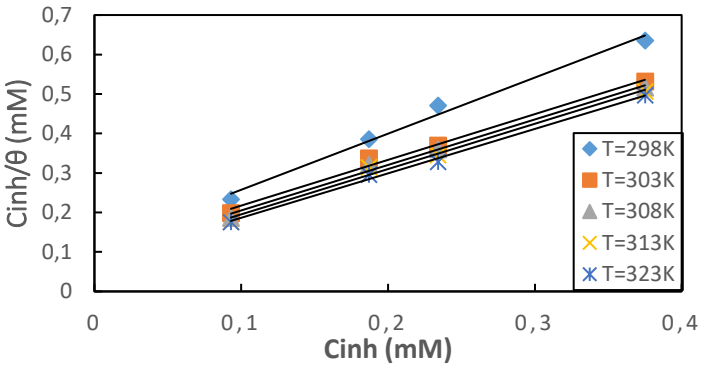


Figure 5 : courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir du bisoprolol sur le cuivre dans HNO_3 1M.

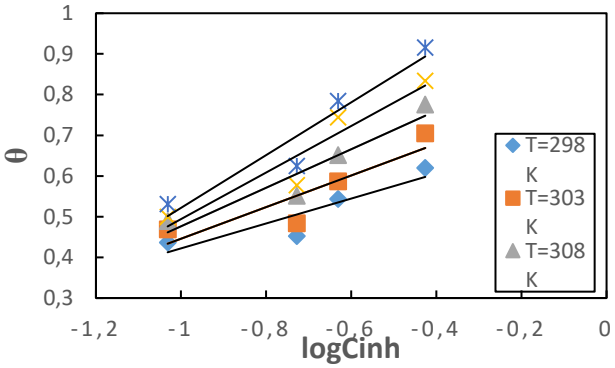


Figure 6 : courbes d'isothermes d'adsorption de Temkin du bisoprolol sur le cuivre dans HNO_3 1M.

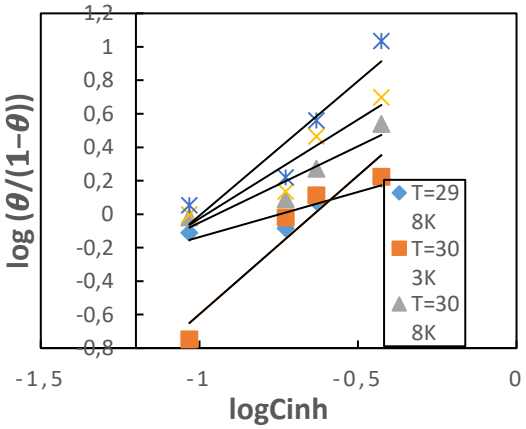


Figure 7 : courbes d'isothermes d'adsorption d'El-Awady du bisoprolol sur le cuivre dans HNO_3 1M.

Le tableau 2 ci-dessous donne les différents paramètres des isothermes étudiées.

L'observation du tableau 2 montre clairement 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 bisoprolol par rapport à la corrosion du cuivre dans HNO_3 1M. Cependant il y a une divergence de la pente de l'unité [16] en raison des interactions entre les espèces adsorbées sur la surface du cuivre ainsi que des changements dans les valeurs de l'énergie de Gibbs avec l'augmentation de la couverture de la surface. Par conséquent, une équation modifiée de Langmuir modifiée, suggérée ailleurs [17] et présentée dans l'équation ci-dessous, qui tient compte de cet écart, peut être utilisée :

$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K} + nC_{inh}$ (5)

$n\theta$ représente le taux de recouvrement effectif.

Tableau 2 : Paramètres isothermes pour différentes températures

Isotherme	T(K)	R^2	Pente	Interception
Langmuir	298	0,989	1,4207	0,1154
	303	0,991	1,1582	0,1016
	308	0,993	1,152	0,09
	313	0.991	1,1471	0,0805
	323	0,996	1,1253	0,074
Temkin	298	0,818	0,306	0,7281
	303	0,801	0,3885	0,8343
	308	0,906	0,4734	0,9498
	313	0,894	0,572	1,066
	323	0,917	0,6483	1,1699
El-Awady	298	0,818	0,5387	0,4021
	303	0,909	1,6577	1,0593
	308	0,889	0,9129	0,8622
	313	0,886	1,183	1,1566
	323	0,874	1,6074	1,5985

3.3 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 ΔG^0_{ads} a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$\Delta G^0_{ads} = -RTln(55{,}5K_{ads})$ (6)

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^{-1}. les valeurs de ΔG^0_{ads} obtenues sont consignées dans le tableau 3

Tableau 3 : **Valeurs des grandeurs thermodynamiques liées à l'adsorption du bisoprolol sur le cuivre.**

T(K)	$K_{ads}(10^3 M^{-1})$	$\Delta G^0_{ads}(kJmol^{-1})$	$\Delta H^0_{ads}(kJmol^{-1})$	$\Delta S^0_{ads}(Jmol^{-1}K^{-1})$
298	8,66	-32,41	14,44	157,5
303	9,84	-33,27		
308	11,11	-34,14		
313	12,42	-34,98		
323	13,51	-36,33		

Les valeurs de ΔG^0_{ads} sont négatives pour toutes les températures explorées ; cela signifie que l'adsorption du bisoprolol sur le cuivre est spontanée. Selon la littérature [18], une valeur de ΔG^0_{ads} inférieure à -40 kJ.mol^{-1} indiquerait un processus d'adsorption chimique (chimisorption) alors qu'une valeur supérieure à -20 kJ.mol^{-1} indiquerait plutôt un processus d'adsorption physique (physisorption). Pour les valeurs comprises entre -40 kJ.mol^{-1} et -20 kJ.mol^{-1}, les deux types d'adsorption existeraient. Au regard des valeurs contenues dans le tableau, nous pouvons déduire que l'adsorption du bisoprolol sur le cuivre se fait selon les deux modes d'adsorption (la physisorption et la chimisorption).

Les variations d'enthalpies ΔH^0_{ads} et d'entropie ΔS^0_{ads} d'adsorption sont déduites en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad (7)$$

où ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} sont respectivement l'ordonnée à l'origine et l'opposé de la pente de la droite obtenue à partir de la courbe d'évolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température (figure 8).

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 ΔG^0_{ads} en fonction de la température est une droite avec une pente ($-\Delta S^0_{ads}$) et une ordonnée à l'origine (ΔH^0_{ads}). D'après l'équation de cette droite, on constate que ΔH^0_{ads} = 14,44kJ.mol^{-1} et ΔS^0_{ads} = 157,5 J.mol^{-1} 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 [19] à la désorption des molécules d'eau.

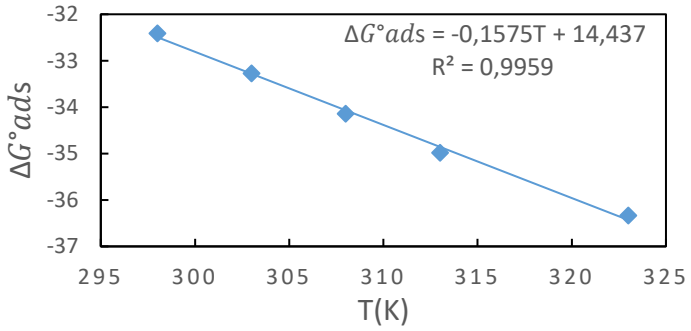


Figure 8 : Variation de ΔG^0_{ads} en fonction de la température

3.4 Type d'adsorption

L'analyse des valeurs de la variation de l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) allant de -40 kJ.mol^{-1} à -20 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 ΔG^0_{ads} comme critères pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique. Pour résoudre cette ambiguïté, nous avons utilisé les isothermes d'adsorption d'Adejo-Ekwenchi et de Dubinin Radushkevich d'équations respectives :

$\log[1/(1-\theta)] = logK_{AE} + b\ logC$ (7)

Où K_{AE} et b sont les paramètres de l'isotherme et C, la concentration de l'adsorbat.

$\boldsymbol{ln\theta = ln\theta_{max} - a\delta^2}$ (8)

Avec : $\delta = RTln\left(1 + \frac{1}{MC_{inh}}\right)$ (9)

$E^m_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2a}}$ (Énergie moyenne d'adsorption en kJ/mol)

Les figures 9 et 10 donnent respectivement les courbes du log (1/1 - θ) en fonction du log C et $ln\theta$ en fonction de la charge totale sur les centres actifs δ^2 . Les valeurs de tous les paramètres associés sont listées respectivement dans les tableaux 4 et 5.

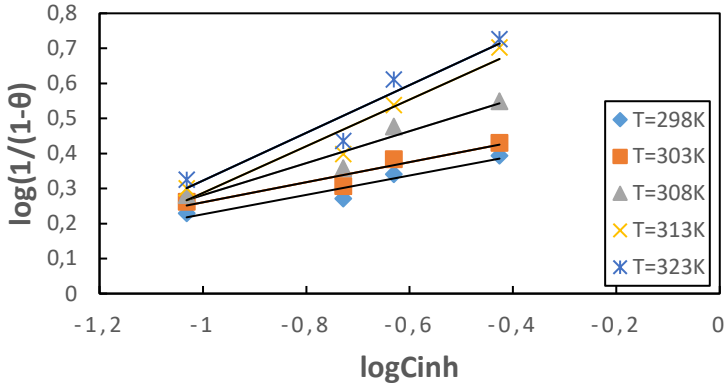


Figure 9: courbes d'isothermes d'Adejo-Ekwenchi pour le bisoprolol sur la surface du cuivre

Le tableau 4 suivant concerne les paramètres de l'isotherme d'adsorption Adejo-Ekwenchi

Tableau 4: P**aramètres de l'isotherme d'adsorption Adejo-Ekwenchi**

T(K)	Equations	K_{AE}	b	R^2
298	log (1/1 – θ)= 0,2768logC_{inh} + 0,5033	3,1864	0,2769	0,921
303	log (1/1 – θ)= 0,2869logC_{inh} + 0,5474	3,5270	0,2869	0,916
308	log (1/1 – θ)= 0,4563logC_{inh} + 0,7374	5,4626	0,4563	0,925
313	log (1/1 – θ)= 0,6661logC_{inh}+ 0,9535	8,9846	0,6661	0,921
323	log (1/1 – θ)= 0,6817logC_{inh} + 1,0042	10,0972	0,6817	0,923

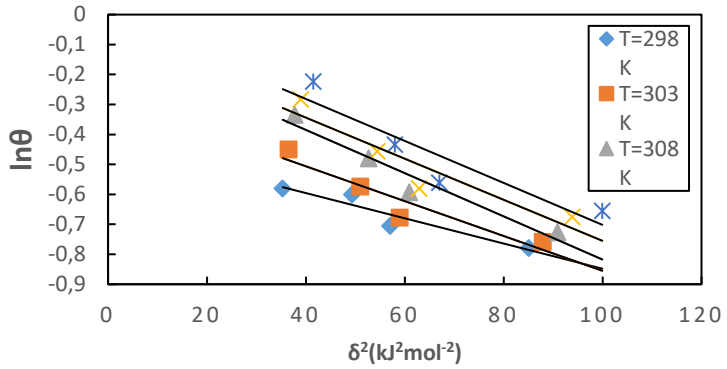


Figure 10: courbes d'isothermes de Dubinin Radushkevich pour le bisoprolol sur la surface du cuivre

Tableau 5: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Dubinin Radushkevich

T(K)	Equations	R^2	E^m_{ads}(kJ.mol^{-1})
298	lnθ= -0,0042δ^2-0,4272	0,896	10,91
303	lnθ= -0,0058δ^2-0,2737	0,893	9,28
308	lnθ= -0,0072δ^2-0,0963	0,938	8,33
313	lnθ= -0,0068δ^2-0,0695	0,875	8,57
323	lnθ= -0,007δ^2-0,0012	0,923	8,45

L'observation tableau 4 montre que les paramètres b et KAE augmentent avec la température, ce qui montre que l'adsorption du bisoprolol sur le cuivre est dominée par la chimisorption [20].on constate egalement que les valeurs d'énergie d'adsorption E^m_{ads} calculées dans le tableau 5 à différentes températures pour notre inhibiteur sont supérieures à 8 kJ/mol. Ce qui confirme que Le Bisoprolol s'adsorbe chimiquement sur le cuivre pour toutes les températures envisagées. Elle définit ainsi un seul type d'adsorption [21].

3.5 Paramètres d'activation du processus de corrosion

Les taux de corrosion ont été évalués à différentes températures en l'absence et en présence de bisoprolol ; ils ont été utilisés pour calculer l'énergie d'activation de la dissolution du métal. L'équation d'Arrhenius [22] et l'équation de l'état de transition [23] étaient :

$$W = Aexp(-\frac{E_a}{RT}) \quad (10)$$

$$W = \frac{R.T}{\aleph.h} exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right).exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{R.T}\right) \quad (11)$$

Ces équations peuvent être prises sous les deux formes suivantes :

$$\log W = \log K - \frac{E_a}{2{,}3RT} \quad (12)$$

$$W = \frac{R.T}{\aleph.h} exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right).exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{R.T}\right) \quad (13)$$

Où R est la constante des gaz parfaits , T est la température absolue, ℵ est le nombre d'Avogadro et h est la constante de Planck. Les courbes de logW = f(1/T) et log W/T = g(1/T) (Figures 10 et 11) ont conduit aux paramètres d'activation (E_a, ΔH_a^*, ΔS_a^*).

E_a et ΔH_a^*, ont été obtenus respectivement à partir des pentes des droites associées à (12) et (13), tandis que ΔS_a^* a dérivé de l'interception de la droite obtenue avec l'équation (12).

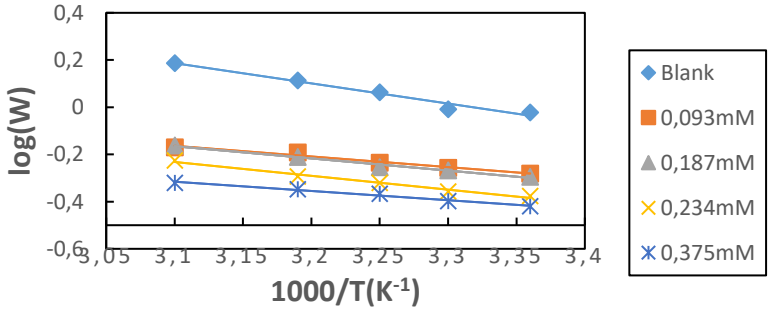


Figure 11 : variation de log W en fonction de 1/T pour différentes concentrations.

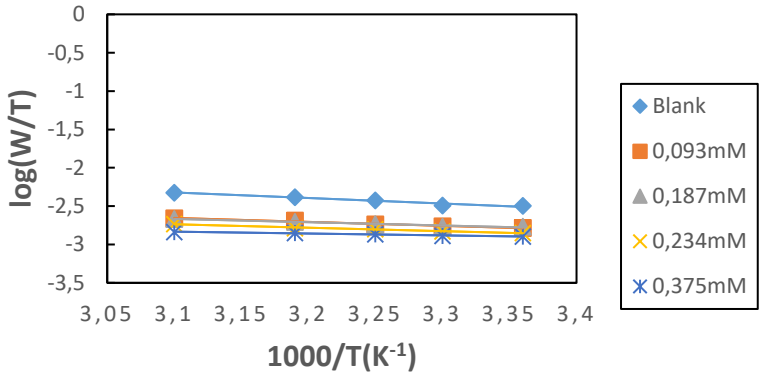


Figure 12: variation de log (W/T) en fonction de 1/T pour différentes concentrations

Les paramètres de la dissolution du cuivre en l'absence ou en présence de bisoprolol dans l'échantillon étudié sont énumérés dans le tableau 6.

Tableau 6: **Grandeurs thermodynamiques de dissolution du cuivre dans HNO_3 1M sans et avec différentes concentrations du bisoprolol**

Concentration (mM)	$E_a(kJ.mol^{-1})$	$\Delta H_a^*(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_a^*(J.mol^{-1}.K^{-1})$
0	16,39	13,80	-199,24
0,093	11,71	9,90	-217,86
0,187	9,89	8,17	-223,30
0,234	11,23	8,59	-223,33
0,375	7,5	4,66	-240,01

L'énergie d'activation en l'absence du bisoprolol (Blank) est plus élevée que les énergies d'activation en sa présence ; ce qui indiquerait selon la littérature [24] que la chimisorption est prédominante.

Les valeurs obtenues de ΔH_a^*sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de l'équation ci-dessous :

$\Delta H_a^* = E_a$-RT (14).

Le signe positif de la variation de l'enthalpie d'activation (ΔH_a^*) [25] montre que la dissolution le cuivre est un processus endothermique, tandis que le signe négatif de la variation de l'entropie d'activation (ΔS_a^*) indique que le complexe d'activation représente une association plutôt qu'une dissociation.

3.6 Paramètres descripteurs de la molécule

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 ELUMO faibles [27] sont capables d'accepter des électrons du métal.

Le tableau 6 ci-dessous donne Paramètres descripteurs du bisoprolol obtenus à partir de B3LYP/6-311G (d, p).

Tableau 6 : Paramètres descripteurs du bisoprolol obtenus à partir de B3LYP/6-311G (d, p)

Paramètres	**Valeurs**
E_{LUMO} (eV)	-0 ,419
E_{HOMO} (eV)	-5 ,916
gap énergétique ΔE (eV)	5 ,497
Moment dipolaire μ (D)	1,9205
Energie d'ionisation I (eV)	5 ,916
Affinité électronique A (eV)	0 ,419
Electronegativité χ (eV)	3,1675
dureté η (eV)	2 ,7485
Mollesse S $(eV)^{-1}$	0, 3638
Fraction d'électrons transferés ΔN	1,4821
Index d'électrophilicité ω	1,8251

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 bisoprolol, avec E_{HOMO} (-5,916 eV) peut être considéré [28] 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 (-0,419 eV), indiquant [28] une bonne capacité d'acceptation.
La valeur du gap d'énergie $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ est aussi un paramètre de réactivité important pour les molécules organiques. Les faibles valeurs de ΔE favoriseraient les échanges entre les molécules et le métal. Il a été prouvé que les molécules ayant la valeur de ΔE de l'ordre de 5eV sont de bons inhibiteurs [29]. Dans notre cas, la faible valeur de ΔE (5,497eV) pour le bisoprolol confirme les résultats expérimentaux obtenus. Cette valeur de ΔE nous permet d'affirmer qu'entre notre molécule bisoprolol et le métal cuivre, le déplacement des électrons ce fait plus facilement de la molécule vers le métal.
Le moment dipolaire (μ) résulte de la non-uniformité de la distribution des charges dans la molécule.
Bien que ce paramètre soit important, il existe [30] 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 [31], 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 :

$I = -E_{HOMO}$ (15)

$A = -E_{LUMO}$ (16)

L'électronégativité absolue (χ) et la dureté globale (η) de la molécule d'inhibiteur sont approximées comme suit [32] :

$\chi = \frac{I+A}{2}$ (17)

$\eta = \frac{I-A}{2}$ (18)

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 [33] 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 :

$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I-A}$ (19)

Les valeurs obtenues (η = 2,7485eV and s = 0,3668 $(eV)^{-1}$) montrent que le bisoprolol est une molécule souple lorsqu'on la compare à certaines autres molécules de la littérature [34].
L'index d'électrophilie ω, introduit par Parr comme une mesure de l'abaissement de l'énergie [35] dû au flux maximal d' électrons entre le donneur et l'accepteur, est donné par :

$\omega = \frac{\mu_P^2}{2\eta}$ (20)

Où μ_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 :

$\mu_P = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = -\chi$ (21)

Dans l'équation (22), 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 ω décrit un bon électrophile tandis qu'une petite valeur décrit un bon nucléophile. Dans notre cas, l'indice d'électrophilie de la molécule (ω=1,8251) est élevé, exprimant que le bisoprolol est un bon électrophile. Cet indice de réactivité mesure la stabilisation en énergie lorsque le système a acquis une charge électronique supplémentaire ΔN de l'environnement. Ainsi, la fraction ΔN des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface métallique [36] est donnée par :

$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})}$ (22)

Où $\chi Cu, \eta Cu, \chi inh$ et ηinh 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 χCu = 4,98 eV/mol et ηCu = 0 [37].
La fraction d'électrons transférés (ΔN) d'une molécule reflète sa capacité à donner des électrons. Selon l'étude de Lukovits, si ΔN < 3,6 alors l'efficacité de l'inhibition augmente avec la capacité de la molécule à donner des électrons au métal. Dans notre travail, ΔN (1,4821) < 3,6, ce qui montre que le bisoprolol a une bonne performance d'inhibition en don d'électrons.

3.7 Réactivité locale

En DFT, les fonctions dites de Fukui qui sont préconisées comme descripteurs de réactivité afin d'identifier les sites les plus réactifs pour les réactions électrophiles ou nucléophiles dans une molécule.

L'expression la plus courante est [38]:

$$\boldsymbol{f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})}} \qquad (22)$$

Où $\boldsymbol{\rho}$ (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] :

$$\boldsymbol{f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)]} \quad \textbf{(}\text{Pour l'attaque nucléophile}\textbf{)} \qquad (22)$$

$$\boldsymbol{f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)]} \quad \textbf{(}\text{Pour l'attaque électrophile}\textbf{)} \qquad (23)$$

Où qk $(N + 1)$, qk (N), qk $(N - 1)$ 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 [39] : 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.

$$\Delta \boldsymbol{fk}\,(r) = \boldsymbol{f_k^+}(\mathrm{r}) - \boldsymbol{f_k^-}(\mathrm{r}) \qquad (24)$$

Si Δfk $(r) > 0$, alors le site est favorisé pour une attaque nucléophile, tandis que si Δfk $(r) < 0$, alors le site peut être favorisé pour une attaque électrophile. La figure 13 donne les orbitales HOMO et LUMO du bisoprolol tandis que le tableau 7 présente les fonctions de Fukui et les fonctions doubles.

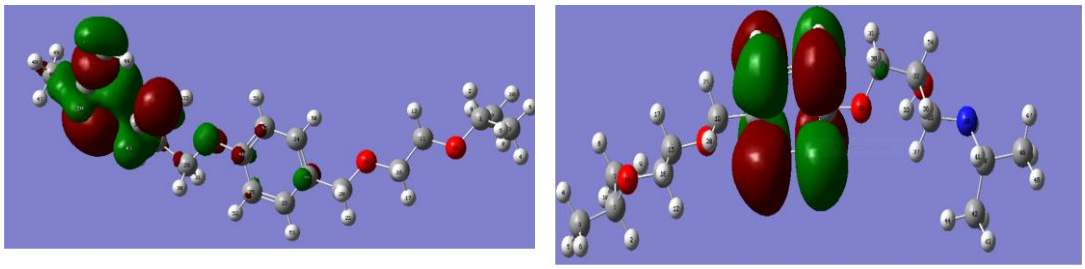


Figure 13:Densités HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) du bisoprolol par B3LYP/6-311G (d, p).

Tableau 7 : Valeurs de la fonction de Fukui, des charges naturelles et du descripteur dual

Atomes	***q(N)***	***q(N-1)***	***q(N+1)***	***Q(N)***	***Q(N+1)***	***Q(N-1)***	f_k+	f_k-	Δf_k
C1	0,16034	0,13533	0,14383	5,83966	5,85617	5,86467	0,01651	-0,02501	0,04152
C3	-0,58133	-0,5858	-0,58809	6,58133	6,58809	6,5858	0,00676	-0,00447	0 ,01123
C7	-0,59941	-0,6016	-0,60979	6,59941	6,60979	6,6016	0,01038	-0,00219	0,01257
C11	-0,02292	-0,04785	-0,04627	6,02292	6,04627	6,04785	0,02335	-0,02493	0 ,04828
O14	-0,60756	-0,53592	-0,060371	8,60756	8,06037	8,53592	-0,54719	0,07164	-0,618829
C15	-0,0186	-0,04184	-0,03483	6,0186	6,03483	6,04184	0,01623	-0,02324	0,03947
O18	-0,5862	-0,55814	-0,57376	8,5862	8,57376	8,55814	-0,01244	0,02806	-0,0405
C19	-0,01975	-0,05625	-0,03588	6,01975	6,03588	6,05625	0,01613	-0,0365	0,05263
C22	-0,06767	0,01507	-0,0644	6,06767	6,0644	5,98493	-0,00327	0,08274	-0,086601
C23	-0,17732	-0,16307	-0,32613	6,17732	6,32613	6,16307	**0,14881**	0,01425	**0,13456**
C24	-0,17171	-0,16614	-0,26619	6,17171	6,26619	6,16614	0,09448	0,00557	0,08891
C25	-0,28671	-0,25489	-0,37679	6,28671	6,37679	6,25489	0,09008	0,03182	0,05826
C26	-0,23603	-0,19821	-0,37027	6,23603	6,37027	6,19821	0,13424	0,03782	0,09642
C27	0,33114	0,33688	0,30566	5,66886	7,69434	5,66312	0,02548	0,00574	0,01974
O28	-0,56789	-0,51557	-0,57758	8,56789	8,57758	8,51557	0,00969	0,05232	-0,04263
C29	-0,04976	-0,07665	-0,06427	6,04976	6,06427	6,07665	0,01451	-0,02689	0,0414
C32	0,13988	0,11551	0,1271	5,86012	5,8729	5,88449	0,01278	-0,02437	0,03715
O34	-0,74463	-0,72078	-0,75357	8,74463	8,75357	8,72078	0,00894	0,02385	- 0,01491
C35	-0,1998	-0,24308	-0,21627	6,1998	6,21627	6,24308	0,01647	-0,04328	0,05975
N38	-0,68835	-0,42418	-0,6842	7,68835	7,6842	7,42418	-0,00415	**0,26417**	**-0 ,26832**
C40	0,01367	-0,02397	0,00431	5,98633	5,99569	6,02397	0,00936	-0,03764	0,047
C42	-0,59343	-0,58666	-0,60512	6,59343	6,60512	6,58666	0,01169	0,00677	0,00492
C46	-0,57129	-0,58119	-0,57822	6,57129	6,57822	6,58119	0,00693	-0,0099	0,01683

De l'analyse des données, il ressort que les atomes **C_{23}** et **N_{38}** ont les valeurs de la fonction de Fukui les plus élevées de l'inhibiteur **f^{+}_{C23} = 0 ,14881 et f^{-}_{N38} = 0,26417**. Cela nous permet de déduire que les attaques nucléophiles ont lieu autour de l'atome du carbone **C23** (centre d'attaque nucléophile, compris dans la zone de densité LUMO) car possédant la plus grande valeurs de f_k^+. et également possédant la plus grande valeur de $\boldsymbol{\Delta f}(\vec{r}) > 0$. Quant aux attaquent électrophiles elles se font autour de l'atome d'azote **N_{38}** (centre d'attaque électrophile, compris dans la zone de densité HOMO) car il possède la plus grande valeurs de f_k^- et de $\boldsymbol{\Delta f}(\vec{r}) < 0$ en valeur absolue.

CONCLUSION

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

-Le bisoprolol agit comme un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 1M.

-L'efficacité de l'inhibition dépend de la concentration et de la température.

-Le bisoprolol s'adsorbe sur le cuivre selon l'isotherme de Langmuir modifié.

-Les paramètres thermodynamiques calculés liés à l'adsorption et à l'activation montrent l'existence de deux types d'adsorption (la chimisorption est prépondérante).

-Les paramètres chimiques quantiques confirment l'efficacité d'inhibition du Le bisoprolol.

-Les fonctions condensées de Fukui montrent les sites nucléophiles et électrophiles dans la molécule.

Bibliographie

[1]. Ehouman Ahissan D, Adjoumani R, F.D, et al. (2021). Study of the Stability and Chemical Reactivity of a Series of Tetrazole Pyrimidine Hybrids by the Density Functional Theory method (DFT), ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY An International Open Access, 37(4), 805-812.

[2]. Ehouman Ahissan D, Bamba K, Kogbi G et Bamba A (2021). Inhibition Effect of Atenolol on Copper Corrosion in 1M HNO3: Experimental Study and DFT, International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 22(8): 1-13.

[3] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods, Egypt. J. Pet. 22 (**2013**) 101–116.

[4] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, Corros. Sci. 68 (**2013)** 1–13.

[5] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, Corros. Sci. 67 (**2013**) 281–291.

[6]. M .G. Fontana et K. W. Staehle, *Advances in corrosion Science et Technology*, vol 1, Plenum Press, New York, 1970.

[7]. Ehouman Ahissan D, Bamba A, Zran Vet Niamien Paulin Marius, (2021). Evaluation of Corrosion Inhibition of Aluminum by-(4-methylbenzylthio)-3- nitroimidazo [1, 2, a]pyridine in Hydrochloric Acid Medium, International Journal of Materials and Chemistry , 11(2): 17-27.

[8] Okombi, Sabrina. Recherche et étude de molécules à activité antityrosinase et leur utilisation comme agents dépigmentants en dermocosmétique. 2005. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

[9] 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. Journalof the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 41(1):122–125.

[10] 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-trizole-3-thiol. Journalof the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 41(1): 126–128.

[11] Rahim, A.& Kassim,J. (2008). Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. RecentPatents on Materials Science. 1(3):223–231.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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.

[15] J. O'M. Bockris, D. Drazi, 1962; The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities, Portugaliae Electrochemica Acta, 7, 293-313.

[16] R F Villamil; P Corio; J C Rubin and SML Agostinho, *J. Electroanal. Chem*., **1999**, 472, 112-119.
[17] G. Moretti; F. Guidi et G. Grion, *Corros. Sci*., 2004, 46, 387- 403.
[18] J O M Bockris and A K N Reddy, Modern Press, New York, **1977**, p. 1267.
[19] G. Banerjie, S. N. Malhotra, Corros. Sci., 1992, 48, 10.
[20] 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.
[21] Karahan, Senem, et al. "Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays." *Journal of Colloid and Interface Science* 293.1 (2006): 36-42.
[22] M. A. Quraishi, S. Khan, Ind. J. Chem. Tech., 2005, 12, 576.
[23] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, Corros. Sci., 2008, 50, 55
[24] Gomma G.K., 1998, Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe2+ ion, Materials Chemistry and Physics, 52, 200-206.
[25] 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.
[26] K. Fukui, Springer-Verlag, New-York, 1975.
[27] A. Domenicano, I. Hargittai, Oxford University Press, New York, 1992.
[28] Popova A., Christov M., Deligeorigiev 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.
[29] 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.
[30] Gece. G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitors studies, Corros. Sci., 50 (11):2981-2992.
[31]T. Koopmans, Physica, 1933, 1, 104.
[32] R. G. Parr, R. A. Donelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 3801.
[33] I. Fleming, John Wiley and sons, New York, 1976.
[34]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.
[35] R. G. Parr, R. A. Donelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, 68, 3801.
[36]R. G. Pearson, Inorg. Chem., 1988, 27, 734.
[37] Lukovits I, Kalman E, Zucchi F. Corrosion inhibitors- Correlation between electronic structure and efficiency. Corrosion. 2001;57, 3.
[38]R G Parr and W Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford,U.K., **1989**
[39] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, Chem. Phys. Lett., **2006**, 425, 342.

Traitement par le procédé photo-Fenton des eaux usées du Centre Hospitalière Universitaire de Treichville, Côte d'Ivoire.

Sadia Sahi Placide[1*], Gnamba Corneil Quand-Même[2], Kambiré Ollo[3], Konan Koffi Martin[1], Berté Mohamed[2], Koffi Konan Sylvestre[2], Kouadio Kouakou Etienne[2], Kimou Kouakou Jocelin[2], Pohan Lemeyonouin Aliou Guillaume[4] and Ouattara Lassiné[2]

[1] *UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2] *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*
[3]*UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire*
[4]*UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo Gon Coulibaly de Korhogo, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
[*]Corresponding Author E-mail : sahiplacidesadia@gmaill.com

Résumé
Dans les pays en voie de developpement, les structures hospitalières contribuent chaque jour à la pollution de l'environnement à travers les rejets liquides contenant des antibiotiques dont l'amoxicilline. Notre objectif est de traiter les eaux usées contenant l'amoxicilline par le procédé photo-Fenton. Cette étude a été réalisée avec une eau usée synthétique et une eau usée réelle issue du CHU de Treichville. Le taux d'élimination de l'amoxicilline a été suivie à l'aide du taux d'abattement de la DCO. Les résultats ont montré que le procédé photo-Fenton est très efficace pour la dégradation de l'amoxicilline. Malheureusement, cette efficacité est influencée par la présence des ions inorganiques qui réagissent avec $OH^{\bullet}$ d'une part et d'autre part avec Fe^{2+}, limitant ainsi les différentes étapes du procédé photo-Fenton. Après 30 minutes d'électrolyse des eaux usées synthétique contenant l'amoxicilline, des taux d'abattement de la DCO en oxygène de 98,17%, 90,72% et 72,11% ont été obtenus respectivement en l'absence d'ions inorganigues, en presence de Cl^- et NO_3^-. L'électrolyse des eaux usées réelles contenant l'amoxicilline a donné un taux d'abattement de 61,75%. En perspective, le procédé photo-Fenton sera couplé aux méthodes électrochimiques pour améliorer le taux d'abattement de la DCO.
Mots clés : Amoxicilline ; Eaux usées ; photo-Fenton.

Treatment by the photo-Fenton process of wastewater from the Teaching Hospital's Wastewaters of Treichville, Côte d'Ivoire .

Abstract
In developing countries, hospitals contribute daily to environmental pollution through liquid discharges containing antibiotics including amoxicillin. Our objective is to treat wastewater containing amoxicillin by the photo-Fenton process. This study was carried out with a synthetic wastewater and a real wastewater from the Treichville University Hospital. The removal rate of amoxicillin was monitored using the COD removal rate. The results showed that the photo-Fenton process is very efficient for the degradation of amoxicillin. Unfortunately, this efficiency is influenced by the presence of inorganic ions that react with $OH^{\bullet}$ on the one hand and Fe^{2+} on the other hand, thus limiting the different steps of the photo-Fenton process. After 30 minutes of electrolysis of synthetic wastewater containing amoxicillin, oxygen COD removal rates of 98.17%, 90.72% and 72.11% were obtained in the absence of inorganic ions, in the presence of Cl^- and NO_3^- respectively. The electrolysis of real wastewater containing amoxicillin gave an abatement rate of 61.75%. In perspective, the photo-Fenton process will be coupled to electrochemical methods to improve the COD removal rate.
Keywords: Amoxicillin; wastewater; photo-Fenton.

1 – Introduction

Les antibiotiques sont beaucoup utilisés pour traiter les infections chez les humains et les animaux **[1]**. Cette utilisation abusive d'agents antimicrobiens a entrainé une croissance des résidus d'antibiotiques dans l'environnement à travers les eaux usées médicales **[2]**, d'aquaculture **[3]**, celles issues des stations d'épuration **[4]** et celles issues des établissements hospitaliers **[5]**. Ce qui a posé des problèmes de santé au niveau des êtes aquatiques **[4]**. A cela s'ajoute également la résistance des microorganismes aux traitements antibiotiques **[6]**, augmentant selon les études le nombre de décès dû aux infections liées aux microorganismes résistants aux médicaments **[7]**. Parmi ces antibiotiques, on peut citer l'amoxicilline (AMX), médicament générique beaucoup utilisé dans le traitement des infections **[8]**, entre autres, les infections cutanées, les pneumonies et les infections des voies urinaires **[9]**. De récentes études ont montré la présence accrue de l'AMX dans les eaux usées **[4]**. De ce fait, l'AMX a été inscrit sur la liste des polluants dits émergents de l'Union Européenne (UE) selon la décision UE, 2015/495**[4]**. Pour sa détection dans les eaux usées, la spectrophotométrie et d'autres techniques analytiques sont employées **[10]**. En ce qui concerne son élimination dans les eaux usées, les études ont montré que les stations

d'épuration restent incompétentes **[11]**, ce qui serait lié à la solubilité, à la biodégradabilité, à la stabilité et à la polarité de l'AMX **[10]**.

Pour résoudre ce problème environnemental, plusieurs techniques de traitement existent. Il s'agit notamment, des processus membranaires, d'adsorption et des processus d'oxydation avancés (POAs). Les POAs sont basés sur la production *in situ* de radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) hautement réactifs qui réagissent de manière non sélective avec la plupart des composés organiques **[12]**. Ce radical est le second oxydant le plus puissant après le fluor, affichant un potentiel redox élevé dont la valeur est E^o ($OH^{\bullet}/H_2O$) = 2,80 V/ESH **[13]**. Dans ce travail, la technique qui sera utilisée est un POA à savoir le procédé photo-Fenton (prp-F). Les récents travaux de recherche ont montré que le prp-F est un moyen très efficace pour la dégradation des composés dits réfractaires du fait de son faible coût **[14]** et de sa manipulation pratique **[15]**. Le Prp-F est basé sur la réaction redox entre les ions Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec la génération photocatalytique de Fe^{2+} grâce à l'irradiation UV **[16]** et à la réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse, permettant ainsi de catalyser la réaction de Fenton pour une production supplémentaire des $OH^{\bullet}$. Le processus Prp-F est décrit par les équations suivantes :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^{\bullet} \quad \text{(Procédé Fenton)} \qquad \text{(Eq1)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(Eq2)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad \text{(Eq3)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} \qquad \text{(Eq4)}$$

Malheureusement, l'efficacité du prp-F est influencée par les ions inorganiques qui consomment le H_2O_2 pendant le processus, réduisant ainsi la formation des $OH^{\bullet}$ **[17]**.

Il s'agira dans ce travail de dégrader d'une part une eau usée synthétique contenant de l'AMX en présence des ions chlorure (Cl^-) et nitrate ($NO_3{}^-$) et d'autre part une eau usée réelle hospitalière issue du CHU de Treichville (CHUT) par le prp-F.

2-Matériel et méthodes

2-1-Produits chimiques

L'AMX en nomenclature sympathique est connu sous le nom Acide 7-[2-amino-2-(4-hydrophenyl-acetyl] amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo [3.2.0] heptane-4-4-carboxylique. L'AMX utilisée dans ce travail est issu du laboratoire BAILLY-CREAT, dont une gélule contient 500 mg d'AMX. En plus de l'AMX, l'hydroxyde de sodium (NaOH) de pureté 98-100 % de la société PANCREA, l'acide sulfurique (H_2SO_4) de pureté 95-97 % de la société SIGMA-ALDRICH, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de pureté 35 % de la société SCHARLAU et le sulfate de fer II ($FeSO_4$) ont été utilisés. La dégradation de l'AMX contenu dans les différentes eaux usées a été suivie par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Pour ce faire, la gamme 0-1500 ppm des tubes DCO de la société HACH a été utilisé.

2-2-Préparation de l'eau usée synthétique (EUS) à l'AMX

La solution d'eau usée synthétique (EUS) contenait en concentration 2,74 mmol/L d'AMX. Pour préparer cette solution, le contenu d'une gélule d'amoxicilline du laboratoire BAILLY-CREAT a été écrasé dans un mortier en porcelaine et dissout dans un volume de 500 mL d'eau distillée. En effet, le contenu d'une gélule d'amoxicilline contient 1,37 mmol d'amoxicilline pur. Après, l'ensemble est soumis à une agitation magnétique pendant une demi-heure pour une dissolution totale des cristaux d'amoxicilline.

2-3- Caractéristiques de l'eau usée réelle (EUR) du CHUT

Les caractéristiques de l'eau usée réelle issue du CHU de Treichville sont consignées dans le tableau I.

Tableau I : Paramètres physico-chimiques des eaux usées du CHU de Treichville

Paramètres	pH	T (°)	DCO (mgO_2/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
Valeurs	7,7	28,39	134,37	103,77	10,42	0,40	4,47

Pour simuler une eau usée réelle contenant de l'AMX, une concentration de 1,37 mmol/L de cet antibiotique a été dissoute dans 500 mL d'eau usée réelle issue de CHUT.

2-4-Appareillage

L'appareillage du système est constitué d'une lampe UV-C de longueur d'onde 254 nm, d'un agitateur magnétique, d'un barreau aimanté, d'une sonde de pH, d'un bain marie et d'un tube en quartz de forme cylindrique. Durant toute la manipulation, ce dispositif était mis dans une chambre noire afin de le protéger de la lumière venant de l'extérieur. Les échantillons prélevés sont chauffés à 80°C au bain marie afin de décomposer l'excès du peroxyde dihydrogène en eau. Le spectrophotomètre DR / 6000 a permis la mesure de la DCO. Un digesteur a permis de chauffer l'échantillon à 150°C pendant 120 minutes.

2-5-Conditions de l'expérience du procédé Photo-Fenton

Les conditions expérimentales appliquées au procédé Photo-Fenton sont les suivantes ; pH = 3, le rapport $k = \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 2$. Les concentrations de réactifs utilisées sont 0,206 M pour le peroxyde d'hydrogène et 0,103 M pour les ions ferreux.

2-6-Protocole d'analyse pour le procédé Photo-Fenton

Afin de maintenir le pH du milieu réactionnel à 3, l'acide sulfurique (H_2SO_4, 3 N) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 3 N) a été ajouté goutte à goutte en proportion suffisante à 500 mL d'une solution d'EUS. Une quantité nécessaire du sulfate de fer a été ajoutée et l'ensemble a été mis sous une agitation magnétique pendant 10 à 15 minutes pour rendre la solution homogène. Après dissolution et juste après l'ajout de la quantité nécessaire du peroxyde d'hydrogène, le bécher est soumis à la lampe UV-C de longueur d'onde égale à 254 nm. L'expérience Photon-Fenton débute et des prélèvements sont faits à des différents temps suivants : 5 min, 10 min, 20 min, 30 min et 60 min. A chaque temps de prélèvement, une quantité de 10 mL de la solution est prélevée et est mise dans un tube à essai contenant au préalable 0,5 mL de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 1 N) pour complexer l'excès des ions ferreux (Fe^{2+}). Le mélange est chauffé ensuite pendant 10 min à 80 °C au bain-marie afin de décomposer l'excès de peroxyde d'hydrogène en eau (H_2O). Après le chauffage et refroidissement, l'échantillon est filtré sur un filtre ordinaire pour séparer le complexe ferreux formé. Le filtrat obtenu est utilisé pour la détermination de la DCO.

3-Resultats et discussion

Pour faciliter la comparaison des données, le suivi de la dégradation de la matière a été fait au moyen d'une variable adimensionnelle qui est la DCO normalisée (DCO^*). Cette DCO normalisée est calculée à partir de la formule suivante.

$$\mathbf{DCO^*} = \frac{\mathbf{DCO_t}}{\mathbf{DCO_0}}$$

Dans cette formule :

DCO_t = Demande chimique en oxygène (DCO) de l'échantillon à un instant t donné de l'expérience

DCO_0 = Demande chimique en oxygène (DCO) de l'échantillon au début l'expérience.

3-1-Dégradation de l'AMX sans les ions inorganiques

La figure 1 présente l'évolution de la DCO^* en fonction du temps. En encadré (figure 1b), est présentée l'évolution de l'absorbance à la longueur d'onde de 275 nm et sur la figure 1a, l'évolution Ln([DCO^*]i/[DCO^*]t) en fonction du temps.

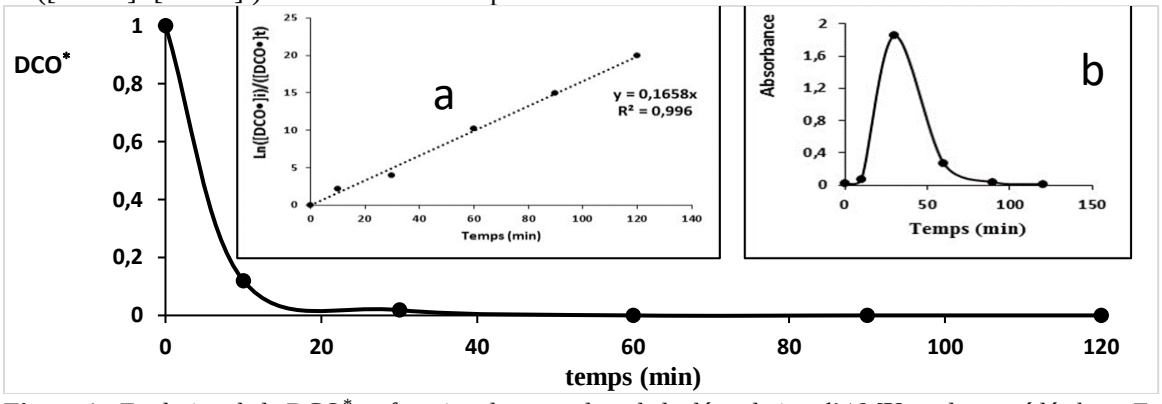


Figure 1 : Evolution de la DCO^* en fonction du temps lors de la dégradation d'AMX par le procédé photo-Fenton. [AMX] = 2,74 mmol/L, $[H_2O_2]$ = 0,206 M, [Fe^{2+}] = 0,103 M, pH = 3. En encadré : a : évolution

Ln([DCO*]i/[DCO*]t) = f(t), b : évolution de l'absorbance en fonction du temps pour $\lambda = 275$ nm. Temps d'irradiation 120 min, source d'irradiation lampe UV-C, λ = 254 nm.

La Figure 1 présente l'évolution de la DCO* en fonction du temps lors de la dégradation d'une solution d'EUS contenant 2,74 mmol/L de l'AMX par le procédé photo-Fenton. Cette dégradation se traduit par la décroissance de la DCO* au cours du temps. Sur cette figure, nous observons une diminution rapide de la DCO*, qui se traduit par une constante de vitesse d'une valeur de 0,1658 min^{-1} (figure 1a). Sur la Figure 1b, nous observons une augmentation de l'absorbance qui diminue par la suite après avoir passé par un maximum après 30 minutes d'électrolyse. L'augmentation de cette absorbance au cours du temps, traduit la production d'intermédiaires réactionnels au cours de l'électrolyse et sa diminution qui s'ensuit est caractéristique de la dégradation de ces intermédiaires de réactionnels au cours du temps. Ainsi, après 120 min d'électrolyse, un taux d'abattement de plus de 98% de la demande chimique en oxygène (DCO) a été obtenu. La dégradation rapide de l'AMX durant les trente (30) premières minutes seraient due à la grande production des radicaux hydroxyles. En effet, les radicaux hydroxyles durant cette phase sont produits d'une part grâce à la présence des ions ferreux (Eq1et Eq2) et d'autre part grâce à la photo réduction du fer III (Eq4). En effet, le complexe $Fe(OH)^{2+}$ est le plus réactif en termes de production des radicaux hydroxyles par ce procédé **[18]**. L'évolution presque constante de la DCO* après les 30 minutes serait liée à la prédominance de la réaction entre les ions ferriques formés lors de la première étape et le peroxyde d'hydrogène (Eq3) **[19]**. La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* à la fois par la photolyse de $Fe(OH)^{2+}$ et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante du procédé photo-Fenton avec la génération de complexes hydroxoferriques pour produire des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique **[19]**.

3-2-Dégradation de l'AMX en présence des ions inorganiques

La figure 2 présente l'évolution de la DCO* en fonction du temps lors de la dégradation de l'EUS contenant l'AMX en l'absence et en présence des ions inorganiques et de l'EUR+AMX par le procédé photo-Fenton. En encadré (figure 2a), nous avons l'évolution de Ln([DCO*]i/[DCO*]t) en fonction du temps et en encadré (figure 2b) les taux d'abattement de la DCO après 30 min d'électrolyse. Sur cette figure 2, nous observons la décroissance de la DCO* au cours du temps. La cinétique de cette décroissante est forte pour une solution d'AMX ne contenant pas d'ions inorganiques, diminue lorsque nous passons d'une solution contenant des ions chlorure (Cl^-) à une solution contenant des ions nitrate (NO_3^-). Cette décroissance diminue encore plus pour la solution d'EUR+AMX. En effet, sans les ions inorganiques la constante de vitesse de dégradation de l'AMX est de 0,1658 min^{-1}. En présence de 100 mM d'ions Cl^- ou de 100 mM d'ions NO_3^-, cette constante de vitesse passe respectivement de 0,1658 min^{-1} à 0,0787 min^{-1} et de 0,1658 min^{-1} à 0,0468 min^{-1} (figure 2a).

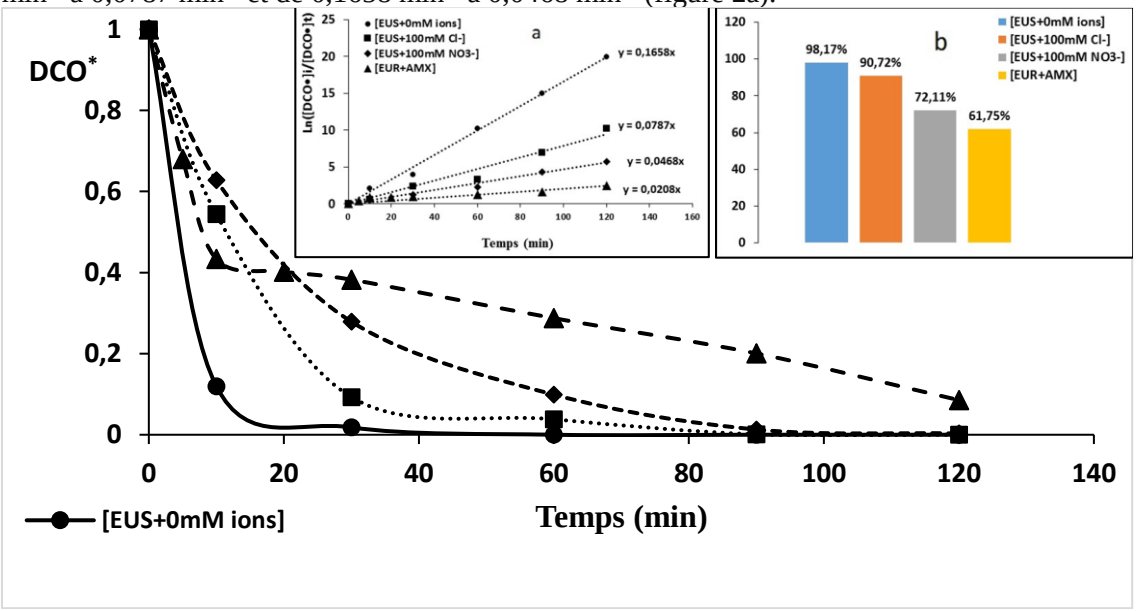


Figure 2 : Evolution de la DCO* en fonction du temps lors de la dégradation de l'EUS contenant l'AMX en l'absence et en présence des ions inorganiques et de l'EUR+AMX par le procédé photo-Fenton. [AMX] = 2,74

mmol/L, [H_2O_2] = 0,206 M, [Fe^{2+}] = 0,103 M, pH = 3, [Cl^-] = 100mM, [NO_3^-] = 100 mM. En encadré : a : évolution Ln([DCO^*]i/[DCO^*]t) = f(t), b : Taux d'abattement après 30 min d'électrolyse. Temps d'irradiation 120 min, source d'irradiation lampe UV-C, λ = 254 nm.

Avec la solution d'EUR+AMX, la constante de vitesse de dégradation est de 0,0208 min^{-1}. La figure 2b montre qu'après 30 min d'électrolyse, le taux d'abattement de la DCO est de 98,17 % pour la solution ne contenant pas d'ions inorganique, de 90,17 % pour la solution contenant des ions Cl^-, de 72,11% pour celle contenant les ions nitrate et de 61,75 % pour la solution d'EUR+AMX. A partir de ces données, nous pouvons dire que les ions inorganiques inhibent le prp-F. En effet, les ions inorganiques présents dans la solution réagissent aussi avec une partie des radicaux hydroxyles. Ce qui limite l'action de la totalité de ces radicaux hydroxyles sur le polluant organique. La réaction des $OH^\bullet$ avec les ions inorganiques est décrite par les équations Eq5 et Eq6 ci-dessous **[20]**.

$$OH^\bullet + NO_3^- \rightarrow OH^- + NO_3^\bullet \quad \textbf{(Eq5)}$$

$$OH^\bullet + Cl^- \rightarrow OHCl^{\bullet -} \quad \textbf{(Eq6)}$$

A cette réaction des $OH^\bullet$ avec les ions inorganiques, s'ajoute celle des ions ferreux Fe^{2+}avec ces ions inorganiques, décrite par les équations Eq7 et Eq8 **[21;22]** , limitant ainsi le processus Fenton qui est une étape très importante du prp-F.

$$Fe^{2+} + NO_3^- \rightarrow FeNO_3^+ \quad \textbf{(Eq7)}$$

$$Fe^{2+} + Cl^- \rightarrow FeCl^+ \quad \textbf{(Eq8)}$$

Les quatre dernières équations montrent que les ions inorganiques réduisent l'action des $OH^\bullet$ sur le polluant organique d'une part et d'autre part limite le processus Fenton. Ces actions sont beaucoup plus importantes avec les ions NO_3^- **[22 ; 23]**, ce qui expliquerait ce taux d'abattement plus faible de 72,11% de la DCO après 30 min d'électrolyse. Le taux d'abattement de 61,75 % obtenu pour la solution d'EUR+AMX est dû à la structure complexe des eaux usées, constituées des ions inorganiques (NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}…) ainsi que d'autres matières oxydables. En effet, en présence des ions inorganiques, les radicaux hydroxyles produits ne sont pas libres pour réagir avec les polluants organiques, réduisant ainsi l'efficacité des $OH^\bullet$ **[20; 22]**.

4-CONCLUSION

Au terme de notre travail, nous pouvons dire que le procédé photo-Fenton est très efficace pour la dégradation de l'AMX. Malheureusement, cette efficacité est influencée par la présence des ions inorganiques qui réagissent avec les radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ d'une part et d'autre part avec les ions ferreux Fe^{2+}, limitant ainsi les différentes étapes du procédé photo-Fenton. Ce processus d'inhibition est accentué plus avec les ions nitrate que les ions chlorure.

Références

[1] [1] Blaser, M.J. Science 352 (2016) 544-545.
[2] Malek, H. ; Saulo, V. D. G. ; Fatma, A. ; Sara, R-M,,; Damià, B. et Boubaker, E. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 10 (2018) 163–170
[3] Han, Q.F. ; Zhao, S. ; Zhang, X.R. ; Wang, X.L. ; Song, C. et Wang, S.G. Environment International 138 (2020) 105551.
[4] Sara, R-M. ; Ivone, V-M. ; Saulo, V.D.G. et Marta, L. Damià, B. ; Sara, S. ; Thomas, U.B. ; Irene, M-K. ; Despo, F-K. ; Jose, L.M.; Christian, E.; Isabel, H.; Thomas, J.; Thomas, S. ; Erik, P. ; Kristin, O'S. ; Katariina, M.M.P.; Marko, V.;Thi Thuy Do, F.W.et Célia, M.M. Environment International 140 (2020) 105733
[5] Le,T-H. ; Ng, C. ; Chen,H. ; Yi, X.Z. ; Koh, T.H. ; Barkham, T.M.S. ; Zhou, Z. ; Gina, K.Y-H. Antimicrob. Agents Chemother (2016) 60 (12) 7449–7456
[6] Charles, O.O.; Raphael, N.; Richard, E.I.; Samuel, U.O.; Charles, I.A.; Chike, C.E.; Adebayo, O.O.; Emmanuel, S.O. et Kingsley, I.C. Environmental Toxicology and Pharmacology 96 (2022) 103995.
[7] Antonella, F.; Vincenzo, S.; Ennio, P.;, Graziano, D.M.; Giuseppe, L.; Serena, C.; Tullio, S.; Alberto, C.; Antonio, N.; Paolo, F.; Pierluigi, V. et Giustino, P. International Journal of Infectious Diseases 84 (2019) 153–162
[8] Vinod, S. N.; Aditi, V.B.; Deepak, M.K.; Jisun, H.J.L.; Kisan, M.K.; Mohan, V.K. et Aijaz, A. Journal of Herbal Medicine 29 (2021) 100479.
[9] Eric, W, Antibiotic. *Article in press* (2021).
[10] Aoron, A.A.; Runping, H. et Lingbo, O. Journal of Cleaner Production 368 (2022) 133140.
[11] Anjali, R. et Shanthakumar, S. Journal of Environmental Management 246 (2019) 51–62.
[12] Glaze, W.H.; Kang, J.W. et Chapin, D.H. Ozone Science Engineering 9 (1987), 335-352.
[13] Latimer W.M: Oxidation Potentials, 2nd edition, Prentice-Hall, New York, United States, (1952)
[14] Lemya, D.; Sihem, A.; Mounad, B.; Marc, F.; Stephane, S. et Spphie, F. Environmental Sciences Pollution Resources (2014) 21:3331–3338.

[15] Damodhar, G. et Prabir, G. Chemistry, Engineering Advanced Oxidation Processes (2020) DOI:10.5772/intechopen.90192.
[16] Fabiola, M-A. ; Santiago, E. et Jaime, G. Water research 44 (2010) 589–595.
[17] Natacha A.,. Réactivité de radicaux inorganiques, $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ en solution aqueuse. Thèse de Doctorat à l'Université Blaise Pascal (2012)
[18] Mazellier, P. ; Jaromir, J. et Michèle, B. Pesticide Science, 49 (1997), 259-267.
[19] Samiha H.,. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat à l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
[20] Mehmet, A. ; Oturan, N.O.et Aaron, J-J. Actualité Chimique 277-278 (2004) 57-64.
[21] Lu, M.C. ; Chen, J.N. et Chang, C.P. Chemosphere 35 (1997) 2285-2293.
[22] Thaís, D.O. ; William, S.M.; Mellina, D.R.S.; Maria, A.C.M. et Lilian, L.R. Chemical Society, 26 (2015) 178-184.
[23] Neta, P.; Madhavan, V.; Haya, Z. et Richard, W.F. Journal of the American Chemical Society 99 (1977) 163-164

Détection du plomb (II) et du cuivre (II) par Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentiel (DPASV) sur une électrode de diamant dopé au bore (DDB)

KOFFI Konan Sylvestre[1], GNAMBA Corneil Quand-Même[1], SADIA Sahi Placide[2], KOUADIO Kouakou Etienne[1], APPIA Foffié Thiéry Auguste[1], BERTE Mohamed[1], KIMOU Kouakou Jocelin[1], KONE Souleymane[1], KAMBIRE Ollo[3], OUATTARA Lassiné[1*]

[1]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
[2]UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire
[3]UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire.
Auteur de la correspondance : email : ouatlassine@yahoo.fr

Résumé : Le rejet direct d'effluents contenant des éléments traces métalliques (ETM) tels que le plomb et le cuivre devient important dans les milieux urbains et industriels très proche des zones où l'activité minière est développée **[1]**. Ce rejet engendre un problème de santé publique **[2,3]**. Leur détection et quantification en milieu aqueux apparaissent comme un sujet de recherche urgent. La voltammétrie cyclique (VC) et la Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentiel (DPASV) ont été utilisées dans ce travail pour leur détection. Une électrode de diamant dopé au bore a été utilisée. La VC a montré que le pic d'oxydation du Pb(II) apparait à -0,848 V/ESM tandis que celui du Cu(II) à -0,3529 V/ESM dans HNO_3 (0,01 M). Avec la DPASV, il apparait que les courants des pics d'oxydation évoluent linéairement avec les concentrations de Pb^{2+} et de Cu^{2+} pour des concentrations respectivement comprises entre 0,799 µM et 6,392 µM et entre 0,8 µM et 5,6 µM. Quant aux limites de détection (LOD), elles sont respectivement de 0,052 µM et 0,115 µM. Les taux de récupération moyen sont significatifs soit 95,098% pour le Pb(II) et 94,779% pour le Cu(II). Le DDB pourra donc être utilisée comme capteur pour détecter et quantifier les ETM.
Mots clés : éléments traces métallique; électrode DDB ; Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentiel; Voltammétrie cyclique

Detection of lead (II) and copper (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) on a boron-doped diamond (BDD) electrode

Abstract: Direct discharge of effluents containing trace metals (TMEs) such as lead and copper is becoming significant in urban and industrial environments very close to areas where mining activity is developed **[1]**. This rejection is a public health problem **[2,3]**. Their detection and quantification in aqueous media appear to be an urgent research topic. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse anode *stripping* voltammetry (DPASV) were used in this work for their detection. A boron-doped diamond electrode was used. VC showed that the oxidation peak of Pb(II) appears at -0.848 V/ESM while that of Cu(II) is at -0.3529 V/ESM in HNO_3 (0.01 M). With DPASV, it appears that their oxidation peak currents evolve linearly with the Pb^{2+} and Cu^{2+} concentrations for concentrations between 0.799 µM and 6.392 µM and between 0.8 µM and 5.6 µM respectively. The limits of detection (LOD) are 0.052 µM and 0.115 µM respectively. The average recovery rates are significant: 95.098% for Pb(II) and 94.779% for Cu(II). The BDD can therefore be used as a sensor to detect and quantify TMEs.
Keywords: metallic trace elements; BDD electrode; differential pulse anodic redissolution voltammetry; cyclic voltammetry

Introduction

Les métaux toxiques tel que les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM) ne sont pas biodégradables. Leur présence devient de plus en plus importante dans les milieux urbains et industriels très proche des zones où l'activité minière est très développée **[1]**. En général les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels qui ont une densité supérieure à 7 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé **[2]**. Les métaux lourds existent de manière naturelle dans l'environnement, mais généralement en quantités très faibles sous forme de traces. Des métaux lourds tels que le Zinc (Zn), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le Nickel (Ni) et le Fer (Fe) sont appelés oligo-éléments **[3]**. Ils sont importants pour le fonctionnement de l'organisme et sont en quantités faibles dans les organismes vivants. Il est important de souligner que ces oligo-éléments peuvent être très toxiques pour l'être humain s'ils sont en quantités importantes dans l'organisme. Les valeurs recommandées dans l'eau potable par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) sont de 10 µg/L et 2 mg/L respectivement pour le plomb et le cuivre **[4]**.

Plusieurs techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie d'émission atomique (AES) et la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) sont utilisées pour la détection des métaux lourds. Cependant, ces méthodes nécessitent des appareillages

sophistiqués et ne peuvent être utilisées pour des mesures *in-situ*. Le besoin croissant de métaux lourds tel que les oligo-éléments, le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure dans des applications telles que l'exploitation minière, les cellules solaires, les industries pharmaceutiques et chimiques aggrave leur impact sur l'environnement et sur l'homme **[5,6]**. Cette grande prolifération des éléments traces métalliques dans l'environnement constitue un véritable problème de santé publique **[7,8]** d'où l'utilisation d'une méthode simple, facile, praticable et précise pour la détection et la quantification de ces éléments. La détection par voie électrochimique est devenue une technique prometteuse **[9,10]** car plus sensible et le coût de fabrication des capteurs électrochimiques peu élevé. Les méthodes électrochimiques tels que la square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) **[11, 12]**, la voltammétrie à redissolution anodique à impulsions différentielle (DPASV) **[13,14]** et la voltammétrie à impulsion différentielle **[15]** ont permis de quantifier le plomb (II) et le cuivre (II). Ces méthodes doivent leur sensibilité à l'utilisation des électrodes de carbone vitreux **[16]**, d'iridium **[17]**, de platine **[18],** etc. En plus de ces électrodes, l'on a le diamant dopé au bore (DDB) qui a été largement étudié en raison de ses meilleures propriétés électrochimiques et de sa très grande résistance à la corrosion **[19,20]**. Grâce à ces qualités électrochimiques, il serait un matériau très bien adapté à l'analyse voltammétrique. Dans ce travail nous utiliserons le DDB pour la détermination sélective et la quantification des métaux comme le plomb et le cuivre par voltammétrie à redissolution anodique à impulsions différentielle (DPASV). Les résultats obtenus permettront de valider la méthode d'analyse électrochimique pour la détection et quantification des éléments traces métalliques plus précisément le Pb (II) et le Cu (II).

2. Expérimentation

2.1 Méthode expérimentale

La voltammétrie cyclique (CV) et la voltammétrie à redissolution anodique à impulsions différentielle (DPASV) ont été utilisées pour les mesures électrochimiques. Ces mesures ont été effectuées grâce à un Potentiostat Autolab d'ECHOCHEMIE (PGSTAT 20) commandé par un ordinateur (Logiciel GPES) permettant une acquisition de données informatiques. Une cellule électrochimique à trois électrodes composées d'une électrode de DDB comme électrode de travail ; la surface géométrique de contact entre l'électrode de DDB et l'électrolyte est de 14,28 mm^2. Une électrode au sulfate mercureux (ESM) utilisée comme électrode de référence et placée dans une cosse capillaire placée à environ 2 mm de l'électrode de travail afin de surmonter la chute de potentiel ohmique. Un fil de platine comme contre-électrode (CE). Le pH des électrolytes a était mesuré à l'aide d'une sonde pH-mètre HI2211.

2.2 Produits chimiques

Le nitrate de plomb ($(Pb(NO_3)_2$, 99,5 %) a été acheté fourni par Merck, Darmstadt et les solutions d'acide nitrique (HNO_3, 69 %) par Panreac. Le nitrate de cadmium tetrahydraté ($CdN_2O_6.4H_2O$, 98%) et le sulfate de cuivre anhydre ($CuSO_4$,) proviennent tous deux de Sigma-Aldrich (Inde).
Les produits chimiques utilisés sont de types analytiques et stockés à la température ambiante et à l'abri de la lumière. Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau distillée ; le pH a été ajusté en ajoutant des quantités appropriées de solution de soude (NaOH, 2M) et d'acide nitrique (HNO_3, 2M).

3. Résultats et discussion

3.1. Électrooxydation du plomb et du cuivre en milieu acide nitrique

La figure **1** présente les voltammogrammes cycliques du DDB en milieu HNO_3 (0,01M) contenant 0,156 mM de Pb^{2+} et 0,312 mM de Cu^{2+} mM à 50 mV/s.
La **figure 1A** décrit le voltammogramme enregistré dans le domaine de potentiel allant de -1,4/ESM à 1,5/ESM en milieu support (HNO_3 0,01M) et en présence d'une concentration de 0,156 mM de Pb^{2+}. Le voltammogramme obtenu en milieu support permet d'observer le domaine d'électroactivité du solvant dans l'intervalle de potentiel choisi ; cette zone est délimitée par le dégagement de dioxygène et celui du dihydrogène. En présence de Pb^{2+} (0,156 mM), l'on observe l'apparition de deux pics d'oxydations dans le sens aller et deux pics de réductions dans le sens retour. Le premier pic d'oxydation observé à -0,848V/ESM est associé au pic de réduction observé à -1,014V/ESM. Le pic anodique (-0,848V/ESM) correspond à la réoxydation du métal plomb précédemment déposé en ion Pb^{2+}. Quant au pic cathodique (-1,014V/ESM), il est dû à la réduction des ions Pb^{2+} en Plomb métallique **[21].**
La réaction mise en jeu ici est :

$$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb \ (E° = -0{,}126 \text{ V/ESH}) \qquad (1)$$

Le second pic d'oxydation observé à 1,124V/ESM est lui aussi associé à un pic de réduction situé au potentiel 0,646V/ESM. La présence de ce second pic dans le sens anodique serait due à l'oxydation du Pb^{2+} en Pb^{4+} sous forme de PbO2 et celui du sens retour associé à la réduction du Pb^{4+} précédemment formé en Pb2+. Le couple redox mis en jeu ici est Pb^{2+}/Pb^{4+}, représenté par l'équation suivante **[22]**:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \ (E° = 1,46 \text{ V/ESH}) \qquad (2)$$

La **figure 1B** présente le voltammogramme cyclique enregistrée en présence et en l'absence des ions Cu^{2+} (0,312 mM) en milieu HNO_3 (0,01 M). Ces voltammogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle de potentiel allant de -1,5 V/ESM à 0,4 V/ESM à une v = 50 mV/s. Le voltammogramme obtenu en présence des ions Cu^{2+} permet d'observer deux pics d'oxydation en potentiel à -0,861 V/ESM et -0,353 V/ESM puis deux pics de réduction. Les deux pics de réductions sont observés aux potentiels -0,910 V/ESM et -1,207 V/ESM. Le premier pic d'oxydation observé à -0,861 V/ESM correspond à la réoxydation du métal cuivre précédemment déposé en ion cuivre (I) et est associé au pic observé au balayage retour à -1,207 V/ESM caractérisant la réduction de l'ion cuivre (I) en métal cuivre. Le second pic d'oxydation observé à -0,353 V/ESM caractérise l'oxydation du cuivre (I) en ion cuivre (II). Le pic de réduction qui lui est associé est détecté au potentiel -0,910 V/ESM. Ce pic est caractéristique de la réduction de l'ion cuivre (II) en ion cuivre (I). Ces résultats montrent l'existence de deux couples redox qui sont : Cu^+ / Cu et Cu^{2+} / Cu^+.

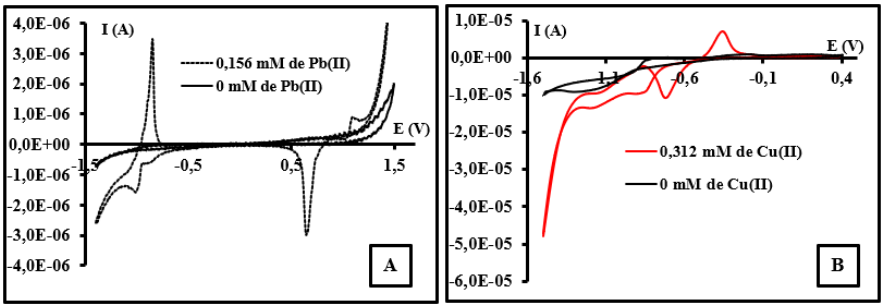


Figure 1: Voltammogrammes cycliques de l'électrode de DDB dans HNO_3 (0,01M) contenant 0,156 mM de Pb^{2+} (A) et 0,312 mM de Cu^{2+} (B); vitesses de balayage 50 mV/s, T = 26°C, ET : DDB, CE : fil de platine enroulé, ER : ESM.

3.2. Détection du plomb et du cuivre par DPASV

3.2.1. Détection du plomb (II)

Pour réaliser une meilleure détection voltammétrique des éléments traces métalliques, nous avons utilisé les conditions d'optimalisation utilisé par Sylvestre et al **[23]**.

La figure 2 montre les différents voltammogrammes obtenus en présence de nitrate et de plomb dans une plage de concentrations allant de 0,799µM à 6,392 µM. L'analyse de cette figure indique que l'intensité du courant du pic d'oxydation du plomb varie avec la concentration en ion Pb^{2+}. La courbe de l'**encadré** de la figure 2 est une droite d'équation $\mathbf{Ip = 1,836x10^{-6}[Pb2+] - 1,497x10^{-6}}$, avec un coefficient de détermination $\mathbf{R^2 = 0,998}$ très proche de 1. Ceci traduit une bonne linéarité de la méthode pour la gamme de concentration choisie. Les limites de detection et de quantification sont respectivement **LOD = 0,052 µM** et **LOQ = 0,173 µM.**

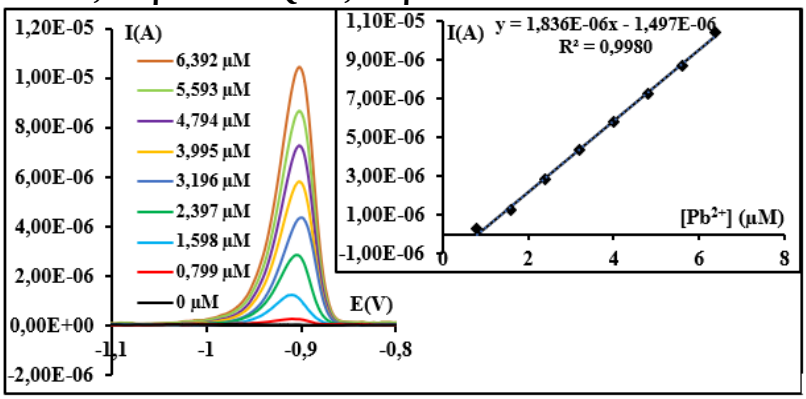


Figure 2 : Voltammogramme à redissolution anodique à impulsion différentiel de différentes concentrations d'ion plomb variant de 0,799µM à 6,392 µM, Encadré : Courbe de calibration de la méthode T = 26°C, ET : DDB, CE : fil de platine enroulé, ER : ESM

3.2.2. Détection du cuivre (II)

La détection du cuivre (II) a été réalisé par DPASV. Cette méthode a été choisie car elle a montré son efficacité au cours de la détection du Pb (II). L'étude de la quantification du plomb a été réalisée dans la gamme de concentration allant de 0,799 µM à 6,392 µM. Cette gamme sera également utilisée pour la quantification et la détection du cuivre (II) en milieu acide nitrique. Le cuivre étant un élément traces métalliques (ETM), les différents paramètres déjà optimisés pour la détection du plomb (II) seront utilisés pour son étude.

La **figure 3** montre les voltammogrammes obtenus en présence de plusieurs concentrations d'ion cuivre (II) dans le milieu réactionnel.

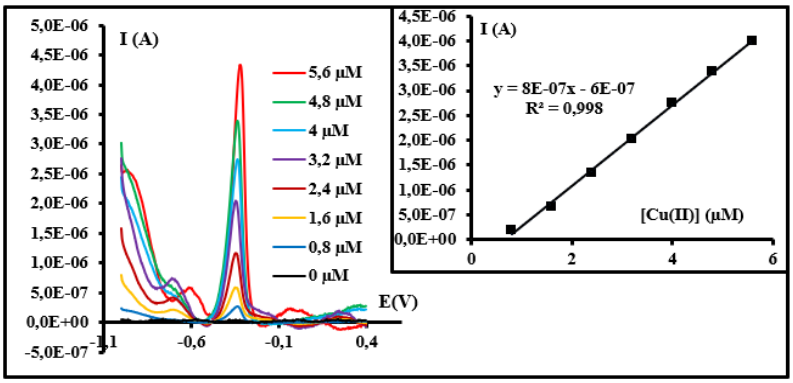


Figure 3 : Voltammogramme à redissolution anodique à impulsion différentiel de différentes concentrations d'ion cuivre variant de 0,8 µM à 5,6 µM, Encadré : Courbe de calibration de la méthode T = 26°C, ET : DDB, CE : fil de platine enroulé, ER : ESM.

L'analyse de cette figure indique que l'intensité du courant du pic d'oxydation du cuivre évolue dans le même sens que la concentration en ion Cu^{2+}. Les voltammogrammes présentés sur cette figure ont permis de représenter l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la concentration en ions Cu^{2+} (**en encadré**e). La courbe obtenue est une droite d'équation **$Ip = 8x10^{-7}[Cu2+] – 6x10^{-7}$**, avec un coefficient de détermination R^2 = 0,998 très proche de 1. Ceci traduit une bonne linéarité de la méthode pour la gamme de concentration choisie. Les limites de détection et de quantification du cuivre ont été déterminées et les valeurs de **0,115 µM et 0,416 µM** ont été respectivement obtenues.

3.3. Taux de recouvrement et de fiabilité

Pour la détermination des taux de recouvrements, nous avons utilisé six (6) échantillons de concentration de chaque ETM. Trois (3) expériences indépendantes pour chacun des échantillons ont été effectuées. Les résultats obtenus ont été enregistrés sous la forme de taux de recouvrement ± Ecart-type (Standard Deviation (SD) en anglais) comme l'indiquent les **tableaux 1 et 2** ci-dessous:

Tableau 1 : Taux de recouvrement du Plomb (II)

Echantillons	Concentration introduite (µM)	Concentration trouvée (µM)	Taux de recouvrement (%)	± SD
1	0,799	0,815	102,034	0,018
2	1,598	1,532	95,889	0,076
4	2,397	2,315	96,579	0,073
4	3,196	3,246	101,557	0,051
5	3,995	3,803	95,194	0,063
6	4,794	4,666	97,338	0,024

Tableau 2 : Taux de recouvrement du Cuivre (II)

Echantillons	Concentration introduite (µM)	Concentration trouvée (µM)	Taux de recouvrement (%)	± SD
1	0,8	0,827	103,418	0,012
2	1,6	1,431	89,423	0,073
4	2,4	2,256	93,982	0,319
4	3,2	3,028	94,617	0,236
5	4	3,750	93,749	0,581
6	4,8	4,487	93,486	0,686

A l'analyse des **tableaux 1 et 2**, l'on note que les taux de récupération moyen sont significatifs car ils sont respectivement de 95,098% et 94,779% pour le Pb(II) et le Cu(II). Nous pouvons donc affirmer que le DDB pourra donc être utilisée comme capteur électrochimique pour détecter et quantifier les métaux lourds.

3.4. La sélectivité de la méthode

Pour étudier la sélectivité de la méthode, nous avons introduit dans la cellule électrochimique une solution d'acide nitrique (0,01M) contenant 15 µM de CdN_2O_6 ,$4H_20$; 15 µM de $CuSO_4$ et 1,5 µM de $Pb(NO_3)_2$. Cette expérience a été réalisée dans le but de vérifier les potentiels auxquelles apparaitraient chaque ETM lors de leur détection simultanée. La **figure 4** nous montre la figure obtenue.
Sur cette figure, l'on observe bien que la concentration des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} est très supérieure à celle des autres ions. Nous arrivons à détecter le plomb au même potentiel (-0,848 V/ESM), le cuivre au même potentiel (-0,349 V/ESM) ainsi que le cadmium (-1,158 V/ESM). Ceci indique que cette méthode de DPASV est sélective vis-à-vis des probabilités d'interférence qui pourraient subvenir lors de leurs détections simultanées.

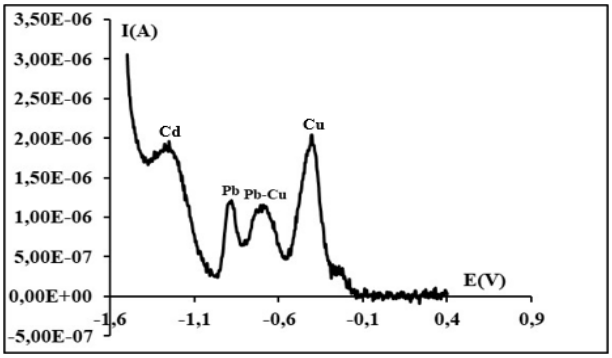


Figure 4 : Voltammogramme à redissolution anodique à impulsion différentiel d'une solution de HNO_3 (0,01M) contenant 15 µM [$CuSO_4$], 15 µM [$CdN_2O_6.4H_2O$] et 1,5µM [$Pb(NO_3)_2$] ; T = 26°C, ET : DDB, CE : fil de platine enroulé, ER : ESM.

4. Conclusion

Il apparait dans ce travail que la méthode électrochimique DPASV est une technique simple, sensible et sélective. Elle nous a permis de détecter le plomb (II) et le cuivre (II) en milieu acide nitrique (0,01M). Cette méthode a permis également de déterminer les valeurs des limites de détection (LOD) et quantification (LOQ) de ces deux métaux. Ces valeurs de LOD sont 0,052 µM et 0,115 µM ; ceux de LOQ : 0,173 µM et 0,416 µM respectivement pour le Plomb (II) et le Cuivre (II). Les taux de récupération moyen du plomb (II) et du Cuivre (II) sont respectivement 95,098 % et 94,779 %. A la détection simultanée de ces métaux, l'on a observé que chaque métal est apparu à son potentiel. Cette technique peut être donc utilisée directement pour l'analyse des métaux lourds ou éléments traces métalliques.

5. Bibliographie

[1] ELKHAW.M.A. Journal of Applied Sciences Research. 2011.7(11) :1737-1745.
[2] VIDICAN Roxana, Tania MIHĂIESCU , Anca PLEȘA, Ioana CRIȘAN ; ProEnvironment 13 (2020) 82-85.
[3] Mohammad Taghi Shakeri, Hossein Nezami, Samaneh Nakhaee, Jan Aaseth, Omid Mehrpour ; Biological Trace Element Research, https://doi.org/10.1007/s12011-020-02537-6
[4] Y. Mkadmi, O. Benabbi, M. Fekhaoui , R. Benakkam, W. Bjijou, M. Elazzouzi, M. Kadourri, A. Chetouani, J. Mater. Environ. Sci., 2018, Volume 9, Issue 2, Page 672-679 ;
[5] Walid Jadaa Hamad Khalid Mohammed, J. Écol. Ing. 2023 ; 24(6):249–271.
[6] Caroline de Carvalho Machado, Ricardo Jorge Dinis-Oliveir, *J.Clin. Méd.* 2023 , *12* (7), 2591.
[7] Bozena Karbowska, Environ Monit Assess (2016) 188: 640.
[8] Vajresh Kumar N, Kavitha BS, S Asokan, Sensors and Actuators B Chemical, Volume 354, 1 mars 2022 , 131208.
[9] Y. Lin, C. A. Timchalk, D. W. Matson, H. Wu and K. D. Thrall, Biomed. Microdevices, 2001, 3, 331–338.
[10] Y. Lin, R. Zhao, K. D. Thrall, C. A. Timchalk, W. D. Bennett and D. W. Matson, Proc. SPIE, 1999, 3877, 248–256.

[11] Meng Lin, MiSuk Cho , Woo-Seok Choe, Yongkeun Son, Youngkwan Lee, Electrochimica Acta 54 (2009) 7012–7017.
[12] Carol Babyak, Ronald B. Smart, Clark Hall, Electroanalysis 2004, 16, No.3.
[13] Yan JIN, Miao CHEN, Qing-hui JIN , Jian-long ZHAO, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24(2014) 582-587.
[14] Hagège, A. ; Boos, A, Techniques de l'ingénieur, 2013, 3860, 1-20.
[15] Xiangyu Ma, Kun Qian, Martha Kandawa-Schulz, Weimin Miao, and Yihong Wang, Electroanalysis (2019), 31, 1– 7.
[16] Gregory S. Reeder 1, William R. Heineman, Sensors and Actuators B 52 (1998) 58–64.
[17] Abdollah Salimi, Vali Alizadeh, Rahman Hallaj, Talanta 68 (2016) 1610-1616.
[18] Abdolkarim Abbaspour & Anahita Izadyar, Anal Bioanal Chem (2006) 386 :1559–1565.
[19] A.Manivannan, R.Kawasaki D. A.Tryk , A. Fujishima, Electrochimica Acta 49 (2004) 3313–3318.
[20] Elizabeth A. McGaw Greg M. Swain ; Analytica Chimica Acta Volume 575, Issue 2, 11 August 2006, Pages 180-189.
[21] Hutton LA, Newton ME, Unwin PR, MacPherson JV. Analytical Chemistry. 2011;83 (3):735-745.
[22] Saterlay AJ, Agra-Gutiérrez C, Taylor MP, Marken F. Electroanalysis (New York). 1999;11:1083-1088. Available.
[23] Sylvestre et al.; Chemical Science International Journal, 30(7): 33-46, 2021; Article no.CSIJ.71894

Analyse électrochimique de l'oxydation du paracétamol par la photocatalyse hétérogène à base d'oxyde de cuivre

Kambiré Ollo[1*], Sadia Sahi Placide[2], Berté Mohamed[3], Gnamba Corneil Quand-Même[3], Koffi Konan Sylvestre[3], Kouadio Kouakou Etienne[3], Kimou Kouakou Jocelin[3] and Ouattara Lassiné[3]

[1]UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire
[2] UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire
[3]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
[*]Corresponding Author E-mail: kambireollo@yahoo.fr

Résumé : La présence de polluants pharmaceutiques tels que le paracétamol dans les eaux usées présente un risque pour la santé de l'Homme. Ainsi, notre objectif est de proposer une méthode efficace de traitement de ces eaux. Au cours de cette étude la concentration du paracétamol a été suivie à l'aide de voltammétries à impulsion différentielle. Les résultats ont montré que les limites de détection et de quantification du paracétamol sont respectivement égales à 0,167 µM et 0,559 µM. Le mélange de peroxyde d'hydrogène et d'oxydes de cuivre sous irradiation solaire a permis de dégrader efficacement le paracétamol avec un taux de dégradation de 99%. Ce mélange produit des radicaux hydroxydes responsables de la dégradation du paracétamol. Le pH doit être égale à 3 pour une oxydation optimale du paracétamol. On note que pour les fortes concentrations du catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de l'absorption des rayons solaire ou par perte de lumière par diffusion. Ce travail a montré que la méthode voltammétrique à impulsion différentielle est une méthode simple, rapide et moins coûteuse. En perspectives, nous envisageons mesurer le carbone chimique total pour renforcer les mesures de la voltammétrie à impulsion différentielle.
Mots clés : paracétamol, voltammétrie, dégradation, soleil.

Electrochemical analysis of paracetamol oxidation by heterogeneous photocatalysis based on copper oxide

Abstract: The presence of pharmaceutical pollutants such as paracetamol in wastewater discharged into the environment presents a risk to human health. Thus, our objective is to propose efficient methods for treatment of these waters. During this study, paracetamol concentration was monitored using differential pulse voltammetry. The results showed that the detection and quantification limits of paracetamol are respectively equal to 0.167 µM and 0.559 µM. The mixture of hydrogen peroxide and copper oxides under solar irradiation effectively degraded paracetamol with a degradation rate of 99%. This mixture produces hydroxide radicals responsible for the degradation of paracetamol. The pH must be equal to 3 for optimal oxidation of paracetamol. It is noted that for high concentrations of the catalyst, the reaction rate decreases due to the absorption of solar rays or by loss of light by diffusion. This work has shown that the differential pulse voltammetric method is a simple, fast and less expensive method. In perspective, we plan to measure the total chemical carbon to strengthen the measurements of differential pulse voltammetry.
Keywords: paracetamol, voltammetry, degradation, copper oxide, sunlight.

1. Introduction

La préoccupation mondiale concernant la présence de composés pharmaceutiques dans l'eau a considérablement augmenté ces dernières années. En effet, dans de nombreuses ressources en eau, une grande variété de composés pharmaceutiques, tels que les antibiotiques, les analgésiques, les anti-inflammatoires, les agents de contraste ou les antiépileptiques, a récemment été mise en évidence [1,2]. Le paracétamol est le principe actif le plus utilisé dans la classe thérapeutique des Analgésiques/Antalgiques. Il est également le médicament le plus consommé au monde et le plus fréquemment retrouvé dans les eaux avec des concentrations atteignant 6 µg/L. Il fait partie des médicaments dangereux pour l'environnement aquatique. En Côte d'Ivoire, 43% des motifs de consultation sont dus au paludisme [3] qui nécessite pour son traitement le paracétamol. À cause des quantités importantes produites, consommées et mal utilisées, ces substances s'accumulent continuellement dans l'environnement, d'où la nécessité de développer des techniques qui permettraient de les éliminer efficacement.

Pour traiter les eaux contenant les médicaments en général et le paracétamol en particulier, diverses techniques de traitement sont utilisées dont le traitement biologique qui est depuis toujours le procédé utilisé pour le traitement des eaux usées. Le paracétamol, bien qu'étant biodégradable d'après

des études de laboratoire et en station, il se transforme en des sous-produits toxiques lors d'un traitement tertiaire par chloration [4]. De plus certains chercheurs ont montré que la source majeure de pollution des eaux par le paracétamol provient des effluents des Stations d'Epuration. Pour les insuffisances que présentent les procédés biologiques de traitement, durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée. Ces technologies ont déjà montré leur efficacité dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement réfractaires. Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un grand essor. Elle offre le grand avantage par rapport aux autres techniques en usage, de minéraliser partiellement ou intégralement des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement [5, 6].

Des techniques d'analyses telles que la chromatographie en phase liquide à haute performance, la Spectrométrie de masse, la spectrophotomètrie UV-visible [7] sont utilisées fréquemment pour suivre la concentration des composés organiques au cours du traitement des eaux. Cependant ils nécessitent souvent de grands moyens et sont pas toujours faciles à appliquer. Ainsi l'objectif principal de ce travail est de proposer une méthode efficace de détection puis de traiter les eaux polluées contenant le paracétamol par la photocatalyse sous irradiation solaire sur des matériaux à base d'oxyde de cuivre.

2. Matériel et méthodes

Les produits chimiques utilisés pour la réalisation de ce travail sont : le paracétamol acheté dans une pharmacie de la ville d'Abidjan, le peroxyde d'hydrogène fournit par SCHARLAU, l'hydroxyde de sodium fournit par la société Merck, l'acide sulfurique fournit par la société Fluka. Plusieurs séries de mélange réactionnel de 500 mL ont été préparées avec les solutions de paracétamol, de peroxyde d'hydrogène en présence d'oxyde de cuivres. Le pH du mélange réactionnel est ajusté à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium et d'une solution d'acide sulfurique. On fait varier l'un des paramètres suivant : concentration de paracétamol, concentration de H_2O_2, la masse d'oxyde de cuivre et le pH, en fixant les autres paramètres. Puis on prélève à chaque 5 minute 2 mL du milieu réactionnel et on mesure la concentration du paracétamol à l'aide de voltammétries à impulsion différentiel. Avant les mesures voltammétriques, la solution prélevée est filtrée à l'aide d'un papier filtre. Le Suntest de marque ORIGINAL HANAU a été utilisé comme simulateur solaire dans ce travail. La lampe utilisée est une lampe UV-C de longueur d'onde 254 nm. Les radiations émises par cette lampe n'ont pas été filtrées.

3. Résultats et discussion

3.1. Établissement de la courbe d'étalonnage du paracétamol

La **figure 1A** met en exergue les courbes obtenues par voltammétrie à impulsion différentiel dans une solution tampon de Britton Robinson 0,04 M. Sur cette figure, les potentiels de pics associés à chaque concentration de paracétamol sont égaux. Cependant, les courants de pics évoluent de façon linéaire avec la concentration en paracétamol dans la solution tampon de Britton Robinson comme indiqué sur la **figure 1B.** Cela montre que cette méthode peut être utilisée pour quantifier le paracétamol. Les valeurs de la limite de détection et la limite de quantification pour le paracétamol dans la solution tampon Britton-Robinson sont respectivement égale à 0,167 et 0,559 µM.

Afin de vérifier l'efficacité de cette méthode, la solution tampon Britton-Robinson a été utilisée pour suivre la concentration du paracétamol au cours de son oxydation photocatalytique à l'aide de l'oxyde de cuivre. Au cours de l'oxydation, des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés et la courbe voltammétrique à impulsion différentielle de chaque échantillon a été mesurée. L'intensité du courant de pic de chaque échantillon a été déterminée. Ensuite la concentration du paracétamol a été déterminée à l'aide de la droite d'étalonnage obtenue avec la solution de Britton Robinson (**Equation 1**).

$$I = 0{,}8615\ C + 2{,}7177 \qquad (1)$$

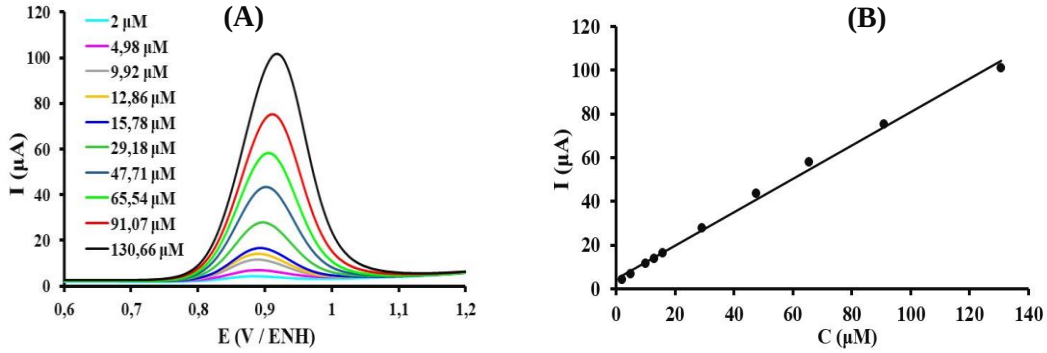


Figure 1 : (A) Voltammétrie à impulsion différentiel de différentes concentrations de paracétamol **(B)** Courbe de calibration de l'intensité du courant en fonction de la concentration en paracétamol

3.2. Caractérisation des oxydes de cuivre

La **figure 2** montre les pics de la Diffraction aux Rayons X de la poudre obtenue partir des pastilles d'oxydes de cuivre.

Cette figure atteste de la présence de Cu_2O et de CuO. En effet, des pics de diffraction nets ont été obtenus aux valeurs de 2θ = 29,8 ; 36,8 ; 42,5 ; 61,8 ; 73,8 et 78,2 °C correspondant aux plans cristallins (110), (111), (200), (211), (220), (311) et (222) [8]. Ces plans de réseau sont adaptés au système cristallin cubique du Cu_2O en se référant aux fichiers de la carte JCPDS No 05-0667 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) No. 05-0667) attestant de la présence du Cu_2O dans la poudre préparée. En outre, des pics de diffractions sont localisés à 36 ; 38,9 ; 49 ; 53 ; 58 ; 66 et 68,8°C. Ces différents pics de diffractions correspondent aux plans cristallins (-111), (111), (-202), (202), (202), (022) et (220) conforment au mode monoclinique du CuO. Ces résultats indiquent que la poudre obtenue contient des particules de CuO et de Cu_2O.

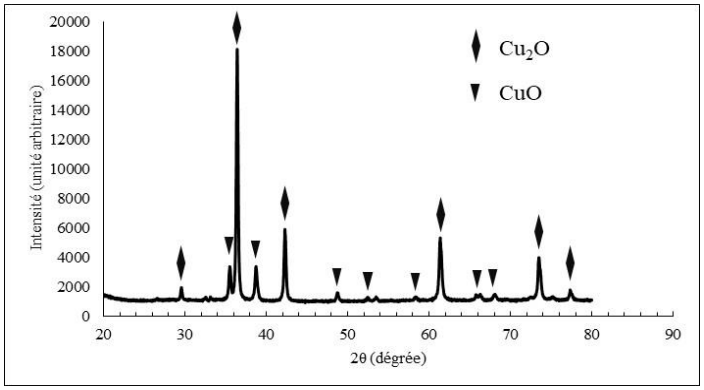


Figure 2 : Diffraction des rayons X

3.3. Élimination du paracétamol

3.3.1. Influence de la lumière solaire sur l'oxydation du paracétamol

La **figure 3** présente la dégradation du paracétamol dans l'obscurité et en présence de la lampe UV-C. Avant l'étude de la réaction d'oxydation, l'adsorption du paracétamol sur les oxydes de cuivre a été réalisée pendant 90 min. On note qu'en présence de la lumière le taux de dégradation est meilleur par rapport à l'obscurité. Les taux de dégradation sont 27,67 % et 89,95 % respectivement dans l'obscurité et en présence de lumière. L'augmentation du taux d'oxydation en présence du soleil est dû à la photolyse de l'eau, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et à l'augmentation de la vitesse de la production des radicaux hydroxyles par la réaction entre les oxydes de cuivre et le peroxyde d'hydrogène (**Equation 2**).

$$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu(OH)^{2+} + OH\bullet \qquad (2)$$

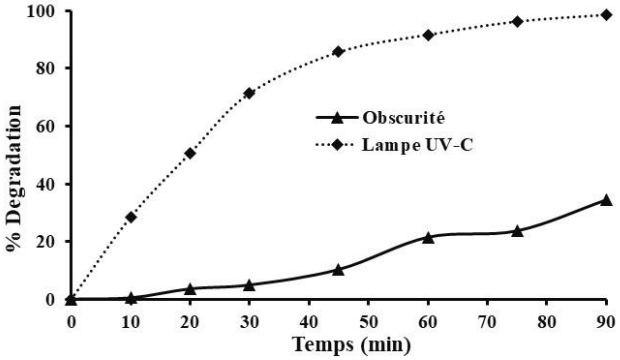


Figure 3 : Oxydation du paracétamol dans l'obscurité et au soleil

La photolyse de l'eau, contribue à la dégradation des molécules organiques en solution aqueuse. Elle est considérée comme une source importante des radicaux $OH^{\bullet}$, par la réaction suivante [9] :

$$H_2O \xrightarrow{h\upsilon} H^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (3)$$

La photolyse du H_2O_2 donne lieu à la formation de radicaux hydroxyles. La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation des radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [9].

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\,OH^{\bullet} \quad (4)$$

3.3.2. Influence de la masse des oxydes de cuivre sur l'oxydation du paracétamol

L'effet de la masse de CuO+Cu_2O dans le processus photocatalytique a été mis en évidence dans la photodégradation de paracétamol. On fixe la concentration du paracétamol à 5 mg/L, le pH à 6,5 et 1,5 mL de H_2O_2 dans 500 mL. La **figure 4** présente les résultats obtenus. On note que lorsqu'on passe de 0,125 g à 0,5 g, le taux de dégradation augmente de 88,70 % à 95,27 %. Ensuite lorsqu'on passe de 0,5 g à 4 g, le taux de dégradation diminue de 95,27 % à 75,50 %. Cela montre que pour une oxydation optimale de paracétamol dans 500 mL, il faut 0,5 g d'oxyde de cuivre. L'amélioration de la dégradation par l'augmentation de la masse du catalyseur est due à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, conduisant à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. De plus, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, le taux de dégradation diminue. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de l'absorption des rayons solaire ou par perte de lumière par diffusion [10, 11].

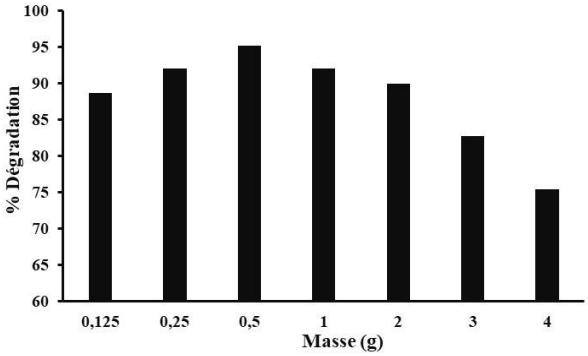


Figure 4 : L'effet de la masse du CuO+Cu_2O sur taux de dégradation du paracétamol

3.3.3. Influence de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation du paracétamol

L'influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du paracétamol a été étudié. Pour cette étude, la concentration du paracétamol a été fixé à 5 mg/L, la masse d'oxyde de cuivre à 0,5 g et le pH à 6,5. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 5**. On note un taux d'oxydation de 95,27 % pour les volumes de H_2O_2 supérieur ou égale à 1,5 mL. Cependant on note un taux de dégradation de 92,06 % et 88,74 % respectivement pour 1 mL et 0,5 mL en H_2O_2. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 provoque une augmentation de la quantité des $OH^{\bullet}$ et par conséquent elle augmente le rendement de dégradation du paracétamol [12, 13].

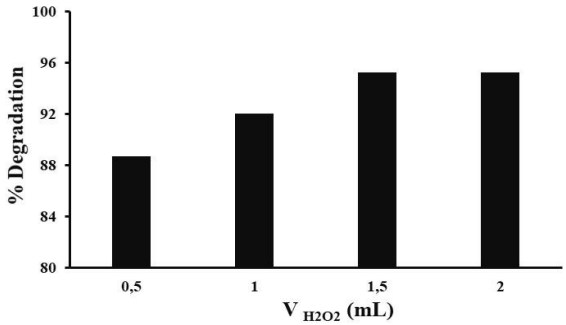


Figure 5 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation du paracétamol

3.3.4. Influence de la concentration du paracétamol sur son oxydation

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du paracétamol, une série d'expériences a été faite avec differentes concentrations de paracétamol à pH = 6,5 dans 500 mL. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 6**. L'efficacité de la dégradation diminue lorsque la concentration initiale du paracétamol augmente. On atteint des taux de dégradation de 97 %, 95,27%, 92%, 86% et 70,46% respectivement pour 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 10 mg/L et 15 mg/L de paracétamol. Cela montre que plus la concentration de la solution est élevée, plus celle-ci est opaque et la pénétration des rayons solaire devient faible [14, 15].

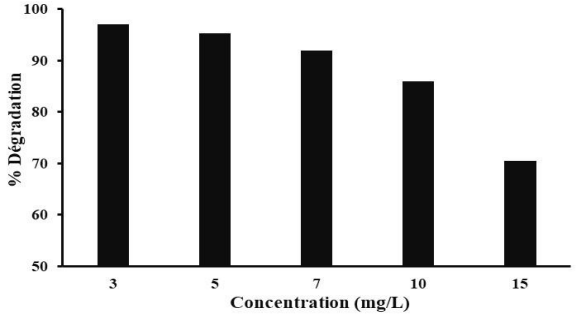


Figure 6 : Effet de la concentration du paracétamol sur son taux de dégradation

3.3.5. Influence du pH sur l'oxydation du paracétamol

L'influence du pH sur la dégradation du paracétamol a été également étudiée. On fixe la concentration en paracétamol à 3 mg/L, le volume de H_2O_2 à 1,5 mL et la masse d'oxyde de cuivre à 0,5 g en faisant varier le pH. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 7**. Cette figure montre que le taux de dégradation est élevé en milieu acide. A pH égale à 3 on note un taux de dégradation de 99 %. Avec les pH 4 ; 5 et 6,5 les taux de dégradation sont respectivement 98,42 % ; 97,65 % et 97 %. Cela montre que plus l'acidité de la solution augmente, plus le taux de dégradation du paracétamol augmentation. En milieu basique les taux de dégradation 75 % et 62,21 % ont été respectivement obtenu à pH 8 et 9 montrant ainsi que l'oxydation diminue lorsque le pH augmente. À pH basique, on observe une chute de l'activité photocatalytique, ceci est dû à des interactions répulsives entre le paracétamol et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

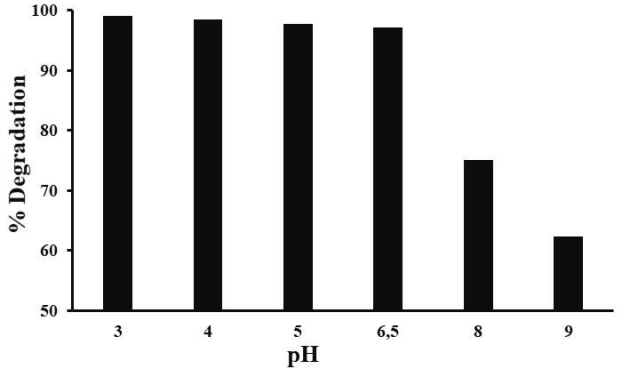


Figure 7 : Effet du pH sur l'évolution de la dégradation du paracétamol

4. Conclusion

La détection et la quantification du paracétamol dans la solution tampon de Britton-Robinson comme électrolyte support a donné une limite de détection de 0,167 µM et une limite de quantification de 0,559 µM. La méthode voltammétriques à impulsion différentielle a permis de suivre efficacement la concentration du paracétamol au cours de son oxydation. Cette étude a montré que le mélange de H_2O_2 et d'oxydes de cuivre sous irradiation solaire permet de dégrader efficacement le paracétamol. Ce mélange produit des radicaux hydroxydes responsables de la dégradation de paracétamol. Ces travaux ont permis de dégrader le paracétamol avec un taux de dégradation de 99 %. L'étude de l'influence du pH sur l'oxydation du paracétamol révèle que pour une meilleure oxydation du paracétamol, le pH doit être égale à 3. On note que pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de l'absorption des rayons solaire ou par perte de lumière par diffusion. La dégradation du paracétamol est plus rapide pour les faibles concentrations que pour les fortes concentrations en paracétamol.

5. Bibliographie

[1] Berté, M. ; Gnamba, C.Q.-M. ; Kambiré, O. ; Sadia, S.P. ; Koffi, K.S. et Ouattara, L. Mediterranean Journal of Chemistry (2022)12 (1) ; 38-50.
[2] Sadia, S.P. ; Kambiré, O. ; Gnamba, C.Q.-M. ; Pohan, L.A.G.; Berté, M. et Ouattara, L. Asian Journal of Chemical Sciences (2021) 10(2) ; 1-10.
[3] Auguste A.F.T. Étude de l'oxydation électrochimique du para-acétamido-phénol (Paracétamol) sur les électrodes du platine en régimes stationnaire et transitoire. Mémoire de master, Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan (Côte d'Ivoire). 2014.
[4] Bedner, M. et Maccrehan, W. Environmental Science and Technology (2006) 40; 516-522.
[5] Jianhui, S.; Liping, Q.; Shengpeng, S. et Guoliang W. Journal of Hazardous Materials (2008) 155; 312-319.
[6] Vu, Q.H.; Thanh, K.P.; Thanh-Quang, N.; Afrasyab, K.; Van, D.D.; Vy, A.T. et Van, T.L. Chemosphere (2021) 276 ; 130154.
[7] Kambiré, O. ; Abollé, A.; Kouakou, A.R.; Koffi, A.E.; Koffi, K.S.; Kouadio, K.E.; Kimou, K.J.; Koné, S. et Ouattara, L. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie (2022) 051; 45-55.
[8] Daoud, I. ; Mesmoudi, M. et Ghalem, S. International Journal of Chemical and Analytical Science (2023) 4 (2) ; 49-56.
[9] Mohamed E.A.K. Dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO_2 et des oxydes de fer. Influence des acides carboxyliques. Thèse de Doctorat en Génie des procédés. Université de Montpellier, Montpellier (France). 2016.
[10] Sun, J.; Qiao, L.; Sun, S. et Wang, G. J. Hazard. Mater. (2008) 15; 312-319.
[11] Wang, X. ; Yao, Z. ; Wang, J. ; Guo, W. et Li, G. Ultrason. Sonochem. (2008) 15 (1) ; 43-48.
[12] Xiaofei, X.; Khalil, H. et Nansheng, D. Journal of Hazardous Materials (2009) 166; 407-414
[13] Xiaoxia, O.; Chong, W.; Yan, S.; Fengjie, Z. ; Guojiao, Y. et Lingyun, W. Advanced Materials Research (2011) 233-235; 737-740
[14] Nadia, A.Y.; Seham, A.S.; Fatma, A.I. et Aya, S.M. Egyptian Journal of Petroleum (2016) 25; 317–321.
[15] Mei-Fang, H.; Lin, L.; Wei-De, Z.; Xiao-Yan, T.; Hong-Fu, W. et Guang-Cai, Y. Chemosphere (2011) 83 ; 1279-1283.

Elimination du cuivre des eaux usées par du charbon activé à base de bois *d'Acacia auriculeaformis*

KRA Drissa Ouattara [1 *], GOURE BI Irié Appolinaire [2], ATHEBA Grah Patrick[1], TROKOUREY Albert [1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan, Côte d'Ivoire,*
[2]*Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët- Boigny de Yamoussoukro, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.*
[*]*Courriel de l'auteur correspondant : kradriss@gmail.com*

Résumé : La pollution des eaux par les métaux lourds constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement un intérêt particulier. Une des techniques efficaces de dépollution, est l'adsorption sur charbon activé. L'objectif de cette étude est de contribuer à la réduction du taux de cuivre dans les eaux usées au moyen de charbon activé moins coûteux, à base de charbon du bois d'*Acacia auriculeaformis* produit en abondance par le Centre National de Recherche Agronomique (CNRA). Le charbon a été activé chimiquement par H_3PO_4 puis caractérisé. Les études ont révélé que le charbon activé était microporeux, avec une surface spécifique de 561,6 m^2/g et un volume poreux de 0,26 cm^3/g. Les expériences adsorption réalisées ont montré un taux d'élimination du cuivre de 50,80% en solution réelle, contre 99,03% en solution synthétique. Par ailleurs, l'adsorption était influencée par le temps de contact, le pH, la masse et la température. Le processus d'adsorption suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Le charbon d'*Acacia auriculeaformis*, peut être retenu comme un nouvel adsorbant pour la purification des eaux polluées en cuivre. Pour un taux d'élimination de 100% en solution réelle, un couplage charbon actif-procédé Fenton est envisagé dans les travaux futurs.
Mots clés : Cuivre ; charbon activé ; adsorption ; dépollution.

Removal of copper from wastewater by activated carbon based on *Acacia auriculeaformis* wood

Abstract: Water pollution by heavy metals is a source of environmental degradation and is currently attracting particular interest. One of the effective depollution techniques is adsorption on activated carbon. The objective of this study is to contribute to the reduction of the copper rate in wastewater by means of less expensive activated carbon, based on charcoal from the wood of *Acacia auriculeaformis* produced in abundance by the National Center for Agronomic Research (CNRA). The carbon was chemically activated by H_3PO_4 and then characterized. The studies revealed that the activated carbon was microporous, with a specific surface area of 561.6 m^2/g and a pore volume of 0.26 cm^3/g. The adsorption experiments carried out showed a copper removal rate of 50.80% in real solution, against 99.03% in synthetic solution. Furthermore, adsorption was influenced by contact time, pH, mass and temperature. The adsorption process follows the pseudo-second order kinetic model. *Acacia auriculeaformis* charcoal can be used as a new adsorbent for the purification of water polluted with copper. For a 100% removal rate in real solution, an activated Carbon-Fenton process coupling is considered in futures work.
Keywords : Copper; activated carbon; adsorption; depollution.

1. Introduction

Aujourd'hui, avec l'accroissement des activités industrielles, les industries génèrent de plus en plus de grandes quantités de déchets. Ces déchets, déversés dans les eaux, constituent une source de pollution lorsqu'ils ne sont pas traités au préalable. Parmi ces déchets, figurent en majorité les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM). La pollution des eaux par les ETM constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement un intérêt particulier **[1]**. Ce phénomène pose de sérieux problèmes du fait de la convenance de ces métaux mais, surtout de leur caractère bio accumulatif dans les organismes vivants et dans les différents compartiments de l'écosystème **[2]**. En effet, la contamination des sols en ETM présente un risque de toxicité pour les êtres vivants et l'homme à travers la chaînes alimentaire. Certains ETM comme le Plomb, le Cadmium et le Mercure sont mutagènes et cancérigènes **[3]**. Ces ETM sont toxiques pour les organismes aquatiques et les êtres humains du fait de leur non-biodégradabilité. A titre d'exemple, lorsque l'être humain est exposé au cuivre, celui-ci, provoque la maladie de Wilson ; à savoir une atteinte des yeux, du cœur, du cerveau ; entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie ; conduit à l'amaigrissement et aux difficultés respiratoire **[4]**. Les effluents industriels constituent un problème de santé pouvant occasionner de graves troubles allant jusqu'au décès. Face à ce fléau, plusieurs équipes de recherches se sont orientés vers divers procédés de dépollution. Une des techniques efficaces de dépollution et moins onéreuse est l'adsorption sur charbon activé **[5]**. Ainsi, plusieurs

auteurs en Côte d'Ivoire ont utilisé le procédé d'adsorption sur charbon activé issu de la matière première locale **[6,7]**. Bien que ces études aient montré des bons pourcentages d'élimination des polluants chimiques, cette biomasse issue des récoltent saisonnières n'est pas disponibles en permanence. Il y'a lieu de rechercher de nouvelle matière première locale abondante et disponible. Notre choix s'est porté sur le bois d'Acacia espèce *auriculeaformis* qui, jusqu'à ce jour est utilisé comme bois de chauffage, bois destiné à la menuiserie et la production du charbon brut. Cette plante est intéressante à plus d'un titre : elle a une croissance rapide même sur les sols arides **[8]** ; elle est utilisée pour la fertilisation des sols dans le concept agroforesterie dans les plantations cacaoyères et donc pourrait constituer une source de revenu du monde rural à travers sa culture. C'est dans ce cadre que cette étude a pour objectif de valorisation le charbon brut à base de bois d'*Acacia auriculeaformis*, produit en abondance par le CNRA, à travers sa contribution à la réduction du taux de cuivre dans les eaux usées au moyen de charbon activé moins coûteux. Dans ce travail, le charbon actif a été élaboré à partir du charbon brut de l'*Acacia auriculeaformis* par activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) puis caractérisé afin d'éliminer les ions cuivriques en solution aqueuse.

2. Matériel et méthodes

Matériel

La matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs, est le charbon brut issu de la carbonisation du bois d'Acacia *auriculeaformis* prélevé dans la forêt d'Anguédedou situé à trois kilomètres d'Abidjan (Côte d'ivoire). Les réactifs essentiellement utilisés sont : l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) de pureté 85%, la soude (NaOH) 95%, du diode (I_2) 99,8%, le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) 99%, l'acide chlorhydrique (HCl) 37% et le sulfate de cuivre pentahydraté $Cu(SO_4).5H_2O$ 99% . Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont des réactifs analytiques, et de l'eau distillée a été utilisée comme eau expérimentale. L'appareillage utilisé est constitué principalement : d'une cornue pour carbonisation, d'un four à moufle, d'une étuve, d'un pH-mètre et d'un Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA).

Méthodes

❖ Préparation du charbon activé (CA)

Le charbon de bois *d'Acacia auriculeaformis* a été préparé dans une cornue expérimentale à gaz butane à la Station de Recherche Technologique (SRT) du CNRA (Abidjan). L'activation est faite par imprégnation à température ambiante et à pression atmosphérique sous agitation magnétique pendant 24 heures, de morceaux de charbon concassé grossièrement sous forme de dé dans l'agent oxydant H_3PO_4 commercial dilué à 10%. Les échantillons obtenus après imprégnation sont séchés à l'étuve pendant 24h et broyés. Le broyat dont le diamètre est compris entre 125µm et 2 mm est récupérée à l'aide d'un tamis *Afnor* et placé dans un four à moufle (*Nabertherm* 30 - 3000°C) à 800°C pendant 6H **[9]**. Après le traitement thermique, les charbons obtenus sont refroidis puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit compris entre 6,5 égal à 7.

❖ Caractérisation des charbons activés

Les propriétés texturales de l'échantillon ont été déterminées par des expériences d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K) avec un *Quantachrom Autosorb*1. Les surfaces ont été calculées en appliquant l'équation BET sur la première partie des isothermes. Le volume total des pores dans l'échantillon a été évalué à partir de la quantité d'azote adsorbée à la pression relative la plus élevée. Les micrographies de surface des échantillons ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage *modèle JSM-840*. La méthode de Boehm tirée des travaux de Ouattara **[10]** a été utilisée. Le pH_{pzc} a été déterminé par la méthode de dérivé de pH selon Kumar et *al* **[11]**. Le rendement R (%) de la fabrication des charbons actifs a été estimé. La teneur en cendre des charbons est déterminée selon la méthode ASTM décrite par Gueu et *al* **[12]**. Pour l'indice d'iode, une méthode qui est une adaptation de la méthode CEFIC 1989 et de la norme AWWA B600-76 appliquée par Ousmaila et *al*. **[13]** a été utilisée.

❖ Essais d'adsorption et dosage spectrométrie des ions cuivriques

Tous les essais d'adsorptions ont été réalisés en mode batch en mettant 50 mL de solution de Cu(II) dans des erlenmeyers de 250 mL. Ces suspensions sont placées sous agitation constante de 350 tr/min à la température ambiante de la salle (27°C). Après le temps considéré, les suspensions sont filtrées sur papier filtre *Whatman 44*. La concentration résiduelle en élément Cu (II) dans la solution filtrée est déterminée à l'aide d'un Spectromètre d'Absorption Atomique de marque *Varian SpectrAA 110* à la

longueur d'onde de 324,8 nm. La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du cuivre ont été calculées partir des relations (1) et (2) suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_r).V}{m} \quad (1)$$

$$TA(\%) = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0}.100 \ (2)$$

Avec : V = volume de la solution de cuivre (L), C_0 = concentration initiale de la solution (mg/L) ; C_r = concentration résiduelle de la solution (mg/L) ; m = masse du charbon activé utilisée (g).

Pour une élimination optimale du cuivre, les paramètres tel que le temps de contact, la masse du charbon actif, le pH, la température de la solution ainsi que sa concentration initiale ont été variés. Ainsi, la variation de temps de contact a été réalisée dans les conditions suivantes : C_0 = 50 mg/L et m = 0,5g. Le mélange étant en agitation, des prélèvements ont été effectués à intervalle de temps de 5 à 180 min afin de déterminer la concentration résiduelle. Cette opération est reprise pour C_0= 100, 300 et 500 mg/L. Pour l'étude de la surface de contact, différentes masses de charbon actif ont été mises en contact pendant 120 min sous agitation, avec 50 mL de solution de cuivre. Quant à l'effet du pH de la solution, le temps de contact a été fixé à 120 min, la masse en adsorbant à 0,5g et la concentration de la solution à 300 mg/L. Ainsi, l'élimination du cuivre a été faite à pH allant de 2 à 11. La cinétique d'adsorption a été modélisée par les modèles de premier ordre et pseudo second-ordre, d'Elovich et intraparticulaire dont les équations mathématiques respectives sont les suivantes : $\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$; $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$; $q_t = q_{di} t^{0,5} + C$; $q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} lnt$.

❖ **Application de la cinétique d'adsorption à un effluent réel**

Les échantillons d'eaux usées contenant l'élément cuivre ont été prélevés dans des égouts d'une société industrielle dans la Zone de Vridi à Abidjan (Côte d'Ivoire). Ces eaux ont été acidifié à l'acide nitrique concentré 65% afin d'augmenter la solubilité du cuivre métallique. Quant aux essais d'adsorption, ils se sont déroulés en mode batch tout en faisant varier la masse, le temps de contact et en conservant les autres paramètres optimaux obtenus lors des essais en solution synthétique.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation du charbon activé

Les caractéristiques texturales, générales et chimiques du charbon activé sont données dans le **tableau 1**. La faible teneur en cendres reflète une faible fraction de composés minéraux et donc une bonne préparation du charbon avec une fraction carbonée importante. Lorsque le taux de cendre est supérieur à 20 %, il est considéré comme trop élevé **[14]**. Le rendement de production de charbon activé inférieur à 50% est synonyme de formation de micropores et de mésopores. La valeur de l'indice d'iode obtenue inferieur à 950mg/g montre que le charbon activé possède des pores accessibles aux molécules d'iode et témoigne que le charbon possède bien des pores hétérogènes. La valeur du pH_{pzc} égale à 4,8 montre une cohérence vis-à-vis des groupements chimiques de surface acide du charbon activé. Lorsqu'un charbon actif présente un volume poreux important et une surface spécifique élevée, il peut être en générale utilisé pour le traitement des eaux. Ce qui est le cas concernant notre étude au vue des valeurs obtenues ; 0,26g/cm^3 et 561,60 m^2/g. Les observations au MEB à **la figure 1**, montrent une microporosité très développée sur toute la surface de l'échantillon.

Tableau 1 : Caractéristiques du charbon activé à base *d'Acacia auriculeaformis*

Paramètre	
S_{BET} (m^2/g)	561,60
Volume poreux cumulatif (cm^3/g)	0,26
Largeur des pores (A°)	11,26
Rendement (%)	41,81
Taux de cendre(%)	5
Indice d'iode(mg/g)	304,57

Paramètre	**ACIDES** (méq.g^{-1})	**1,85**
Groupements chimiques de surface	Carboxylique	0,75
	Phénolique	0,40
	lactone	0,70
	BASIQUES (méq.g^{-1})	**0,18**
pH$_{PZC}$		**4,8**

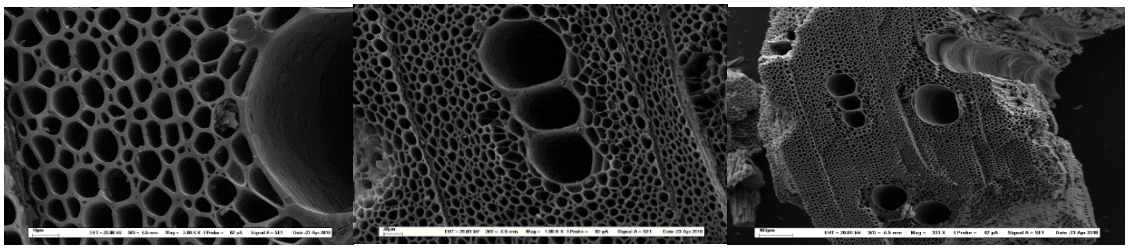


Figure 1 : Images MEB du charbon activé (grossissement 10µm, 20µm et 100µm)

3.2 Adsorption des ions cuivrique sur le charbon activé

Effet de la masse

Avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant de 0,1 à 2 g décrite par la **figure 2**, le taux d'élimination du Cu^{2+} est passé de 72 % à 93 %. La quantité d'ion Cu^{2+} adsorbé par le CA augmente avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à la masse 0,5 g, à partir de laquelle, le rendement d'élimination n'évolue plus. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent davantage la solution métallique dont la concentration initiale est fixe.

Effet du pH

La **figure 3** montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu^{2+}par le CA. Le taux d'élimination des ions Cu^{2+} par le CA est faible lorsque le pH=2. Au-delà du pH=2, ce taux augmente rapidement et atteint un maximal d'adsorption de 99,03% à pH=6. En effet, lorsque le pH diminue, la surface de CA pourrait être chargée positivement en raison de l'excès de proton (H^+) en solution, qui concurrencera Cu^{2+} pour les sites chargés négativement disponibles sur la surface de l'adsorbant, diminuant ainsi l'efficacité d'élimination. A pH élevé, la surface du CA pourrait être chargée négativement en raison de l'excès d'ion OH^- en solution. L'attraction électrostatique entre l'ion Cu^{2+} et la surface adsorbante chargée négativement augmente la quantité d'ion Cu^{2+} adsorbée. En outre, le pH_{pzc} est égale à 4,8 ; la surface du charbon sera chargée positivement au pH inférieur à 4,8 et négativement au pH supérieur à 4,8. Le pH de la solution prenant la valeur 6, et cette valeur étant supérieure au pH_{PZC}, l'adsorbant agit donc comme une surface négative et attire les ions Cu^{2+} positivement chargés d'où de très bon taux d'élimination à pH 6.

Effet du temps de contact et de la concentration initiale

Selon la **figure 4**, l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps de contact montre que l'équilibre s'établie au bout de 10 min pour les concentrations de 50, 100 mg/L et 120 min pour la concentration de 300 mg/L. Cependant, pour 500 mg/L, l'équilibre n'est pas vite atteint même après 180 min de temps de contact ; la réaction n'est donc pas totale. Ainsi, la capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale en Cu^{2+}. Le temps de contact requis pour l'adsorption maximale du Cu^{2+} par le CA dépend de la concentration en Cu^{2+} en solution. La quantité de Cu^{2+} adsorbé à l'équilibre lors du passage de la concentration initiale de 50 à 300 mg /L passe d'un taux d'élimination de 45,30 % à 80,63% selon la **figure 5**. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion des ions métalliques en solution à travers la surface de l'adsorbant selon Deniz et *al* **[15]**. Au regard du taux d'abattement en ion Cu^{2+}, l'on pourrait conclure que la concentration optimale peut être ainsi fixée à 300 mg/L et un temps d'équilibre de 120 min dans le cadre de cette étude.

Effet de la température

L'influence de la température sur l'élimination des cations Cu^{2+} à la concentration initiale optimale et au pH optimal est représentée à la **figure 6**. Cette figure indique que la concentration résiduelle du Cu^{2+} passe de 2,91 à 89,91mg/L pour une élévation de la température de 27°C (300 K) à 75°C (348 K). Le

taux d'élimination de Cu^{2+} passe de 99,03% à 70,03%. Ce phénomène laisse supposer que la réaction est exothermique. L'augmentation de la température défavorise le mécanisme d'adsorption.

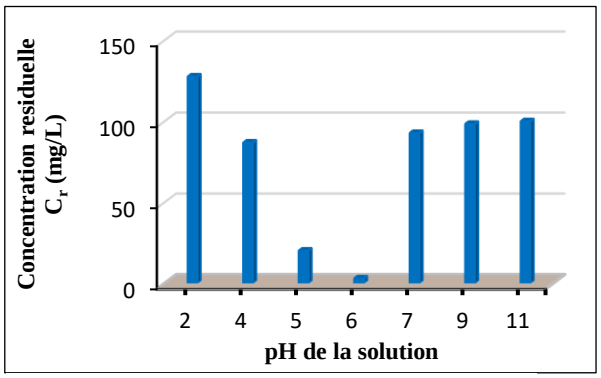


Figure 2 : Courbe d'influence de la masse du CA sur l'adsorption de l'ion Cu^{2+}

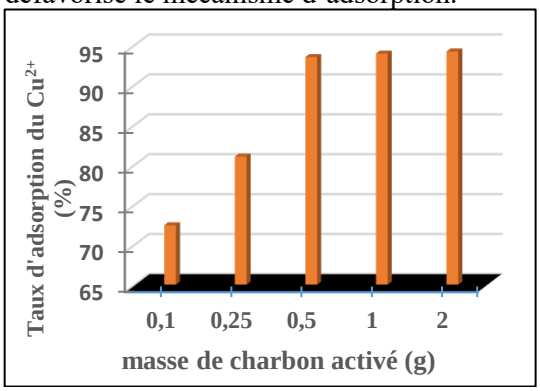
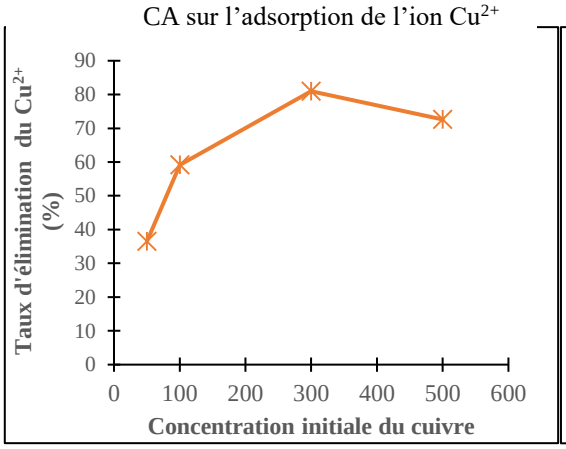


Figure 3 : Concentration résiduelle de Cu^{2+} en fonction du pH initial de la solution



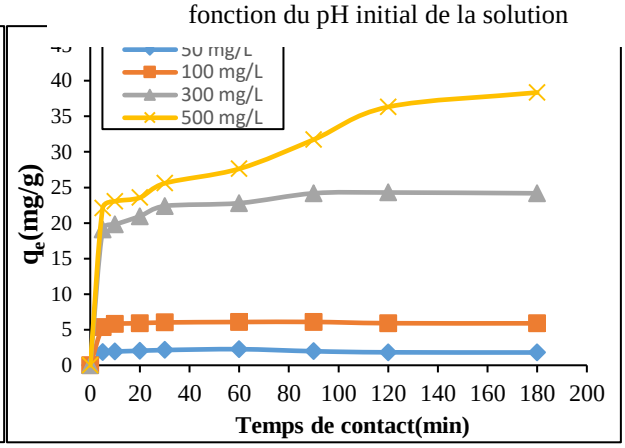


Figure 4 : Influence du temps de contact sur L'adsorption du Cu (II)

Figure 5 : Influence de la concentration initiale de la solution sur le taux d'élimination du Cu(II)

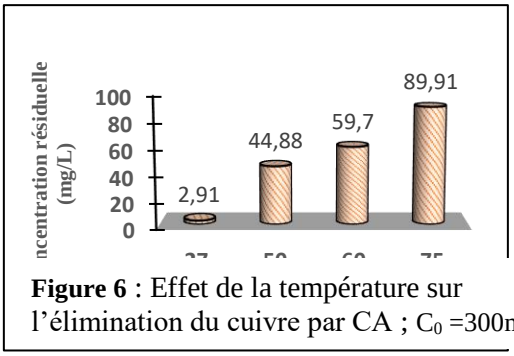


Figure 6 : Effet de la température sur l'élimination du cuivre par CA ; C_0 =300mg/L

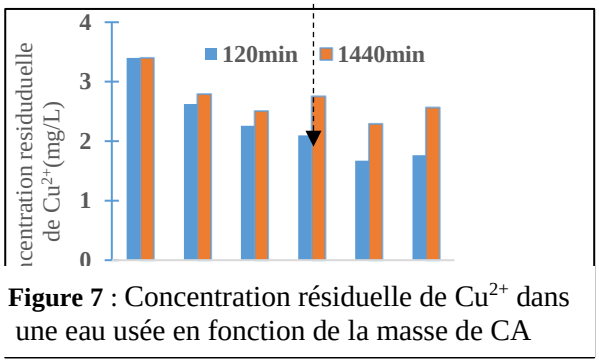


Figure 7 : Concentration résiduelle de Cu^{2+} dans une eau usée en fonction de la masse de CA

Les constantes cinétiques calculées de tous les modèles appliqués sont rapportées dans le **tableau 6**. En ce qui concerne les valeurs des coefficients de corrélation, il est clair que l'adsorption de Cu^{2+} sur CA était contrôlée par le modèle de pseudo-second ordre. De plus, les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées pour le modèle cinétique de pseudo-second ordre, sont beaucoup plus proches des données expérimentales. Ceci suggère que la chimisorption pourrait être la base pour limiter le taux d'élimination dans le processus d'adsorption **[16]**. Nos travaux corroborent ceux de Anirudhan *et al* **[17]** qui ont également trouvé que la cinétique de l'adsorption de Cu(II) sur le charbon activé provenant de différents matériaux est de second ordre. Aussi, la diffusion intraparticulaire gouverne la cinétique.

Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de Cu^{2+}

	Modèle cinétique pseudo –premier ordre				***Modèle cinétique pseudo –second ordre***		
C_0(mg/L)	$q_{e(exp)}$(mg/g)	$k_1(min^{-1})$	$q_{e(cal)}$(mg/g)	R^2	$k_2(g.mg^{-1}min^{-1})$	$q_{e(cal)}$(mg/g)	R^2
50	1,82	0,808	1,11	0,7888	0,210016	2,3	0,9992
100	5,91	0,0888	1,53	0,8573	0,244651	5,99	0,9995
300	24,28	0,0376	8,84	0,669	0,014140	24,69	0,9993
500	36,32	0,0252	15,29	0,6517	0,002814	36,63	0,9780

	Modèle de diffusion intraparticulaire			***Modèle d'Elovich***		
C_0(mg/L)	k_{id} $(g.mg^{-1}.min^{-1/2})$	C (mg/g)	R^2	α $(mg.g^{-1}.min^{-1})$	β $(g.mg^{-1})$	R^2
50	0,0784	1,6913	0,9786	6,28409	3,6023	0,4760
100	0,1151	5,307	0,7133	9,293E+16	7,5930	0,4811
300	0,7161	17,692	0,9159	40714,650	0,6187	0,9643
500	1,0184	19,64	0,9692	61,70788	0,2174	0,8566

3.4 Elimination du cuivre dans un effluent industriel

Les tests visent à éliminer une quantité maximale des cations Cu^{2+} dans une eau usée réelle en faisant varier la masse du charbon et le temps de contact. Les résultats sont présentés dans la **figure 7.** La valeur maximale du taux d'élimination des cations métalliques dans l'effluent industriel (50,80%) est moyennement significative pour juger de l'efficacité de notre charbon au regard du taux d'abattement atteignant l'ordre de 99% dans le cas des solutions synthétiques. Ces résultats pourraient se justifier par une éventuelle compétition entre plusieurs polluants contenus dans l'eau usée. En outre, l'écart du taux d'élimination constaté entre un temps de contact de 120 min et celui de 1440 min pourrait s'expliquer par une désorption lorsque le temps de contact augmente.

4. Conclusion

De ce travail, nous pouvons retenir que l'activation chimique du charbon issu du bois *d'Acacia auriculeaformis* avec H_3PO_4 est très efficace ; Les résultats de la caractérisation ont monté que le charbon actif élaboré, est doté d'une bonne porosité avec des surfaces fonctionnalisées ; Les essais d'adsorptions du cuivre (II) ont donné un taux d'abattement allant jusqu'à 99,03% en solution synthétique contre 50,48 % en solution réelle. Ces résultats ont été obtenus pour un temps d'équilibre de 120 min, avec des solutions métalliques de pH = 6. Le processus d'adsorption qui est exothermique, suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Le charbon d'*Acacia auriculeaformis*, peut être retenu comme un nouvel adsorbant et un concurrent direct du charbon commercial, pour la purification des eaux polluées en cuivre.

5. Bibliographie

[1]. Khelifi O., Affoune A.M., Nacef M. Response Surface Modeling and Optimization of Ni(II) and Cu(II) Ions Competitive Adsorption Capacity by Sewage Sludge Activated Carbon. *Arab. J. Sci*. Eng., **2021**, 47, 5797–5809.
[2]. Yao K. N. K., Trazié J. G. B., Coulibaly K.J. L, et Ahou C. K. Évaluation des éléments traces métalliques (ETM) des sols autour de la mine de Gbéto go à Séguéla, au Nord-Ouest de la Côte d'Ivoire. *Revue internationale d'innovation et d'études appliquées*, **2020**, 31, 176-188.
[3]. Yaya C., Soro D. B., Ehouman A. G. S., Aboua K. N., Kouadio D. L., Diarra M., Meite L., Traore K. S., And Dembele A. Risques alimentaires liés à la présence des éléments traces métalliques dans les viandes cuites et les peaux décapées avec des combustibles résineux ou en caoutchouc. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, **2020**, 29, 400-409.
[4]. Karl H. S., Josef L., Nathan B., Don W. C. The biogenic methanobactin is an effective chelator for copper in a rat model for Wilson disease. *Journal of Trace elements in medicine and Biology*, **2011**, 25, 35-41.
[5]. Philip K., Jacob R., Gopala K.J. Characterization of Cassava Root Husk Powder: Equilibrium, Kinetic and Modeling Studies as Bioadsorbent for Copper (II) and Lead (II). *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, **2021**, 11, 69-86
[6]. Bossombra, K.V., Tchirioua, E., Ekou, L. and Trong-On, D. Nitrogen Enrichment of Activated Carbon Made from Coconut Shell of Ivory Coast and Its Application in Cd^{2+} Ions Removal. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **2018**, 12, 38-44.
[7]. Kouakou, Y.U., Ello, A.S., Yapo, A.J., Gouli-Bi, I.M. and Trokourey, A. Study of Lead Adsorption on Activated Carbons. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **2014**, 8, 1254-1261.

[8]. Boldrini S., Bracke C., Daïnou K., Vermeulen C., Fétiveau J., Ngoy Shutcha M., Doucet J.-L. Guide technique : plantation agroforestière d'Acacia auriculiformis dans le Haut-Katanga. **2017**, Gembloux, Belgique : *Les Presses agronomiques de Gembloux*.
[9]. Kra D. O., Kouadio N. A, Atheba G. P., Coulibaly B., Allou N. B., Gbassi K. G., Trokourey A. Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculeaformis et mangium) ; *International Journal of Innovation and Scientific Research*, **2015**, 13, 542-553.
[10]. Ouattara KPH. (2014) Etude de l'adsorption de l'aspirine sur des charbons activés préparés à partir de coques d'arachide (Arachis hypogaea) et de soja vert (vigna radiata). *Thèse de doctorat*, Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, Côte d'Ivoire, 131p, **2014**.
[11]. Kumar D. B., Smaïl K. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, **2011**, 24,131-144.
[12]. Gueu S., Yao B., Adouby K., Ado G. Heavy metals removal in aqueous solution by activated carbons prepared from Coconut shell and seed shell of palm tree. Journal of Applied Sciences, **2006**, 13, 2789-2793.
[13]. Ousmaila S. M., Adamou Z., Ibrahim D. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, **2016**, 41, 59- 67.
[14]. Ayral Catherine. Elimination des polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 227 p, **2009**.
[15]. Deniz F., Saygideger S.D. Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, **2010**, 262, 161-165.
[16]. Allou, N.B., Saikia, J. and Goswamee, R.L. Use of Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides to Regulate Endocrine Disruptor Methylparaben in Excess as Adsorbent and as Control Releasing Agent in Normal Situations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6, 1189-1200.
[17]. Anirudhan T.S., Sreekumari S.S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, **2011**, 23, 1989–1998.

Etude physicochimique des phosphates naturels du Parc W (Niger)

Ousmane Mahamane Sani[1,2*], Abdou Gondah Ismaila[1], Mamane Souley Abdoul Aziz[2], Zanguina Adamou [1], Natatou Ibrahim[1]

[1]*Departement de chimie, Université Abdou Moumouni de Niamey, Faculté des Sciences et Technique, Laboratoire Matériaux-Eau-Environnement (LAMEE), Niamey, Niger.*
[2]*Departement de chimie, Université d'Agadez, Faculté des Sciences et Technique, Agadez, Niger.*
Auteur de correspondance : msaniousmane@gmail.com

Résumé

Ce travail est une contribution à la mise en valeur des phosphates naturels du parc de W (Niger). Pour ce faire il a été effectuée une étude physicochimique du minerai brut par différentes techniques d'analyses (densité, analyse chimique XRF, Diffraction aux rayons X, microscopie à balayage électronique…). Les résultats obtenus par l'analyse chimique indiquent une teneur importante en P_2O_5 (18,20%), une importante masse ferrale (%Fe_2O_3 + %Al_2O_3) de 30,12%, de la silice à 17.30%, une faible teneur en oxyde de calcium (9,50%) et des très faibles teneurs des métaux lourds comme le cuivre, l'arsenic et le plomb. La densité du minerai (2,73) est de même ordre de grandeur que celle d'une vivianite synthétique et est proche de celle de l'apatite naturelle. L'image SEM présente un aspect émoussé des grains traduisant l'effet d'altération. Les taches noires observées correspondent à la porosité intergranulaire de la roche. L'analyse quantitative et qualitative aux rayons X montrent que le phosphate naturel du parc de W contient majoritairement du quartz (48,71%), de l'apatite (28,91%), de la vivianite (17,25%) et de la turquoise en proportion mineure (5,11%).
Mots clés : phosphates, XRF, DRX, SEM, Niger

Physicochemical study of natural phosphates of Park W (Niger)

Abstract

This work is a contribution to the development of the natural phosphates of the park of W (Niger). To do this, a physicochemical study of the raw ore was carried out using different analytical techniques (density, XRF chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, etc.). The results obtained by the chemical analysis indicate a high content of P_2O_5 (18.20%), a large ferral mass (%Fe_2O_3 +%Al_2O_3) of 30.12%, silica at 17.30%, a low oxide content calcium (9.50%) and low levels of heavy metals such as copper, arsenic and lead. The density of the ore (2,73) is of the same order of magnitude as that of a synthetic vivianite and is close to that of natural apatite. The SEM image presents a blunt aspect of the grains reflecting the alteration effect. The black spots observed correspond to the intergranular porosity of the rock. Quantitative and qualitative X-ray analysis show that the natural phosphate of the park W contains mainly quartz (48.71%), apatite (28.91%), vivianite (17.25%) and turquoise in a minor proportion (5.11%).
Key words : phosphates, XRF, XRD, SEM, Niger

1. Introduction

Le phosphore est l'un des trois éléments chimiques majeurs utilisés pour la fertilisation des sols dont la principale source est les phosphates apatitiques. Mais la faible hydrosolubilité de ces derniers ne permet pas leur utilisation directe pour la fertilisation des sols. Le traitement chimique ou biologique du minerai permet d'obtenir des engrais phosphatés minéraux et/ou organo-minéraux contenant du phosphore disponible pour les plantes [1, 2, 3, 4]. Toutes fois, la caractérisation physicochimique de la roche phosphatée permet de fournir des données sur la composition de l'apatite, des minéraux de la gangue et les quantités relatives d'espèces minérales présentes [5, 6]. C'est dans ce contexte que ce travail a été entrepris dont l'objectif est la valorisation du phosphate naturel du parc de W (Niger). Il s'agit d'étudier les propriétés physicochimiques de la roche phosphatée par différentes techniques d'analyses (densité, XRF, SEM, DRX…). Ce qui permettra de suggérer des voies possibles d'enrichissement du minerai et de faire une évaluation préliminaire de l'adaptation des phosphates naturels aux différents procédés de production d'engrais et/ou de leur adéquation pour l'application directe.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériau phosphaté

Il s'agit des échantillons de phosphate prélevés au niveau de la Tapoa dans les anciens forages réalisés dans les années 80 par le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM). Les coordonnées GPS du site d'échantillonnage sont 2°20'33'' E et 12°26'0'' N. Après un traitement mécanique préalable (homogénéisation, broyage, tamisage) les échantillons ont été soumis à des essais de caractérisation physico-chimiques par différentes méthodes d'analyses quantitatives et qualitatives

2.2. Analyse granulométrique et densité du minerai

Une quantité d'échantillons du minerai tout venant subit un traitement mécanique dans un broyeur à boulets pendant 30 minutes. Un classement dimensionnel par voie sèche a été réalisé avec une série de tamis de maille en régression géométrique (> 400 ; 400-315 ; 315-200 ; 200-125 et < 125 µm). Le taux de P_2O_5 en fonction des tranches granulométriques a été déterminé par la méthode colorimétrique à travers la formation du complexe phosphomolybdate après minéralisation à l'acide nitrique et l'acide sulfurique selon le protocole de Dabin modifié [7]. Le spectrophotomètre d'absorption moléculaire utilisé est de marque jenway 300. Par ailleurs, la densité du minerai a été déterminée par la méthode du pycnomètre.

2.3. Analyse chimique par fluorescence X (XRF)

Afin de déterminer la composition chimique des échantillons bruts, une analyse chimique a été effectuée sur 5 g de poudre brut au moyen d'un spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie. Les filtres sélectionnés étaient "kapton" pour les oxydes majeurs et "Ag/Al-thin" pour les éléments traces et les terres rares. Le temps de mesure pour chaque échantillon était de 100 secondes.

2.4. Analyse minéralogiques par Diffraction de Rayons X (DRX) et microscopie à balayage électronique

Pour la diffraction aux rayons X, le diffractomètre utilisé est de type X'pert Pro MRD de la compagnie PANalytical de marque PHILIPS, équipé d'une anticathode de cuivre (radiation monochromatique CuKα $\lambda = 1{,}54056\ A°$) fonctionnant sous un voltage de 40 kV et un courant d'émission de 40 mA. La vitesse de balayage est de 0.02 °/s. Un microscope à balayage électronique (SEM) de marque 2SBU a été utilisé pour étudier la morphologie du minerai.

3. Résultats et discussions

3.1 Analyse granulométrique

3.1.1 Granulométrie par tamisage

Les pourcentages des refus partiels et des refus cumulés sont rassemblés dans le tableau I. Ces résultats montrent que le pourcentage poids est plus important dans la tranche inférieure à 125 µm (31,44%) suivi de la tranche comprise entre 200-125 µm (26,27%).

Tableau I : Granulométrie par tamisage de l'échantillon étudié

Diamètre (µm)	Poids tamis (g)	Poids tamis + minerai (g)	Poids minerai (g)	Refus partiel %	Refus cumulé %
> 400	466,3	548,6	82,3	15,13	15,13
400-315	453,5	501,5	48	8,82	23,95
315-200	437,5	537,3	99,8	18,34	42,29
200-125	418,4	561,3	142,9	26,27	68,56
< 125	410,2	581,2	171	31,44	100
Total			544		

3.1.2 Analyse de $\%P_2O_5$ par tranche granulométrique

Le tableau II présentent les résultats d'analyse du taux d'anhydride phosphorique ($\%P_2O_5$) en fonction des tranches granulométriques obtenus par la méthode colorimétrique. Ces résultats montrent que la meilleure teneur en P_2O_5 se trouve dans la tranche comprise entre 200 à 125 µm. Dans cette tranche, le minerai présente une teneur de l'ordre de 21,10% de P_2O_5 soit 46,09% de son équivalent en phosphate tricalcique ($Ca_3(PO_4)_2$), désigné par le sigle BPL.

Tableau II : Analyse de $\%P_2O_5$ par tranche granulométrique

Diamètre (µm)	$\%P_2O_5$
> 400	18,28%
400-315	18,40%
315-200	20,98%
200-125	21,10%
< 125	23,21%

3.2 Densité

La densité du minerai déterminée par la méthode au pycnomètre est de 2,73. Cette densité est de même ordre de grandeur que celle d'une vivianite synthétique (2.78) [8] et est proche de celle du phosphate apatitique de Tahoua qui est de 2,98 [9].

3.3 Analyse chimique par fluorescence X

Le tableau III donne les résultats de l'analyse par fluorescence X de l'échantillon brut. On constate que la teneur en P_2O_5 de 18.20% est moyenne et inférieure à celle d'une francolite (38,21%) qui est une apatite carbonatée généralement bien cristallisée [5]. La teneur en CaO (9.50%) est faible tandis que le taux de la silice SiO_2 (17.30%) est important. Le rapport CaO/P_2O_5 de 0,52 est inférieur à celui d'une fluoroapatite (1,31) [10]. Ce rapport montre l'existence du remplacement du Calcium par Al, Fe, Sr, Ti, Mg, Cu et de la substitution des groupements phosphates par des ions CO_3^{2-} et SiO_4^{4-} dans le réseau cristallin. La masse ferrale ($\%Fe_2O_3$ + $\%Al_2O_3$) de 30,12% très importante, laisse supposer que la valorisation du produit par lixiviation acide n'est pas le procédé le plus approprié. Les teneurs en oxydes de titane (TiO_2), de Magnesium (MgO) et de barym (BaO) sont très faibles. La faible teneur du minerai en métaux lourds comme l'arsenic, le chrome et le plomb est une garantie de la qualité du produit sur le plan environnemental et industriel pour l'utilisation du minerai broyé comme apport en phosphore aux sols agricoles.

Elements majeurs	**%**		**Elements traces**	**(ppm)**
SiO_2	17.30		V	200
CaO	9.50		Cr	0.4
MgO	0.84		Cu	561
K_2O	0.85		Zr	980
Na_2O	ND		Zn	97
TiO_2	1.43		Ce	ND
SO_3	ND		Pb	ND
P_2O_5	18.20		CO_3^{2-}	NA
MnO	ND		Sb	200
Fe_2O_3	3.22		Ga	ND
BaO	0.89		As	ND
SrO	4.01		Y	96
Al_2O_3	26.90		Ni	ND
LOI	16.60		F^-	<0.01

ND= NOT DETECTED, NA= NOT applicable

3.4 Analyse par diffraction au rayon X

Le diffractogramme de l'échantillon brut est représenté à la figure 1. L'identification qualitative des pics a permis de déceler la présence du quartz, de la vivianite, du turquoise et d'apatite. La composition minéralogique quantitative est donnée dans le tableau IV. On note la présence dominante du quartz (48,71%) suivie de l'apatite (28,91%) et de la vivianite (phosphate de Fer hydraté) à 17,25%. La turquoise (phosphate hydraté de cuivre et d'aluminium) est en proportion mineure (5,11%). Ces résultats sont en accord avec ceux de la Fluorescence X qui indique une composition chimique très variée d'une part, et d'autre part des teneurs élevées de SiO_2 (Quartz), de P_2O_5, de AL_2O_3 ainsi qu'une faible proportion de cuivre.

Tableau IV : Composition minéralogique quantitative de l'échantillon brut du phosphate

Minéraux	Turquoise, $CuAl_6(PO4)_4(OH)_8.4H_2O$	Vivianite $Fe_3(PO4)_2.8H_2O$	Quartz	Apatite
%	5,119814366	17,25594609	48,71260914	28,9116304

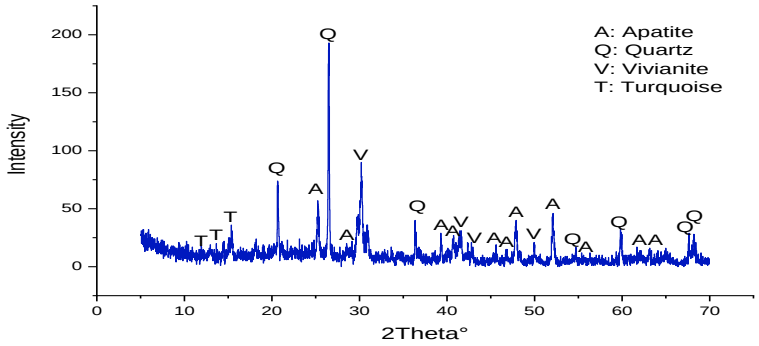


Figure 1 : Diffractogramme de l'échantillon brut du phosphate étudié

3.5 Microscopie à balayage électronique (SEM : Scanning Electron Microscope)

Les images SEM (figure 2) montrent une structure granulée des phosphates au microscope à balayage électronique (MEB). L'aspect émoussé des grains traduit l'effet d'altération qui a affecté cette roche. Les taches noires correspondent soit à la porosité intergranulaire de la roche, soit à des oxydes comme Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SrO, MgO en accord avec la composition chimique du minerai en oxydes métalliques.

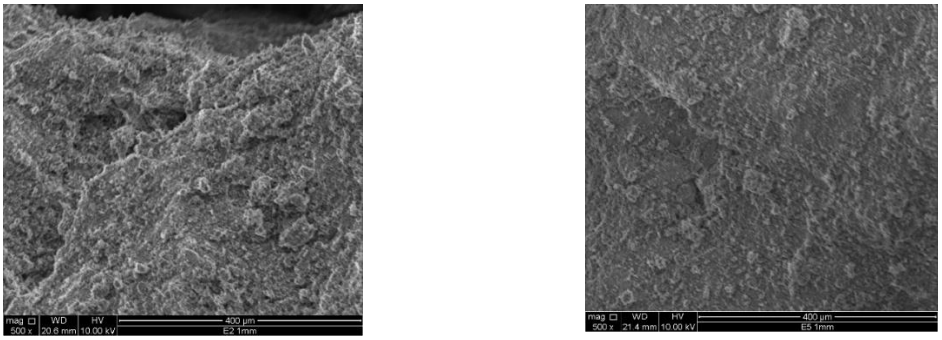


Figure 2 : SEM des échantillons de phosphates naturels du parc de W

4. Conclusion

Les différentes techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans cette étude ont permis de caractériser le phosphate naturel du parc de W. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les phases minérales ainsi que la composition chimique du phosphate étudié. L'analyse qualitative et quantitative par diffraction aux rayons X a permis d'établir que le phosphate étudié est constitué essentiellement du quartz, de l'apatite, de la vivianite et de la turquoise. L'analyse chimique confirme ces résultats en montrant une proportion dominante du quartz, d'anhydride phosphorique, une importante masse ferrale et des traces des métaux lourds. Au regard des résultats obtenus, un traitement par élimination de la silice et de la masse ferrale s'avère nécessaire afin d'utiliser le produit pour l'élaboration d'engrais manufacturés.

Références

1. McClellan GH, Van Kauwenbergh SJ. Caractérisation des phosphates naturels. In Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable. Bulletin FAO, Edition de F. Zapata et R. N. Roy. (2004) 13, 17 - 22. https://www.fao.org/3/y5053f/y5053f07.htm#bm07
2. Ousmane MS, Zanguina A, Tchegueni S, Laouali S, Dan Lamso N, Natatou I. Étude de la solubilisation des phosphates naturels de Tahoua (Niger) au cours de la biodégradation des résidus agroalimentaires. Afrique SCIENCE (2017) 13, 179-189. https://www.afriquescience.net/PDF/13/2/17.pdf
3. Ousmane MS, Dan Lamso N, Laouali S, Zanguina A, Natatou I. Effets des phosphocomposts sur la production du mil (Pennisetum glaucum [L] R.Br.) dans la Communauté Urbaine de Niamey (Niger). Annales de l'Université Abdou Moumouni, Tome XXI-A (2016) vol-2, 67-81.

4. Koriko M, Zanguina A, Tchangbedji G, Mohamed EM, Natatou I, Mohamed H, Mohamed S. Etude de la dissolution des phosphates de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par les acides humiques naturels. J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2010) 030, 41-47. https://www.researchgate.net/publication/273344548_Etude_de_la_dissolution_des_phosphates_de_Hahotoe-Kpogame_Togo_par_les_acides_humiques_naturels
5. Zapata F, Roy RN. Techniques d'amélioration de l'efficacité agronomique des phosphates naturels. In Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable. Bulletin FAO (2004) 13, 87-97. https://www.fao.org/3/y5053f/y5053f0d.htm#bm13
6. Boughzala K, Fattah N, Bouzouita K, Ben Hassine H. Etude minéralogique et chimique du phosphate naturel d'Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisie). Revue science des matériaux (2015) 06, 11-29. https://www.semanticscholar.org/paper/Etude-min%C3%A9ralogique-et-chimique-du-phosphate-d%E2%80%99Oum-Boughzala-Fattah/a0faaeae158721be962db93d143c03304a677920
7. Mathieu C, Piettain F. Analyse chimique des sols : méthodes choisies. Edition Lavoisier/Tec & Doc (2003) 387 pages. Paris. https://books.google.ne/books/about/Analyse_chimique_des_sols.html?id=cDmzAAAACAAJ&redir_esc=y
8. Fejdi P, Poullen JF, Gasperin M. Affinement de la structure de la vivianite $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$. Bulletin de Minéralogie 103 (1980) 135-138. https://www.persee.fr/doc/bulmi_0180-9210_1980_num_103_1_7386
9. **Zanguina. A** ; Contribution à la caractérisation physico-chimique et à la mise en valeur agronomique du phosphate naturel de Tahoua (Niger) : essais de fabrication de certains engrais minéraux et de phospho-compostage ; Thèse de doctorat, Université de Niamey, Niger ; (2011) ; 135 pages.
10. **Natatou. I, Zanguina. A, Ikhiri. K, Boos. A, Guille. J. Rastegar, F. Burgard, M** ; Caractérisation physico-chimique du phosphate naturel de Tahoua (Niger) ; Annales de Chimie-Sciences des Matariaux ; (2005) 30 : 67-76. DOI:10.3166/ACSM.30.65-76

Traitement d'une eau usée contenant du paracétamol sur une electrode non active par les méthodes électrochimique et sono-électrochimique

KOUADIO Kouakou Etienne[1*], Gnamba Corneille Quand-Même[1] ,KOFFI Konan Sylvestre[1], KIMOU Kouakou Jocelin[1], KONE Souleymane[1], KAMBIRE Ollo[2], BERTHE Mohamed[1] and OUATTARA Lassiné[1*]

[1]*Laboratoire de Constitution et reaction de la matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[2]*UFR Sciences et Technologies, Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire*
** Correspondance, e-mail : ouatlassine@yahoo.fr*

Résumé
La consommation intensive du paracétamol par l'homme [1-3] implique sa présence dans nos eaux environnantes. Cela pose un problème sanitaire car il se décompose en métabolites toxiques [4]. A cet effet, il est primordial de traiter ces eaux afin d'éviter le pire. Ainsi notre objectif est de les assainir électrochimiquement et sono-électrochimiquement par le biais d'une électrode de diamant dopé au bore (DDB) qui a montré son efficacité. La caractérisation électrochimique et sonoélectrochimique du DDB a montré qu'il présente un caractère quasi métallique et peut être utilisé comme capteur électrochimique. Il ressort de cette étude que la sonoélectrochimie donne une meilleure minéralisation que l'électrolyse et la sono seules. En effet, on atteint les taux d'oxydations de 18% ; 73% et 89% respectivement pour la sonochimie, l'électrochimie et la sonoélectrochimie après seulement 1,5 h de traitement. Par ailleurs, une étude quant aux rendements en courant indique qu'il y'a moins de perte de courant pour la sonoélectrochimie. Ces résultats laissent apparaitre que le couplage sonochimie et électrochimie (sonoélectrochimie) est un moyen avéré de traitement des eaux usées. Pour des taux d'élimination de 100% sous des densités de courant plus faibles, l'influence des ions inorganiques combinés aux méthodes susmentionnées sera l'objet d'étude.
Mots clés: paracétamol, diamant dopé au bore, électrochimie, sonochimie, sonoélectrochimie

Treatment of wastewater containing paracetamol on non-active electrode by electrochemical and sonoelectrochemical methods

Abstract
The intensive consumption of paracetamol by humans [1-3] implies its presence in our surrounding waters. This poses a health problem because it breaks down into toxic metabolites [4]. It's so essential to treat these waters in order to avoid the worst. Thus our objective is to clean them electrochemically and sono-electrochemically by means of a boron-doped diamond electrode (DDB) which has shown its effectiveness. The electrochemical and sonoelectrochemical characterization of DDB has shown that it has a quasi-metallic character and can be used as an electrochemical sensor. It appears from this study that sonoelectrochemistry gives a better mineralization than electrolysis and sono alone. Indeed, oxidation rates of 18%, 73% and 89% were reached for sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry respectively after only 1.5 h of treatment. Furthermore, a study of the current yields indicates that there is less current loss for sonoelectrochemistry. These results show that sonochemistry and electrochemistry (sonoelectrochemistry) is a proven method for wastewater treatment. For 100% removal rates under lower current densities, the influence of inorganic ions combined with the above methods will be investigated.
Keywords: paracetamol, boron doped diamond, electrochemistry, sonochemistry, sonoelectrochemistry

1-Introduction

Depuis des lustres, l'un des problèmes majeurs auxquels l'on est confronté à l'échelle mondiale est la pollution des eaux par les produits pharmaceutiques. Cette pollution émane de diverses origines. Parmi ces produits pharmaceutiques se trouve le paracétamol dont la présence dans le milieu aquatique est indubitable à cause de son accessibilité à toutes les classes sociales et de son intervention pour le soulagement et la guérison d'une multitude de maladies. Le paracétamol dans son état fondamental ne constitue pas de problème pour la santé de l'homme; mais une fois dans l'environnement, se décompose en des métabolites toxiques (benzoquinone, hydroquinone….). Il est donc primordial pour une question de survie de mettre en place des techniques de traitements en vue de dégrader les polluants. Les premières qui ont vu le jour sont les méthodes dites conventionnelles. Néanmoins, ces méthodes de traitements des eaux sont génératrices d'autres problématiques secondaires, telles que l'utilisation supplémentaire des réactifs chimiques, la génération de sous-produits ou la production de boues dont la gestion est difficile. Par ailleurs, ces techniques conventionnelles sont actuellement limitées car elles se révèlent peu efficaces face à certains types de pollutions (micropolluants émergents par exemple). Pire,

dans les pays en voie de développement comme la Côte d'Ivoire, ces méthodes de traitement sont presqu'inexistantes ou inadaptées au traitement des eaux usées. Pour résoudre ce problème, les procédés d'oxydation avancée (POAs), producteurs de radicaux hydroxyles HO• (puissant oxydant non sélectif E^o (H_2O/OH•) = 2,81 V/ENH) s'imposent comme une solution alternative, située avant ou après les traitements conventionnels selon les circonstances [5]. Ce sont des méthodes plus propres et très efficaces.

L'oxydation de polluants par application de l'électrochimie se fait par un processus de transfert électronique à l'interface de la solution électrolytique contenant le polluant et une électrode ayant des caractéristiques appropriées à l'objectif fixé. Par ailleurs, les espèces radicalaires issues entre autre de la décomposition électrochimique de l'eau, interviennent dans cette oxydation. Quant à l'oxydation des polluants par utilisation de la sonochimie, on opère par propagation des ondes acoustiques dans la solution à traiter. Des bulles de cavitations prennent ainsi naissance et par la suite croissent et implosent lorsqu'elles atteignent leur taille maximale. La température à l'intérieur de ces bulles est extrêmement élevée (température de plusieurs milliers de Kelvins et pression de quelques centaines de bars). Elles constituent le siège de nombreuses réactions chimiques qui conduisent à la formation des espèces radicalaires très réactives. Par conséquent, l'oxydation des polluants a lieu soit par attaques radicalaires (au cœur de la solution), soit par pyrolyse (intérieur de la bulle), soit les deux à la fois (interface bulle/solution).

L'objectif de ce travail est de traiter une eau usée contenant du PCM par les méthodes électrochimique et sono-électrochimique sur une électrode non active.

2- Matériel et méthodes

Le produit pharmaceutique utilisé pour cette étude est le PCM commercial 500 mg. Il a été synthétisé dans le laboratoire Bailly-Creat en France et acheté dans des pharmacies à Abidjan. La caractérisation électrochimique d'une part et la dégradation du PCM par application des méthodes électrochimique et sonoélectrochimique d'autres parts, ont été possibles en partie grâce aux produits chimiques consignés dans le **tableau 1**

Tableau 1: Produits chimiques utilisés

Produits	Formules brute	Masses molaires (g/mol)	Densités	Puretés	Fabricants
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	1,84	96%	PANREAC
Acide orthophosphorique	H_3PO_4	98	1,71	85%	EMSURE
Acide borique	H_3BO_3	61,83	_	99,50%	EMSURE
Sulfate ammonium de fer (III)	$NH_4Fe(SO_4)_2,12H_2O$	482,19	_	98%	MERCK
Hydroxyle de sodium	NaOH	40	_	98,00%	PANREAC
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	60,05	1,05	≥99,7%	EMPARTA

Un Autolab Potentiostat de ECHOCHEMIE (PGSTAT 20) commandé par un ordinateur (Logiciel GPES) servant à une acquisition informatique des données nous a permis de faire des mesures en voltammétries cyclique (CV) et à impulsion différentielle (DPV). Quant à l'électrolyse préparative, l'électrode utilisée comme anode est une électrode de diamant dopé au bore (DDB) et comme cathode une plaque de zirconium. Aussi, un générateur de tension de de type FABRIMEX 141 nous a permis de maintenir le courant constant durant l'électrolyse. Le montage réalisé pour l'électrolyse en mode discontinu.

Le traitement de notre eau usée synthétique par la sonochimie et la sonoélectrochmie a été possible grâce à un bac à US de fréquence 35 KHz. Il est constitué de trois transducteurs piézoélectriques producteurs d'ondes; qui en se propageant dans le système contribuent à la minéralisation du polluant.

Préparation de la solution tampon de Britton Robinson (B-R)

Le suivi de l'évolution de la concentration du PCM au cours des traitements a été possible grâce à la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV). Afin de maintenir les pH des échantillons prélevés dans une gamme très restreinte de potentiels, nous avons utilisé comme électrolyte, une solution tampon de Britton Robinson (B-R) de concentration 0,04M [**6**]. Ainsi, l'acide acétique, l'acide orthophosphorique et l'acide borique ont été utilisés avec les quantités respectives de 4,6 mL ; 5,4 mL et 4,9713g.

3- Résultats et discussion

3.1- Caractérisation électrochimique du DDB

Afin d'étudier le comportement électrochimique du DDB, nous avons fait varier la concentration du couple redox sulfate d'ammonium de fer (III) /sulfate de fer (II) dans une solution d'acide sulfurique 0,3 M. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1(a), montrant des courants de pics d'oxydation et de réduction qui augmente avec la concentration du couple redox considéré. Les pics anodiques et cathodiques correspondent respectivement à l'oxydation et à la réduction du couple redox. Les pics observés sont typiques pour Fe(III)/Fe(II) sur de bons conducteurs électroniques [**7**]. Par ailleurs la représentation de la concentration de Fe(III)/Fe(II) en fonction des courants de pics anodiques et cathodiques indiquée par la figure 1(b) donne des droites passant par l'origine. L'on en déduit que l'oxydation et la réduction des espèces redox seraient responsables de l'apparition de ces pics. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec de bons conducteurs métalliques. Ainsi, le caractère métallique du DDB est approuvé. La proportionnalité observée entre l'intensité de pic et la concentration atteste que le DDB peut être utilisé comme capteur électrochimique pour la détection et la quantification du PCM, et probablement d'autres produits organiques pharmaceutiques dans les solutés.

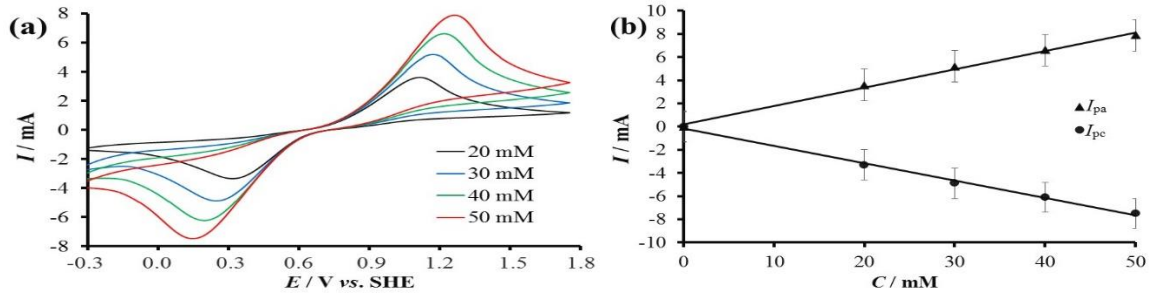


Figure 1: (a) Voltammétrie cyclique (50 mV s^{-1}) pour différentes concentrations du couple redox Fe(III)/Fe(II) dans 0,3 M de H_2SO_4 sur une électrode de DDB; (b) Evolution des courants de pics cathodique et anodique en fonction de la concentration du couple redox Fe(III)/Fe(II); T = 25 °C

3.2-Oxydations électrochimique et sono-électrochimique du PCM

Dans cette partie, nous avons optimisé l'oxydation du PCM en étudiant l'influence du couplage ultrasons et l'électrochimie sur la minéralisation du PCM sous une fréquence de 35 KHz. Pour cela, nous avons investigué d'une part, sur l'effet singulier des ultrasons et d'autre part celui de la combinaison US et électrolyse sur la dégradation du PCM et ce, sous une densité de courant de 70 mA/cm^2 dans une solution d'acide sulfurique (0,3M). La **figure 2** illustre les voltammogrammes à impulsions différentielles de l'évolution de la concentration en PCM au cours des électrolyses sono-chimique (a), électrochimique (b) et sono-électrochimique (c). Il ressort de ces voltammogrammes que le couplage sono-chimie (ultrasons) et électrolyse donne une minéralisation plus satisfaisante que l'électrolyse et la sono seules.

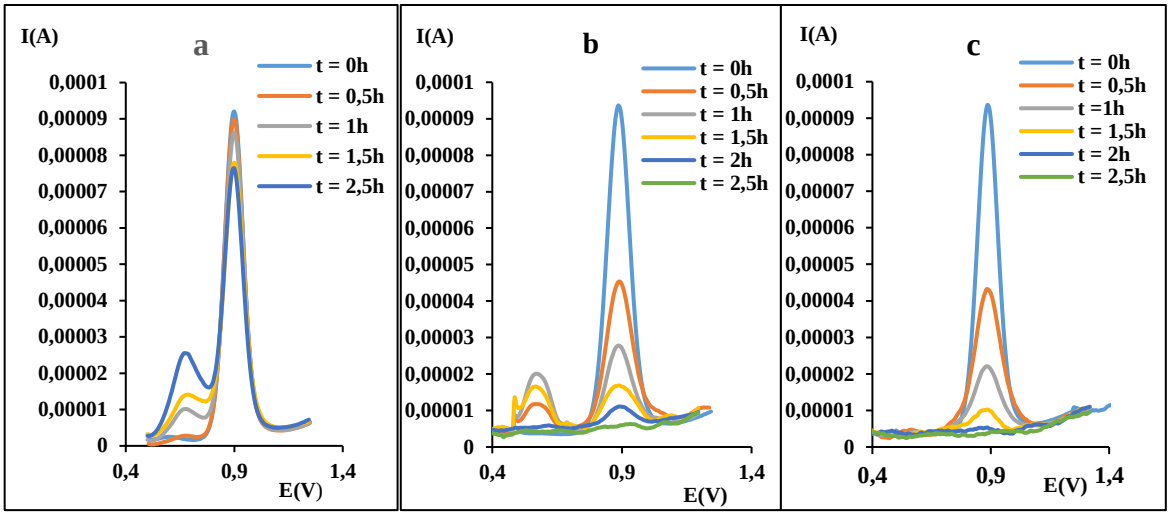


Figure 2 : Courbes DPV des oxydations sono-chimique (a), électrochimique (b) et sono-électrochimique (c) du PCM (10mM)) dans l'acide sulfurique (0,3M) ; j = 70mA/cm^2 ; ET= DDB ; ER= ENH ; CE= platine enroulé ; T = 28°C ; D = 2,7 mL/s

Par ailleurs, d'après la **figure 3** mettant en lumière l'évolution de la concentration en PCM pendant les traitements, on atteint les taux d'oxydations de 18% ; 73% et 89% respectivement pour la sonochimie, l'électrochimie et la sono-électrochimie après seulement 1,5 h. Cela est dû à la grande production de radicaux hydroxyles résultants des réactions à la surface de l'électrode et de l'implosion des bulles de cavitations. En effet, pendant l'oxydation sono-électrochimique, les US jouent un rôle prépondérant dans la minéralisation des polluants en ce sens qu'une partie des radicaux hydroxyles est formée par la décomposition de l'eau sous effet ultrasonore comme l'atteste les équations ci-dessous [**8**].

$H_2O \rightarrow BDD(HO^{\cdot}) + H^+ + e^-$ **(Eq 1)**

$H_2O +))) \rightarrow H^{\cdot} + HO^{\cdot}$ **(Eq 2)**

$H^{\cdot} + O_2 +))) \rightarrow HOO^{\cdot}$ **(Eq 3)**

$PCM + HO^{\cdot} +))) \rightarrow$ intermédiaires **(Eq 4)**

$PCM + HOO^{\cdot} \rightarrow$ intermédiaires **(Eq 5)**

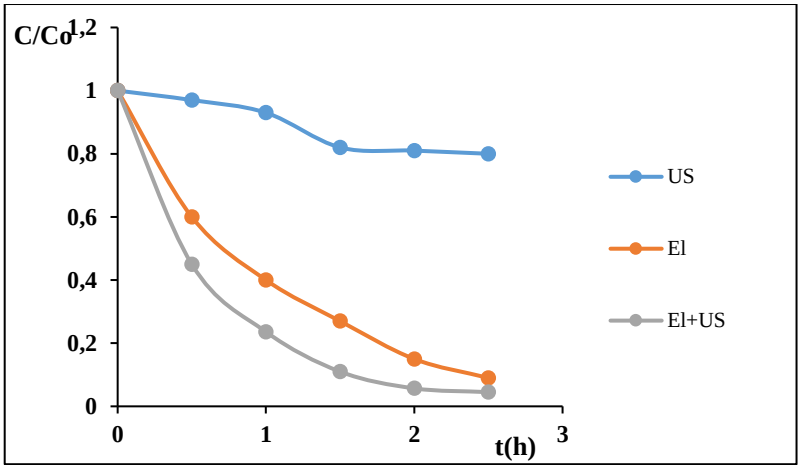


Figure 3 : (a) Etude comparative des oxydations sono-chimique, électrochimique et sono-électrochimique du PCM (10 mM) dans l'acide sulfurique (0,3 M) ; j = 70mA/cm^2 ; T = 28°C ; D = 2,7 mL/s. (b) Cinétiques de l'oxydation du PCM associées aux différents traitements

Au cours des traitements électrochimique et sonoélectrochimique, on assiste à une minéralisation complète du PCM comme l'atteste la **photo 1.** Cette photo met en exergue l'évolution de la coloration de la solution pendant le traitement sous 70 mA/cm^2. On remarque qu'avant ces traitements, la solution de PCM qui n'était pas colorée l'est au bout de 0,5h et devient plus intense à t = 1h après quoi, il y'a une décoloration progressive jusqu'à ce qu'au bout de 2,5h la solution ne soit plus colorée. Cette décoloration totale de la solution au bout de 2,5 h d'électrolyse peut indiquer qu'il y a une minéralisation

complète du paracétamol. En effet, l'apparition et la disparition de la couleur jaune pendant l'électrolyse signifieraient la production d'intermédiaires qui subissent une oxydation supplémentaire.

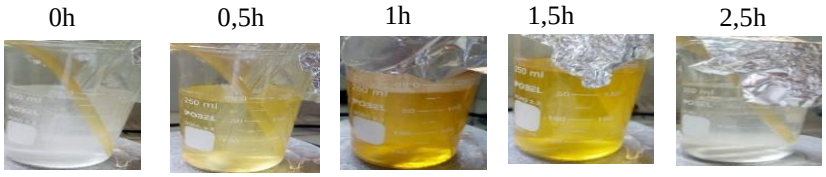


Photo 1 : Evolution de la coloration de la solution pendant le traitement sous 70 mA/cm^2.

3.3-Rendement en courant et évolution de la température

Une étude comparative quant aux rendements en courant spécifiques aux traitements électrochimique et sono-électrochimique indique qu'il y'a moins de perte de courant en présence d'ultrasons comme l'atteste la **figure 4.**

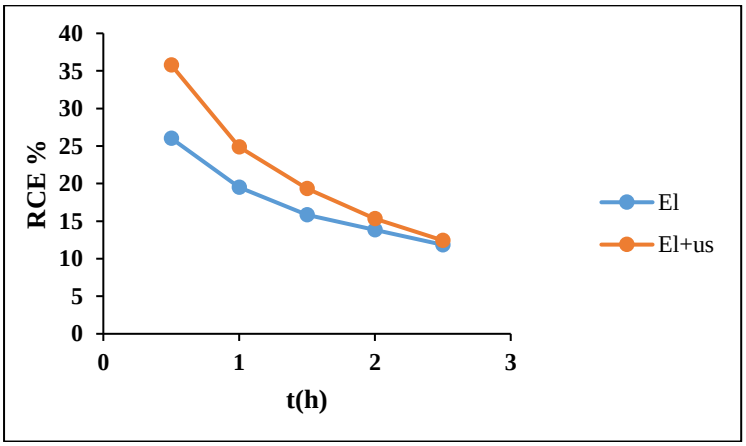


Figure 4: Effet de la sonochimie sur l'évolution du rendement en courant en fonction du temps de traitement pour une solution contenant 10 mM de PCM ; Anode : DDB (63 cm²) et cathode : Zr ; i = 70 mA cm² ; V =250 mL.

En outre, l'évolution de la température de la solution au cours des traitements sonochimique et sonoélectrochimique sous une fréquence de 35 KHz a été l'objet d'étude comme l'atteste la **figure 5**. Cette figure laisse apparaitre une variation de la température de 301 K (28°C) à 343 K (70°C) ; soit une augmentation de la température durant l'oxydation. Cela serait dû à l'implosion des bulles de cavitation pendant le traitement qui déclenche une augmentation de la température en leurs voisinages.

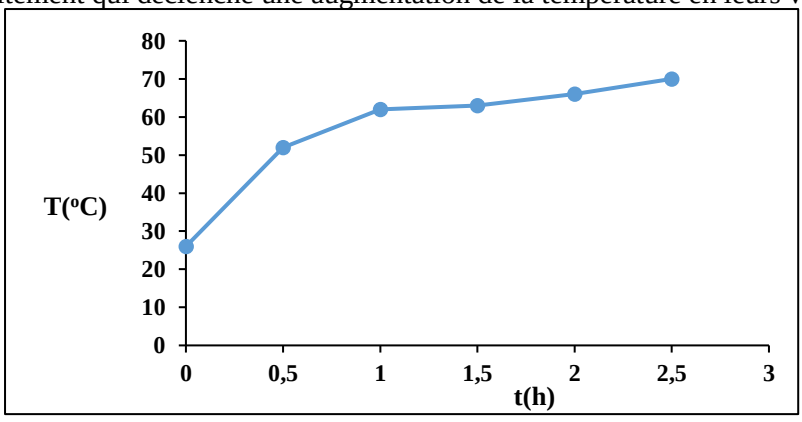


Figure 5: Evolution de la température de la solution au cours de la sono-électrochimie, N = 35 KHz ; j = 70 mA/cm^2 ; D = 2,7 mL/s

4- Conclusion

Il ressort de cette étude que le DDB présente un caractère quasi métallique et peut être utilisé comme capteur électrochimique. Les résultats découlant des traitements électrochimique et sonoélectrochimique font état de ce qu'on assiste à une dégradation efficiente du PCM dans la mesure

où les taux d'abattements 73% et 89% sont atteints après seulement 1,5h de traitement. Aussi, les pertes en courant sont moindres pour la sonoélectrochimie comparativement à l'électrochimie.

5- Références bibliographiques

[1] Koffi, K.M. et Ouattara, L. Revue Ivorienne des Sciences et Technologie (2019) 34 **;** 44-66.
[2] Ferreira, T.R. et Lopes, L.C. Jornal de Pediatria (Rio J.) (2016) 92(1) ; 81-87.
[3] Skoglund, L.A. ; Vigen, E.C. et Coulthard, P. British Dental Journal (2020) 228(7); 487-487.
[4] Sadia, S.P. ; Berté, M.; Loba, E.M.H. ; Appia, F.T.A.; Gnamba, C.Q.-M. ; Sanogo I. et Ouattara L. Journal of Water Resource and Protectijhbon 8 (2016) 1251-1265.
[5] Pera-Titus, M ; Garcıa-Molina, V ; Banos, M.A. ; Giménez, J. et Esplugas, S. Appl Catal B, Environ (2004) 47 ; 219–256.
[6] Britton, H.T.S. et Robinson, R.A. Journal of the Chemical Society (1931) ; 1456-1462.

[7] Macía, L.F.; Pintelon, R. et Hubin, A. Journal of Electroanalytical Chemistry (2014) 720 ; 147-155.

[8] Makino, K., Mossoba, M.M. et Riesz, P. Journal of the American Chemical Society (1982) 104; 3537–3539.

Détermination des paramètres optimaux de conception d'une colonne de strippage de toluène par algorithme génétique – cas d'étude de la SIR

Kouacou Koimbla Francine Josée[1], Ouattara Adama[1]*, Kouassi Konan Edmond[2], Konan Affoué Tindo Sylvie Epouse Loukou[2], Laure Emma Oura Épouse Atsé[1], Yao Kouassi Benjamin[1]

1 Laboratoire des procédés industriels, de synthèse, de l'environnement et des énergies nouvelles. Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), B.P. 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ;
2 Laboratoire de thermodynamique et de physico-chimie du milieu (LTPCM), UFR-SFA Université Nangui-Abrogoua, 02 B.P. 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire ;
**Email : ouattara.adama@inphb.ci*

Résumé : L'optimisation des procédés de strippage des eaux usées nécessite la simulation des corrélations pour une analyse préliminaire du comportement du système tout en évitant les manipulations à échelle réduite, complexes, coûteuses et de longue durée [1]. L'utilisation de l'algorithme génétique NGSAIIb a pour objectif de résoudre les problèmes d'optimisation basée sur les critères environnementaux et technico-économiques de la colonne de strippage. La procédure numérique reliant MATLAB à la bibliothèque Multigen intégrée dans Microsoft Excel a été tout d'abord validée avec le strippage du Trichloroéthylène (TCE) [2]. L'optimisation du strippage du TCE associé à la méthode d'aide à la décision Topsis a permis de comparer quatre garnitures. Suite à la détermination des solutions optimales adaptées, la garniture structurée Sulzer BX a été sélectionnée grâce à deux critères de décision notamment le taux d'élimination du TCE et le rapport du débit liquide sur le débit gazeux [3]. L'application de cette procédure sur le procédé de strippage du toluène à la SIR a permis d'accroître le taux d'élimination du toluène de 21 % à 99 % avec la garniture Rashing ring. Cela a favorisé une baisse de 33 % de l'impact de formation d'oxydant photochimique. Il est recommandé d'étendre cette méthodologie aux autres polluants.
Mots clés : eaux usées, dessalage, strippage, optimisation

Determination of the optimal design parameters of a toluene stripping column by genetic algorithm - SIR case study

Abstract: The optimization of stripping processes of wastewater requires simulation of correlations for a preliminary analysis of system behavior while avoiding complex, costly, and time-consuming manipulations on a reduced scale [1]. This study gives a suitable strategy while selecting stripping column packings in order to reduce pollutant from wastewater. The genetic algorithm NGSAIIb allowed for solving the optimization problems based on environmental and technical-economic criteria. The numerical procedure was first validated with the stripping of Trichloroethylene (TCE) [2]. The numerical procedure linked MATLAB to the Multigen library integrated in Microsoft Excel. Optimization of the TCE stripping associated with the Topsis decision support method allowed to compare four packings. After the implementation of the strategy on all the packings, the Sulzer BX structured packing was selected as the best one. This section was based on two decision criteria that are, TCE removal rate and ratio of the liquid flow to the gas flow [3]. The application of this procedure on the toluene stripping process at SIR resulted in reduction of toluene from 21% to 99% with the Rashing ring packing. This resulted in a 33% decrease in photochemical oxidant formation impact. It is recommended that this methodology be extended to other pollutants.
Keywords: wastewater, desalting, stripping, optimisation

1. Introduction

Cette présente les résultats de l'optimisation de la colonne de strippage de la SIR. Ce cas d'étude est axé sur la réduction du toluène des eaux usées provenant du dessalage par vaporisation de la vapeur d'eau. Dans le chapitre précédent, une méthodologie d'optimisation appliquée au TCE a permis de réduire 99,99 % du polluant volatile des eaux usées avec la garniture structurée Sulzer BX. Cette méthodologie validée a été appliquée au cas d'étude de la SIR pour la réduction du toluène des eaux usées. L'objectif principal est de réduire l'émission de composés organiques volatiles sources critiques de l'impact intermédiaire de formation d'oxydant photochimique et à long terme de dommages sur l'écosystème et la santé humaine.

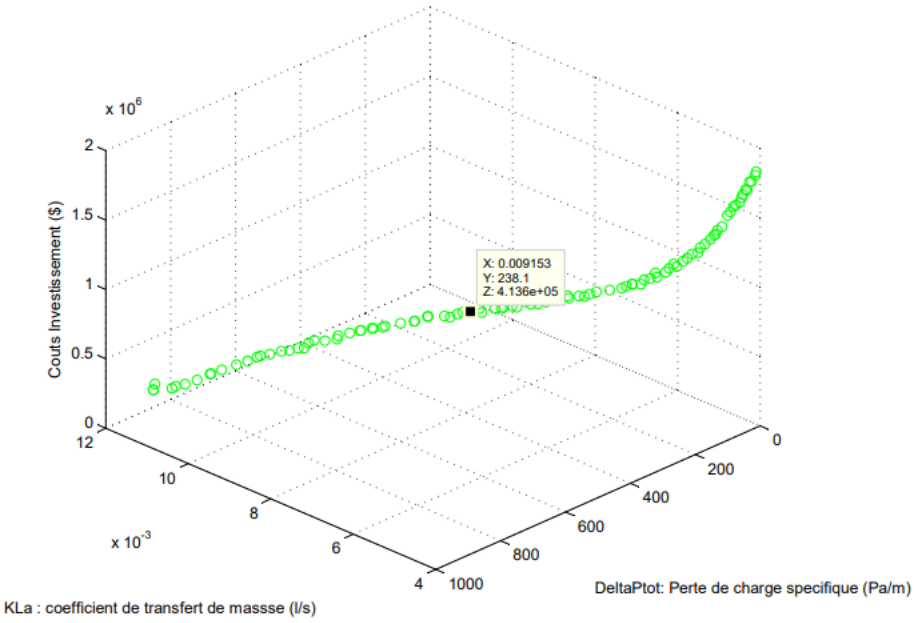
2. Matériels et méthodes

Les paramètres d'optimisation multicritère des garnitures de strippage du trichloroéthylène ont été appliqués à l'optimisation des garnitures de strippage du toluène. Ce sont les fonctions objectifs, les contraintes liées au rapport liquide/ vapeur et le paramétrage de Multigen. Les résultats de l'optimisation ont été traité à l'aide de TOPSIS. Pour obtenir des solutions orientées vers le volet environnemental, la

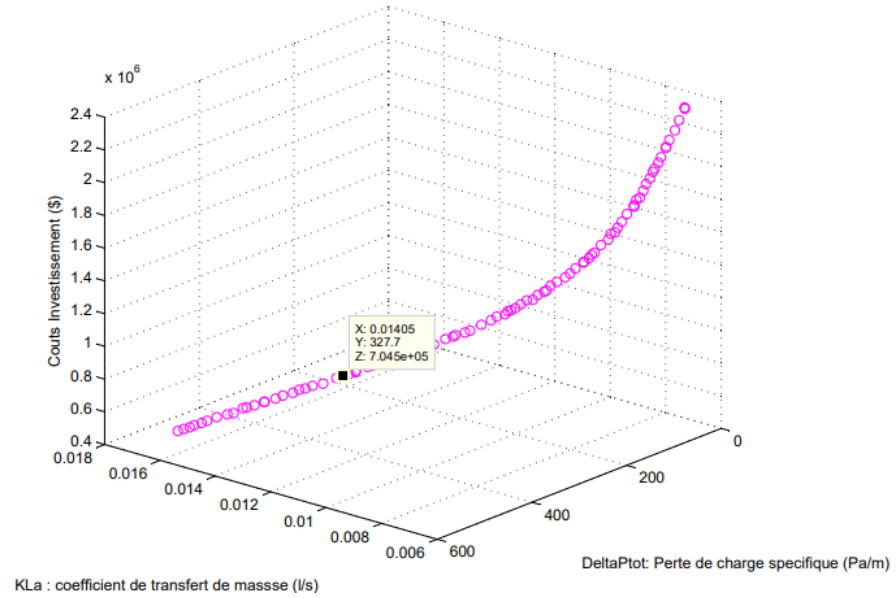
méthode d'aide à la décision TOPSIS a permis de pondérer les solutions des fronts de Pareto sur la base de 0,5 pour le coefficient volumétrique de transfert de masse en phase liquide, 0,25 pour la perte de charge total et 0,25 pour les coûts d'investissement. L'augmentation du débit liquide se traduit par un accroissement des limites du rapport liquide/ vapeur. Ce paramètre est influant pour l'optimisation car c'est une des contraintes. Sur la base des travaux sur le strippage du trichloroéthylène [2], les limites du rapport liquide/ vapeur sont fixées de 20 à 50. Cette étude les considère comme les limites standards. L'accroissement de l'intervalle de variation du rapport liquide/ vapeur s'est effectué sur la base des bornes inférieures et supérieures des débits liquide et gazeux. Les limites élargies du rapport liquide/ vapeur sont comprises entre 10 et 300. L'optimisation multicritère réalisée avec les limites standard est considérée comme l'option 1 et celle réalisée avec les limites élargies est l'option 2.

3. Résultats et discussion

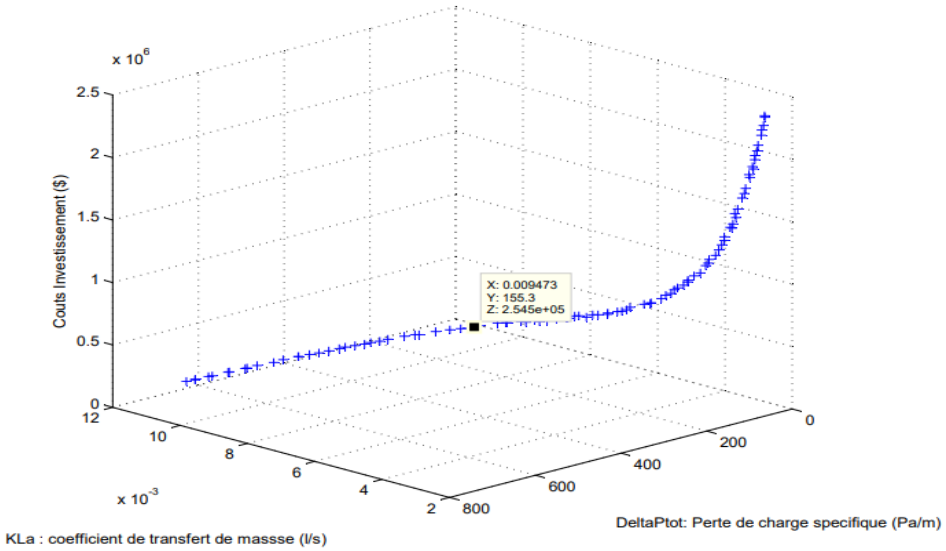
L'optimisation multicritère par algorithmes génétiques type NSGA IIb , avec l'option 1, a permis d'obtenir les fronts de Pareto des différentes garnitures (Figures 1 a, b, c, d).



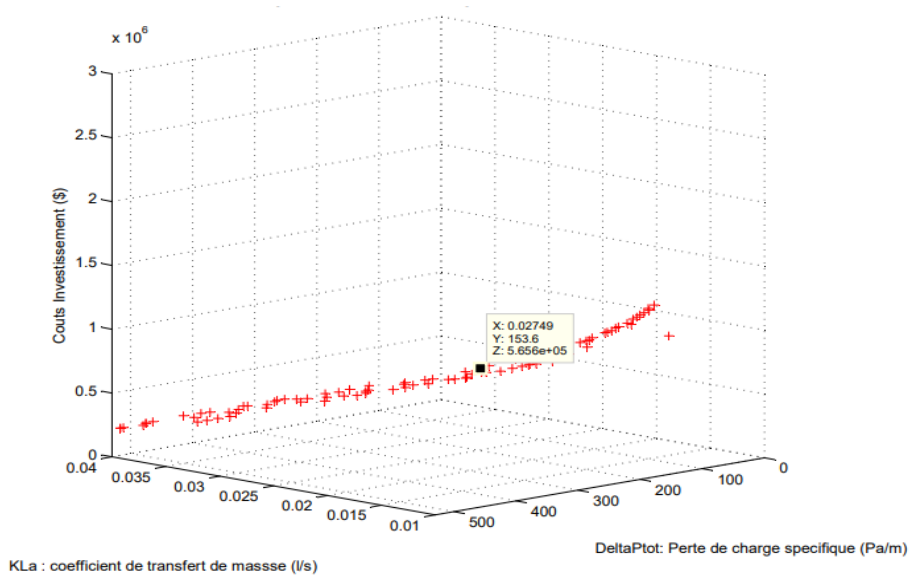
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 149: Fronts de Pareto des garnitures Pall ring (a), Rashig ring (b), Mellapak (c) et Sulzer BX (d)-vue tridimensionnelle

Les valeurs des critères révèlent la performance de la garniture Sulzer BX qui maximise plus le transfert de masse que les autres garnitures. Les pertes de charge générées en utilisant les garnitures Sulzer BX et Rashig ring sont pratiquement semblables et sont en-dessous des pertes de charges produites par les garnitures Mellapak Y250 et Pall ring. Cependant les coûts les moins élevés sont au niveau de la garniture Mellapak Y250.

Les fronts de Pareto des quatre garnitures présentent les mêmes particularités. Lorsque K_La et ΔP_{tot} évoluent, les coûts d'investissement diminuent.

L'optimisation multicritère par algorithmes génétiques type NSGA IIb a permis d'obtenir des fronts de Pareto des différentes garnitures avec l'option 2. Les fronts de Pareto des optimisations multicritères des deux options sont sensiblement identiques. La garniture Sulzer BX maximise plus le transfert de masse avec 0,032 1/s contre 0,0111 1/s pour la garniture Mellapak Y250, 0,0115 1/s pour la garniture Pall ring et 0,017 1/s pour la garniture Rashig ring. Les pertes de charge totale maximum de la garniture Sulzer BX sont les moins élevées (423,128 Pa/m). Les garnitures Rashig ring, Mellapak Y250 et Pall ring ont respectivement des pertes de charge totale de 594,735 Pa/m, 782,920 Pa/m et 921,997 Pa/m.

Par ailleurs, les coûts d'investissement des garnitures Mellapak Y250 et Pall ring sont les moins élevés (875.535,772 $ et 835.022,749 $). Les garnitures Rashig ring, Sulzer BX ont respectivement les coûts d'investissement maximum de 2.345.865,461 $ et 3.440.193 $.

1.3 Comparaison des solutions optimales

A l'aide de TOPSIS, les solutions idéales des fronts de Pareto ont été déterminées. Le tableau 1 présente les scénarios idéaux des garnitures avec les deux options. Les garnitures sont comparées selon les trois critères d'optimisation retenus pour l'étude.

Tableau 137: Résultats TOPSIS

Garnitures	Limites L/G	Scénarios	COÛT ($)	ΔP_{tot} (Pa/m)	(Xin-Xout)/Xin (%)	L/G
Pall ring	Option 1	13	390 892	**281,976**	**79,192**	**48,840**
	Option 2	66	**325 961**	308,627	71,955	71,627
Mellapak Y250	Option 1	84	**254 471**	155,273	**70,538**	**40,505**
	Option 2	54	624 097	**136,301**	69,953	43,274
Rashig ring	Option 1	63	**704 486**	327,734	**99,152**	**49,904**
	Option 2	10	624 097	**235,642**	95,944	126,329
Sulzer BX	Option 1	79	**565 622**	153,595	**99,998**	**39,099**
	Option 2	96	585 410	**142,432**	99,994	57,156

Au niveau du financement, les coûts d'investissement des garnitures Mellapak Y250, Rashig ring et Sulzer BX sont les moins élevés avec l'option 1. Cependant leurs pertes de charge totale sont moins élevées avec l'option 2. La garniture Pall ring présente des résultats totalement opposés à ceux des trois autres garnitures sur les volets financier et technico-opérationnel. En effet les coûts d'investissement sont les moins élevés avec l'option 2 et les pertes de charge totale sont les moins élevés avec l'option 1. Sur le plan environnemental, le taux de réduction de toluène de l'option 1 est le plus élevé pour les garnitures Mellapak Y250, Rashig ring, Sulzer BX et Pall ring. Les taux de réduction de toluène des garnitures Pall ring, Mellapak Y250, Rashig ring et Sulzer BX sont respectivement de 79,192 % ; 70,538 % ; 99,152 % et 99,998 % avec l'option 1 et 71,955 % ; 69,953 % ; 95,944 % ; et 99,994% avec l'option 2. L'option 1 offre à l'ensemble des garnitures un meilleur taux de réduction de toluène. Les résultats obtenus relèvent donc l'importance du rapport liquide/ vapeur pour un strippage efficace [4]. En conséquence, un strippage de toluène nécessite un rapport liquide/vapeur strictement inférieur à 50 afin d'assurer un contact suffisant entre la rétention liquide dynamique et la vapeur. Une augmentation du débit du liquide engendre un accroissement du rapport liquide/ vapeur et par ricochet diminue le taux de réduction du toluène.

Suite à la comparaison des scénarios optimales des quatre garnitures avec l'option 1, la garniture Sulzer BX est la plus adéquate avec un rapport des débits de 39. Quant au niveau financier, la garniture Mellapak Y250 a le cout d'investissement le plus faible mais fournit un taux de réduction de 70,538 %. A ce niveau la problématique de l'encrassement des garnitures doit être considérée. Les eaux usées sortants du dessaleur sont des eaux filtrées. Cependant ces eaux peuvent encore contenir des particules grossières. Les garnitures aléatoires facilitent la réalisation des opérations de maintenance [5]. Vu les résultats plus ou moins moyen de la garniture Rashig ring, celle-ci pourrait arbitrairement être sélectionnée.

Les échantillons des eaux usées à l'entrée et à la sortie de la colonne de strippage sont analysés une fois par semaine. Après traitement des données, une synthèse des taux de réduction du toluène est présentée sur le tableau 2.

L'optimisation de la colonne de strippage a permis de relever le rendement de transfert des particules de toluène de 21 % en moyenne à 99 % en appliquant le scénario 79 de la garniture Sulzer BX (Tableau 1). Cette augmentation du rendement de transfert du toluène favorisera la réduction de l'impact de formation d'oxydant photochimique causé par les COV.

L'optimisation multicritère réalisée est basée sur le toluène, ce qui ne permet pas d'évaluer le taux de réduction des autres composés organiques volatiles tels que le benzène, le xylène et bien d'autres. Le système soumis à l'évaluation d'impact comprend le procédé de dessalage, du strippage, le traitement

des eaux et les procédés associés. Les méthodes d'évaluation considérées pour le calcul du score de l'impact sont CML 2001 et TRACI 2.1 car celles-ci ont révélé comme source d'impact le traitement des eaux usées. Le logiciel est GaBi. Selon le tableau 3, l'impact de formation d'oxydant photochimique est réduit de 33 % dans le système suite à la réduction de 99% de toluène dans les eaux usées.

Tableau 38 : Taux de réduction des substances légères

Analyse de prélèvement	Taux de réduction du Toluène
1	25%
2	30%
3	12%
4	18%

Tableau 3 : Taux de comparaison de l'impact de formation photochimique avant et après optimisation

	Avant Optimisation		Après Optimisation		Taux	
Sources d'impact	**CML2001 [kg Ethylène eq.]**	**TRACI 2.1 [kg O3 eq.]**	**CML2001 [kg Ethylène eq.]**	**TRACI 2.1 [kg O3 eq.]**	**Taux CML 2001**	**Taux TRACI 2.1**
Electricité	1,8	208,71	1,8	208,71	0%	0%
Traitement des eaux	268323,851	3650558,4	179777,115	2445876,62	**33%**	**33%**
Autres	0,070	0,008	0,070	0,008	0%	0%
Total	268325,721	3650767,12	179778,985	2446085,34	**33%**	**33%**

Une optimisation multicritère intégrant tous les composés organiques volatiles favorisera la réduction conséquente de l'impact de formation d'oxydant photochimique et réduira les dommages sur l'environnement et la santé humaine.

Conclusion

La méthodologie d'optimisation validée avec le TCE a été appliquée au procédé de strippage de la SIR pour réduire les émissions de toluène des eaux usées. Les résultats de l'optimisation multicritère ont permis de sélectionner la garniture Sulzer BX d'une hauteur de 5,28 m et d'un diamètre de 1,7 m. En utilisant la garniture optimale lors du procédé de strippage, le taux de réduction s'accroît de 21 % à 99 %. Aussi, la comparaison des solutions optimales a montré l'importance d'appliquer un rapport liquide/ vapeur en dessous de 50 lors du strippage de toluène. Au-delà de ces résultats, la réduction du toluène a été considérée dans le calcul du score de l'impact environnemental intermédiaire de formation d'oxydant photochimique. Dans cette troisième partie, les résultats ont montré une baisse de 33 % de cet impact grâce à l'optimisation multicritère du procédé de strippage des eaux usées.

Références bibliographiques

[1] Parhi, S.S., Rangaiah, G.P., Jana, A.K., 2019. Optimizing reboiler duty and reflux ratio profiles of vapor recompressed batch distillation. Separation and Purification Technology 213, 553–570.

[2] Castillo, J.O.-D., Guerrero-Medina, G., Lopez-Toledo, J., Rocha, J., 2000. Design of steam-stripping columns for removal of volatile organic compounds from water using random and structured packings. Industrial & engineering chemistry research 39, 731–739.

[3] Ouattara Adama, Kouacou Koimbla Francine Josée et Yao Kouassi Benjamin., 2022.American Journal of Chemical Engineering, 10 (6): 121-130

[4] Nirmalakhandan, N., Speece, R. E., Peace, J. L., & Jang, W., 1993. Operation of counter-current air-stripping towers at higher loading rates. Water Research, 27(5), 807-813.

[5] J. G. Stichlmair, H. Klein, and S. Rehfeldt, 2021. Distillation : principles and practice. John Wiley & Sons.

Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux de la rivière Méné

AKILINON Gansso Valentin[1], YAPI Dopé Armel-Cyrille[2], SORO Gneneyougo Emile[3], YAPO Ossey Bernard[3,4] GOULA Bi Tié Albert[3]

[1] *Université Alassane Ouattara, Bouaké, Côte d'Ivoire ;*
[2] *Université Jean Lorougnon Guédé, Daloa, Côte d'Ivoire ;*
[3] *Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire ;*
[4]*Laboratoire Central de l'Environnement du Centre Ivoirien Antipollution, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[*]**Auteur correspondant :** akilinon@gmail.com

Résumé : L'étude concerne l'analyse des paramètres physico-chimiques (Température, pH, conductivité, turbidité, chlorures, nitrates, nitrites, orthophosphates, DCO, DBO_5, fer, manganèse et aluminium) des eaux de la rivière Méné, afin d'en évaluer sa qualité physico-chimique. Ainsi, des prélèvements d'eau ont été effectués au niveau de quatre sites de septembre à décembre 2011. L'analyse des échantillons d'eau a permis de comparer les résultats aux normes internationales pour l'eau potable. Les résultats obtenus montrent une variabilité des descripteurs physiques de la qualité du cours d'eaux (pH, Température, turbidité, conductivité) dépendant des activités anthropiques, de la pluviométrie et du climat. Les chlorures, nitrates et orthophosphates sont dans les limites des normes internationales, les nitrites étant indécelables. La DCO présente une variation importante liée aux activités anthropiques, la DBO_5 est faible. Quant aux éléments trace métalliques, leurs teneurs allant de 1,1 à 9,3 mg/L pour le fer, de 0,03 à 0,26 mg/L pour le manganèse et de 0,24 à 0,97 mg/L pour l'aluminium, sont au-delà des normes internationales. Les eaux de la rivière Méné sont donc impropres à la consommation humaine. Elles gardent néanmoins, leur caractère naturel et peuvent convenir à de nombreux usages comme l'irrigation des cultures.
Mots clés : Qualité physico-chimique, rivière Méné.

Evaluation of the physico-chemical quality of the waters of the Méné River

Abstract: The study concerns the analysis of the physico-chemical parameters (temperature, pH, conductivity, turbidity, chlorides, nitrates, nitrites, orthophosphates, COD, BOD5, iron, manganese and aluminium) of the waters of the Méné river, in order to assess the physico-chemical quality of this river. Thus, water samples were taken at four sites from September to December 2011. The analysis of the water samples made it possible to compare the results with international standards for drinking water. The results obtained show a variability of the physical descriptors of the quality of the watercourse (pH, temperature, turbidity, conductivity) depending on anthropogenic activities, rainfall and climate. Chlorides, nitrates and orthophosphates are within the limits of international standards, nitrites being undetectable. The COD presents a significant variation linked to anthropic activities, the BOD5 is low. As for metallic trace elements, their contents ranging from 1.1 to 9.3 mg/L for iron, from 0.03 to 0.26 mg/L for manganese and from 0.24 to 0.97 mg/L for aluminium, are beyond international standards. The waters of the Méné River are therefore unfit for human consumption. However, they retain their natural character and can be used for many purposes such as crop irrigation.
Keywords: Physico-chemical quality, Méné river.

1. Introduction

L'un des défis majeurs des projets de développement des Etats à travers le monde est l'accès des populations à l'eau potable. La question de l'eau est incontestablement l'un des problèmes environnementaux qui a le plus mobilisé l'attention de la communauté scientifique durant les deux dernières décennies [1]. Puisque l'eau occupe une place de choix aussi bien dans la vie que dans l'économie humaine, la maîtrise de l'eau est un aspect fondamental du développement humain. En Côte d'Ivoire, des études réalisées sur les ressources en eau par Coulibaly *et al.* [2], Soro *et al.* [3] et Ouffoué *et al.* [4] ont signalé d'une part l'existence de nombreux foyers de pollution aussi bien au niveau des eaux souterraines que des eaux de surface, et d'autre part un risque de pollution des eaux due aux activités anthropiques. En outre, Ahoussi *et al.* [5] ont noté que depuis son indépendance, la croissance démographique que connaît la Côte d'Ivoire a eu pour conséquence l'augmentation des besoins primaires dont l'accès à l'eau potable des populations urbaines et rurales. Ainsi, la rareté des points d'eau potable concourt à l'utilisation par les populations rurales des plans d'eau de surface tels les marigots, les rivières, etc. La pollution est ainsi un facteur déterminant dans l'accès à l'eau potable. L'augmentation des activités humaines conduit à de multiples agressions physiques et chimiques de notre environnement à cause de la pollution [1]. Les eaux de la rivière Méné ne sont pas en marge de ces agressions. La rivière Méné, un cours d'eau de l'ouest montagneux de la Côte d'Ivoire, est un

écosystème rural et donc susceptible d'être moins polluée. Cependant, sa proximité avec de nombreux villages, des plantations et des fermes d'élevage pourrait entraîner la dégradation de ses eaux. En effet, cette rivière est utilisée pour la pêche, la baignade, la vaisselle et la lessive, etc. Les rejets domestiques (eaux usées, ordures ménagères, fèces, etc.) des riverains sont déversés directement dans les eaux. En outre, les eaux de lessivage des terres agricoles utilisant des produits phytosanitaires ruissellent vers la rivière. Toutes choses pouvant entraîner la dégradation des conditions environnementales et des équilibres écologiques, ce qui constitue un risque considérable pour la qualité de vie et le bien-être des populations locales. La présente étude vise donc à évaluer la qualité des eaux de cette rivière à l'aide de paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité, turbidité, chlorures, nitrates, nitrites, phosphates, DCO, DBO_5, fer, manganèse et aluminium) et de suivre son évolution dans le temps et dans l'espace. Plus spécifiquement, il s'agit de : déterminer les variations spatiales des caractéristiques physico-chimiques des eaux de cette rivière ; déterminer les variations temporelles de ces caractéristiques et estimer l'état de pollution des eaux.

2. Matériel et méthodes

2.1. Zone d'étude

La zone d'étude, située entre 7°50' et 8°09' longitude Ouest et entre 7°27' et 7°56' latitude Nord, est incluse dans le département de Biankouma dans l'ouest montagneux de la Côte d'Ivoire. Cette zone est caractérisée par un régime hydrologique de montagne. C'est un régime pluviométrique où l'altitude est responsable de l'importance des précipitations. Les précipitations varient entre 1400 et 2300 mm [6]. Les sols sont essentiellement ferralitiques, rajeunis et humifères. La température, relativement basse, entraîne une certaine accumulation de matière organique et les sols, par ailleurs fortement désaturés, sont de ce fait plus riches que les sols de plaine sous les mêmes conditions de végétation. La végétation de la région est généralement constituée de forêt dense humide de montagne. C'est ce couvert forestier qui protège les sols extrêmement fragiles de l'érosion, mais aussi du lessivage [7]. Cette végétation est souvent dégradée par l'activité anthropique (agriculture, exploitation forestière, etc.) et les feux de brousse. La figure 1 ci-dessous présente une cartographie de la zone d'étude avec la localisation des différents sites de prélèvement.

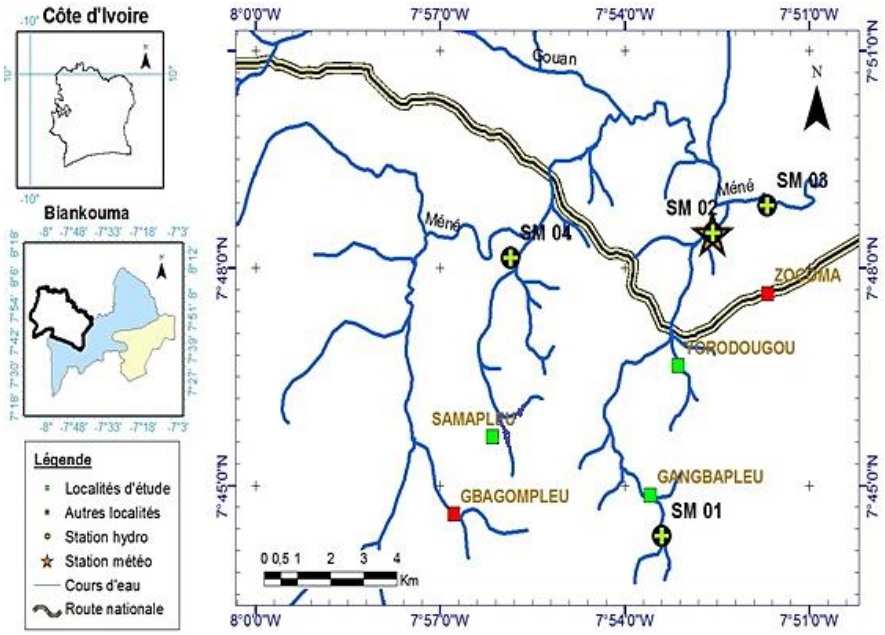


Figure 1 : Cartographie de la zone d'étude

2.2. Echantillonnage

L'eau de la rivière Méné a été prélevée de septembre à décembre 2011 sur quatre (04) sites dans des flacons en polyéthylène d'une capacité de 1000 mL, préalablement rincés avec l'eau du site. Les échantillons ont été ensuite conservés dans une glacière contenant de la glace pendant le transport au

laboratoire pour être analysés. Au cours de l'échantillonnage, le pH et la température ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre de marque Orion, modèle 230A, la conductivité à l'aide d'un conductimètre de type WTW, modèle Cond. 340i et la turbidité à l'aide d'un turbidimètre de type DRT100B, model 20012. Au laboratoire, les ions nitrates, nitrites et phosphates et les métaux lourds fer, manganèse et aluminium ont été dosés à l'aide d'un spectrophotomètre de type DR 2010. Un minéralisateur de marque SELECTA a servi à la minéralisation des échantillons. La DBO_5 a été mesurée à l'aide d'un BODTrack.

2.3. Méthodes d'analyses

A chaque prélèvement, la température, la turbidité, la conductivité électrique et le pH ont été mesurés *in situ*. Les nitrates, les nitrites, les phosphates, la DCO, la DBO_5, les chlorures, le fer, le manganèse et l'aluminium ont été analysés au laboratoire. Les analyses ont été faites selon les méthodes normalisées synthétisées dans le tableau I [8-9].

Tableau I : Récapitulatif des méthodes d'analyse

Paramètres mesurés	Méthodes d'analyse
Température et pH	Electrochimique à l'électrode de verre (NF T 90-008)
Conductivité	Electrochimique à la sonde (NF EN 27888)
Turbidité	Mesure par néphélémétrie à la formazine (NF EN ISO 7027)
Nitrates	Méthode de salicylate de sodium (NF T 90-012)
Nitrites	Méthode colorimétrique par diazotation (NF T 90-013)
Phosphates	Méthode spectrophotométrique (NF T 90-023)
DCO	Méthode d'oxydabilité au dichromate de potassium (NF T 90-101)
DBO_5	Méthode manométrique (AFNOR EN 1899-2) T 90-103-2
Chlorure	Méthode de Mohr (AFNOR NF ISO 9297) T 90-014
Aluminium	Dosage par spectrophotométrie (NF EN ISO 12020) T 90-138
Fer	Dosage par spectrophotométrie (AFNOR NF T 90-017)
Manganèse	Dosage par spectrophotométrie (AFNOR NF T 90-024)

2.4. Analyses statistiques

Le logiciel STATISTICA 7.1 a permis de réaliser les analyses statistiques. Le test de Duncan a été utilisé au seuil de 5% pour déterminer si les valeurs des paramètres différaient selon le site, puis selon le mois. Enfin, les valeurs moyennes des paramètres ont été comparées avec les lignes directrices de l'OMS ou les limites de qualité du JORDF afin de déterminer si l'eau de cette rivière est propre à la consommation humaine.

3. Résultats et discussion

3.1. Variations des descripteurs physiques

La température présente une moindre variation inter-sites, mais une variation inter-mensuelle significative (Tableau II). Elle baisse de septembre à décembre, traduisant un rafraîchissement progressif des eaux. Le mois de décembre a une température plus faible comparativement aux autres mois. Cela peut être le fait de l'harmattan qui caractérise ce mois sec et qui rafraîchit considérablement les eaux. En effet selon Aminot *et al.* [10], dans les eaux de surface, la variation de la température dépend essentiellement des phénomènes climatiques. Le régime de températures suit alors le climat de la région. Le pH présente une variation temporelle moins marquée que la variation spatiale. Les eaux des sites SM02 et SM04 au niveau spatial, et les eaux des mois d'octobre et novembre au niveau temporel, ont un caractère neutre avec une tendance basique, tandis que les eaux des sites SM01 et SM03 (niveau spatial) et les eaux des mois de septembre et décembre (niveau temporel) ont un caractère franchement basique. Le caractère basique des eaux exprime ainsi une alcalinité élevée, consécutive soit à une intense évaporation, soit à un grand nombre de réactions chimiques dues aux activités humaines. Cette forte alcalinité a également été observée par Biswas [11] dans la Volta au Ghana où le pH variait de 8 à 8,5 du fait d'un phytoplancton très dense. Les valeurs élevées de pH obtenues dans la rivière Méné pourraient être liées à la production phytoplanctonique qui utilise le CO_2 [12]. En effet, le pH des eaux augmente avec l'appauvrissement des couches d'eaux en CO_2. Les valeurs de la turbidité ne sont pas significativement différentes les unes des autres. Cependant, la turbidité présente une variabilité spatiale

et temporelle très marquée. Les eaux sont globalement troubles pour tous les sites sur tous les mois à l'exception de décembre où elles sont moins troubles. Le mois de décembre étant non pluvieux, le caractère peu trouble des eaux pourrait être du fait d'un faible drainage de matières organiques particulaires dans les eaux de surface ou même du seul fait de la matière organique issue de la décomposition de tissus d'animaux et de végétaux morts, du plancton et d'autres organismes microscopiques, constituant ainsi l'essentiel des matières en suspension. Les valeurs très élevées notées traduisent de fortes perturbations intervenant dans le milieu. Ces perturbations seraient attribuables à la pluviométrie et à l'activité anthropique. Les eaux étudiées présentent une faible conductivité avec une moyenne de 111,88 µS/cm. Ces eaux sont faiblement minéralisées, donc moins chargées en sels dissous. Cette faible minéralisation est due à la composition géologique des terrains traversés par les eaux de la rivière Méné. Les valeurs de la conductivité des eaux s'intègrent dans la gamme des valeurs normales (20 - 1000 µS/cm) indiquées par l'Agence de l'eau Loire Bretagne [13]. Elles sont néanmoins inférieures à celles trouvées par Ahoussi *et al*. [5] dans les eaux de source de l'Ouest montagneux de la Côte d'Ivoire (152,90 µS/cm) mais plus élevées que celles obtenues par Ahonon [14] dans les eaux de surface des zones montagneuses du sud-ouest du Togo (23,84 µS/cm). Par ailleurs, les valeurs les plus basses de la conductivité sont observées au site SM03. Une telle observation serait attribuable au phénomène de dilution.

Tableau II : Valeurs moyennes des descripteurs physiques

PARAMETRES	**SITES**			
	SM01	**SM02**	**SM03**	**SM04**
Température (°C)	22,03 ± 1,73 ***a***	22,22 ± 1,85 ***a***	22,45 ± 2,00 ***a***	22,14 ± 1,80 ***a***
pH	8,42 ± 1,61 ***ab***	7,28 ± 0,77 ***a***	9,81 ± 0,36 ***b***	7,51± 0,60 ***a***
Turbidité (UNT)	10,45 ± 1,34 ***a***	22,85 ± 9,73 ***ab***	13,78 ± 1,38 ***a***	31,15 ± 17,24 ***b***
Conductivité (µS/cm)	145 ± 26,46 ***a***	108 ± 28,72 ***b***	65 ± 5,77 ***c***	130 ± 14,14 ***ab***

PARAMETRES	**MOIS**			
	Septembre	**Octobre**	**Novembre**	**Décembre**
Température (°C)	23,52 ± 0,18 **a**	23,17 ± 0,31 **b**	22,64 ± 0,26 **c**	19,50 ± 0,00 **d**
pH	8,86 ± 0,58 **a**	7,67 ± 1,35 **a**	7,68 ± 1,54 **a**	8,80 ± 1,62 **a**
Turbidité (UNT)	28,55 ± 20,50 **a**	13,08 ± 4,42 **a**	17,03 ± 5,67 **a**	19,58 ± 10,01 **a**
Conductivité (µS/cm)	127,5 ± 45 **a**	117,5 ± 46,46 **a**	102,5 ± 34,03 **a**	100 ± 24,49 **a**

Les moyennes affectées des lettres différentes sur la même ligne sont significativement différentes au seuil de 5%.

3.2. Variations des paramètres chimiques

Les variations des paramètres chimiques sont significativement plus marquées au niveau temporel qu'au niveau spatial (Tableau III). Les chlorures, les nitrates, les nitrites et les phosphates sont présents dans les eaux de la Méné à des teneurs variables. Dans les eaux continentales exemptes de pollution, la concentration des chlorures excède rarement 25 mg/L selon Rodier *et al.* [9]. Les teneurs en chlorures des eaux analysées sont largement en-deçà de cette valeur. Leur présence serait liée à la nature des formations géologiques traversées par le cours d'eau. La présence des composés phosphorés (PO_4^{3-}) et azotés (NO_3^- et NO_2^-) dans les eaux superficielles est naturelle. Mais l'augmentation de leurs concentrations est due aux activités anthropiques. Les faibles valeurs de ces nutriments obtenues dans la rivière témoignent d'un moindre risque d'eutrophisation du cours d'eau. En effet pour Chapman *et al.* [15], la teneur naturelle en phosphates dans les eaux superficielles ne devrait pas excéder 0,2 mg/L au risque de constituer un indice de pollution. Les eaux étudiées présentent des teneurs normales en phosphates. De même, l'analyse des nitrates montre des valeurs (0,06 à 1,25 mg/L) toutes inférieures à 44 mg/L. Selon Beau [16], un cours d'eau ayant une concentration en nitrates inférieure à 44 mg/L peut être considéré comme ayant de l'eau de bonne qualité. Ainsi, les eaux de la Méné contiennent des valeurs normalement faibles en nitrates. Ces faibles valeurs des nitrates pourraient expliquer la presqu'inexistence des nitrites (valeurs < 0,05 mg/L) dans ces eaux.

Tableau III : Valeurs moyennes des paramètres chimiques

PARAMETRES	MOIS			
	Septembre	**Octobre**	**Novembre**	**Décembre**
Chlorures (mg/L)	1,35 ± 0,48 ***a***	1,10 ± 0,27 ***a***	0,53 ± 0,26 ***b***	1,03 ± 0,33 ***ab***
Nitrates (mg/L)	0,54 ± 0,33 ***ab***	0,41 ± 0,30 ***a***	0,36 ± 0,21 ***a***	0,96 ± 0,30 ***b***
Nitrites (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Phosphates (mg/L)	0,08 ± 0,02 ***a***	0,02 ± 0,00 ***b***	0,01 ± 0,00 ***b***	0,02 ± 0,01 ***b***

PARAMETRES	SITES			
	SM01	**SM02**	**SM03**	**SM04**
Chlorures (mg/L)	0,75 ± 0,26 ***a***	1,00 ± 0,39 ***ab***	0,80 ± 0,36 ***a***	1,45 ± 0,45 ***b***
Nitrates (mg/L)	0,69 ± 0,12 ***a***	0,50 ± 0,46 ***a***	0,80 ± 0,33 ***a***	0,29 ± 0,29 ***a***
Nitrites (mg/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phosphates (mg/L)	0,03 ± 0,02 ***a***	0,03 ± 0,04 ***a***	0,03 ± 0,03 ***a***	0,04 ± 0,04 ***a***

Les moyennes affectées des lettres différentes sur la même ligne sont significativement différentes au seuil de 5%.

3.3. Variations des indicateurs de pollution organique

La DCO dans un milieu naturel non pollué selon Chapman [15], devrait être inférieure à 20 mg/L. Cette valeur est largement dépassée dans toutes les eaux étudiées (Tableau IV). Ceci montre l'importance des apports extérieurs. L'analyse des valeurs de la DCO révèle une forte pollution des eaux en matière organique. L'importance de la charge organique polluante dans les eaux de la rivière pourrait résulter de la limitation des phénomènes d'autoépuration naturelle des eaux dus aux microorganismes. En effet, les valeurs de la DCO obtenues dans la Méné sont plus fortes que celles de la DBO_5 qui demeure faible dans les eaux. Raja *et al*. [17] ont également observé de fortes valeurs de la DCO devant celles de la DBO_5 dans la rivière Kaveri en Inde. Ces auteurs ont noté que cela indiquait une présence considérable de matière organique dont la très grande majorité était non biodégradable.

Tableau IV : Valeurs moyennes des indicateurs de pollution organique

PARAMETRES	MOIS			
	SM01	**SM02**	**SM03**	**SM04**
DCO (mg/L)	76,50 ± 98,56 ***a***	95,50 ± 125,60 ***a***	81,17 ± 99,28 ***a***	177,50 ± 168,87 ***a***
DBO_5 (mg/L)	<5	<5	<5	<5

PARAMETRES	MOIS			
	Septembre	**Octobre**	**Novembre**	**Décembre**
DCO (mg/L)	27,38 ± 10,64 ***a***	-	198,75 ± 29,55 ***b***	106,25 ± 168,75 ***ab***
DBO_5 (mg/L)	< 5	< 5	< 5	< 5

Les moyennes affectées des lettres différentes sur la même ligne sont significativement différentes au seuil de 5%.

3.4. Variations des éléments traces métalliques

Au niveau spatial, le fer et le manganèse montrent des variations significatives contrairement à l'aluminium (Tableau V). Cependant au niveau temporel, il n'existe aucune variation significative pour ces métaux. Ces éléments métalliques sont présents dans les eaux de surface étudiées. Cette présence est souvent attribuée à leur abondance naturelle dans les sols, les sédiments et le socle rocheux. Les teneurs moyennes en fer, manganèse et aluminium dans les eaux sont respectivement de 2,89 mg/L ; 0,10 mg/L et 0,48 mg/L. L'analyse de ces éléments métalliques montre des caractéristiques similaires aux eaux de surface de la région d'Adiaké étudiées par Eblin *et al*. [18]. Ces auteurs, de même que Ahoussi *et al.* [5], ont souligné que ces éléments proviennent des formations géologiques de la région. En effet, la quasi-totalité des sols de la région de Biankouma appartiennent aux sols ferralitiques fortement lessivés sous une forte pluviométrie (1400 à 2300 mm/an).

Tableau V : Teneurs moyennes des éléments traces métalliques

PARAMETRES	SITES			
	SM01	**SM02**	**SM03**	**SM04**
Fer (mg/L)	1,33 ± 0,21 ***a***	3,23 ± 0,74 ***ab***	1,95 ± 0,24 ***a***	5,05 ± 2,85 ***b***
Manganèse (mg/L)	0,05 ± 0,01 ***a***	0,14 ± 0,07 ***b***	0,07 ± 0,02 ***ab***	0,15 ± 0,07 ***b***
Aluminium (mg/L)	0,39 ± 0,16 ***a***	0,60 ± 0,14 ***a***	0,44 ± 0,16 ***a***	0,50 ± 0,31 ***a***

PARAMETRES	MOIS			
	Septembre	**Octobre**	**Novembre**	**Décembre**
Fer (mg/L)	3,80 ± 3,74 ***a***	2,30 ± 0,67 ***a***	2,75 ± 1,27 ***a***	2,70 ± 1,38 ***a***
Manganèse (mg/L)	0,11 ± 0,10 ***a***	0,08 ± 0,02 ***a***	0,12 ± 0,07 ***a***	0,10 ± 0,06 ***a***
Aluminium (mg/L)	0,57 ± 0,38 ***a***	0,51 ± 0,12 ***a***	0,47 ± 0,09 ***a***	0,38 ± 0,12 ***a***

Les moyennes affectées des lettres différentes sur la même ligne sont significativement différentes au seuil de 5%.

3.5. Qualité des eaux de la rivière Méné

Les paramètres chimiques de qualité (chlorures, nitrates, nitrites et phosphates) sont tous en-dessous des directives de l'OMS (Tableau VI). Les éléments métalliques en traces montrent des teneurs très élevées dans les eaux, avoisinant souvent ces directives (le manganèse) et parfois les dépassant (le fer et l'aluminium). Le fer présente les teneurs les plus élevées variant de 1,10 à 9,30 mg/L avec une moyenne de 2,89 mg/L. Des autres paramètres (température, pH, turbidité, conductivité électrique, DCO et DBO_5), seules la DCO (moyenne de 155,25 mg/L) et la turbidité (moyenne de 19,56 NTU) montrent des valeurs au-dessus des limites de qualité JORDF [19] pour la DCO et les directives de l'OMS [20] pour la turbidité. Ces observations traduisent l'existence de facteurs externes perturbateurs du milieu aquatique. L'abondante pluviométrie de la région et les importantes activités anthropiques dans la zone d'étude sont autant de facteurs qui contribuent à dégrader considérablement la qualité naturelle du cours d'eau. Cette rivière est ainsi en proie à une intense pollution organique à laquelle il faudra ajouter une pollution par les éléments traces métalliques comme le fer, le manganèse et l'aluminium.

Tableau VI : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques et leurs normes

PARAMETRES	Moyenne	Minimum	Maximum	Normes OMS/JORDF
T (°C)	22,21	19,50	23,80	**25**
pH	8,25	6,69	10,20	**6,5 - 8,5**
Turb. (UNT)	19,56	8,60	56,80	**5**
Cond. (µS/cm)	111,88	60	180	**180 - 1000**
Cl^- (mg/L)	1,00	0,30	2,00	**250**
NO_3^- (mg/L)	0,57	0,06	1,25	**50**
NO_2^- (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	**3**
PO_4^{3-} (mg/L)	0,05	0,02	0,10	**0,5**
DCO (mg/L)	155,25	27	350	**30**
DBO_5 (mg/L)	< 5	< 5	< 5	**3**
Fe (mg/L)	2,89	1,10	9,30	**0,3**
Mn (mg/L)	0,10	0,03	0,26	**0,1**
Al (mg/L)	0,48	0,24	0,97	**0,2**

4. Conclusion

L'étude réalisée a conduit à une appréciation globale de la qualité des eaux de surface prélevées sur la rivière Méné. Elle montre une variabilité des descripteurs physiques de la qualité du cours d'eau, dépendant du climat. Il existe pour les eaux étudiées un faible risque de pollution par les chlorures, les phosphates, les nitrites et les nitrates. On note une pollution considérable des eaux en matière organique (DCO élevée) dont la grande majorité est non biodégradable (DBO_5 faible). Les concentrations des métaux comme le fer, le manganèse et l'aluminium indiquent une pollution des eaux en ces éléments. D'une façon générale, on pourrait relever par endroit une grande variation de la qualité des eaux due à

des facteurs externes perturbateurs du milieu. Même si les eaux de la rivière Méné sont impropres à la consommation humaine du fait de la pluviométrie, des activités anthropiques et des métaux traces, elles gardent néanmoins leur qualité naturelle et peuvent convenir à de nombreux usages comme l'irrigation des cultures.

5. Références

[1] Kouamé K. M., Gnagne T., Konan K. F., Bony K. Y. & Gourène G., 2012. Effects of treated agro-industrial effluents on physical and chemical characteristics of the receiving stream Wawa in south-eastern Côte d'Ivoire. International Journal of Biological and Chemical Sciences 6 (2) : 871-886.

[2] Coulibaly A., Mondé S., Wognin V. A. & Aka K., 2008. State of anthropic pollution in the estuary of Ebrié lagoon (Côte d'Ivoire) by analysis of the metal elements traces. European Journal of Scientific Research, 19 (2): 372-390.

[3] Soro N., Ouattara L., Dongo K., Kouadio K. E., Ahoussi K. E., Soro G., Oga Y. M.-S., Savane I. & Biémi J., 2010. 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, 4 (6): 2203-2219.

[4] Ouffoué K. S., Salla M., Kicho D. Y., Soro D., Da K. P. & Tonzibo Z. F., 2013.Water Quality Assessment of the Coastal Tropical River'Sboubo (Côte d'Ivoire): Physico-Chemical and Biological Aspects. Journal of Environment Pollution and Human Health, 2013, Vol. 1, No. 2, 9-15.

[5] Ahoussi K. E., Koffi Y., Kouassi A. M., Soro G. & Biemi J., 2013. Étude hydrochimique et microbiologique des eaux de source de l'ouest montagneux de la Côte d'Ivoire : Cas du village de Mangouin-Yrongouin (sous-préfecture de Biankouman). Journal of Applied Biosciences 63: 4703 – 4719.

[6] Iltis A. & Lévèque C., 1982. Caractéristiques physico-chimiques des rivières de Côte d'Ivoire. Revue d'Hydrobiologie Tropicale 15 (2) : 115-130.

[7] Perraud A., 1971. Les sols. In ORSTOM : Le milieu naturel de la Côte d'Ivoire. Mémoires ORSTOM : 269-391.

[8] Afnor, 2001. Qualité de l'eau, Eléments majeurs-autres éléments et composés minéraux. Aubenas Ardèche, 6e Edition, 635 p.

[9] Rodier J., Legube B. & Merlet N., 2009. L'analyse de l'eau. 9è édition. Dunod, Paris. 1579 p.

[10] Aminot A. & Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin.
CNEXO, Editions Jouve, Paris, 395 p. [11] Biswas S., 1967. Hydrobiology of the Volta river and some of its tributaries before the formation of the Volta lake. Ghana J. Sci., 8 (3-4): 152-166.

[12] Koné Y. J. M., Abril G., Kouadio K. N., Delille B. & Borges A. V., 2009. Seasonal Variability of Carbon Dioxide in the Rivers and Lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Est. and Coasts*, 32 : 246-260.

[13] Agence de l'eau Loire-Bretagne, 2006. Le prélèvement d'échantillons en rivière. Techniques d'échantillonnage en vue d'analyses physico-chimiques. 130 p et annexes.

[14] Ahonon A., 2011. Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de surface dans les zones montagneuses du sud-ouest du Togo : cas du canton de Lavié. Mémoire de Master international, Université de Lomé, Togo, 35 p.

[15] Chapman D., 1992. Water quality assessment: A guide to the use of biota, sediment and water in environmental monitoring, First edition, 585 p.

[16] Beau J-F. 1998. L'environnement. Repères pratiques. Nathan, 160 p.

[17] Raja P., Muhindhar A., Elangovan R. & Palanivel M., 2008. Evaluation of physical and chemical parameters of river Kaveri, Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India. Journal of Environmental Biology, 29 (5): 765-768.

[18] Eblin S.G., Sombo A.P., Soro G, Aka N., Kambiré O. & Soro N., 2014. Hydrochimie des eaux de surface de la région d'Adiaké (sud-est côtier de la Côte d'Ivoire). Journal of Applied Biosciences 75 : 6259 - 6271

[19] JORDF, 2007. Limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées. Ministère de la Santé et des Solidarités. Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique, 9 p.

[20] WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. Recommandations, 4th Edition, 518 p.

Procédé de séparation par adsorption magnétique: une méthode alternative d'extraction de colorant d'une solution aqueuse

N'guadi Blaise Allou[1*], N'goran Sévérin Eroi[2], Corneil Quand-Même Gnamba[1], Moussa Halidou[1], Albert Trokourey[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR SFA, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[*]*allounguadi@yahoo.fr*

Résumé : Les activités humaines, industrielles et agricoles grandissantes, liées à une population qui croit de plus en plus, constituent une menace pour les ressources en eau, du fait de tous les rejets polluants peu biodégradables et toxiques. L'eau potable devient donc le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants. L'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la poudre d'épis de maïs modifiés et magnétisés (EMM) a été étudiée. Cette étude vise non seulement à valoriser ces déchets polluants mais aussi à contourner les techniques de séparations lourdes comme la centrifugation, la sédimentation et la filtration. La préparation réussie du bioadsorbant a été indiquée par la DRX et la MEB. Les paramètres influençant le processus d'adsorption ont été déterminés. L'étude cinétique a indiqué que le phénomène d'adsorption s'adapte mieux au modèle de pseudo-second ordre. L'influence de la température sur l'adsorption a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ($\Delta G°$, $\Delta H°$ et $\Delta S°$). Le processus d'adsorption du BM par l'EMM obéit au modèle monocouche de Langmuir. Une capacité maximale d'adsorption égale à 13,23 mg/g a été obtenue. Cependant, la compétitivité entre le BM et d'autres cations présents dans des solutions réelles reste devra être étudiée.
Mots clés: Epis de maïs ; Biosorbant magnétique ; Bleu de méthylène ; Adsorption.

Magnetic adsorption separation process: an alternative method for dye extraction from aqueous solution

Abstract: Growing human, industrial and agricultural activities, linked to a growing population, constitute a threat to water resources, due to all the polluting discharges which are not very biodegradable and toxic. Drinking water is therefore, becoming the central concern of public opinion and leaders. The adsorption of methylene blue (MB) on the powder of modified and magnetized corn cobs (MCC) was studied. This study aims, not only to recover this polluting waste, but also to bypass heavy separation techniques such as centrifugation, sedimentation and filtration. Successful preparation of the biosorbent was indicated by XRD and SEM. Parameters influencing the adsorption process were determined. The kinetic study indicated that the adsorption phenomenon fits the pseudo-second-order model better. The influence of temperature on adsorption allowed the determination of thermodynamic parameters ($\Delta G°$, $\Delta H°$ and $\Delta S°$). The MB adsorption process by the magnetic adsorbent obeys the single-layer Langmuir model. A maximum adsorption capacity equal to 13.23 mg/g was obtained. In view of the results obtained, EMM appears to be a very good favorable adsorbent for BM removal from aqueous medium. However, the competitiveness between MB and other cations present in real solutions should be studied.
Keywords: Corn cobs; Magnetic biosorbent; Methylene blue; Adsorption.

1. Introduction

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Elle joue un rôle fondamental dans de nombreux secteurs d'activités notamment l'industrie, l'agriculture et surtout sert de boisson pour la vie humaine. Cependant, différentes activités humaines provoquent sa pollution. Trouver des solutions pour atténuer cette situation a fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques ces dernières décennies [1–5]. Parmi les polluants étudiés lors de ces recherches, les colorants occupent une place très particulière.

Les colorants résultant de diverses activités industrielles causent de graves dommages à l'environnement aquatique car ils sont difficilement biodégradables par les microorganismes, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [6,7]. Le bleu de méthylène est l'exemple type de colorants pris comme modèle dans cette étude. Il est très toxique allant jusqu'à provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et des palpitations [8], son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements et la transpiration [9]. En raison de cette grande menace pour l'Homme et l'environnement, de grands efforts ont été faits pour contrôler ce phénomène [10]. Plusieurs techniques de décontamination et de traitement ont été développées notamment la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, l'adsorption, la filtration sur membrane, l'irritation et l'ozonation.

Toutefois, l'adsorption demeure la plus utilisée du fait de sa facile mise en œuvre et de son efficacité de traitement.

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car il s'agit de la technique la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est considérée comme un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [11–15]. Cependant, cet adsorbant a un cout élevé, reste difficile à régénérer et sa synthèse nécessite une grande quantité d'énergie du fait de la calcination de la matière première. La recherche d'un autre adsorbant efficace, facile à manipuler, moindre coût et impliquant moins d'énergie s'avère important.

Il est bien souvent difficile de séparer rapidement les adsorbants traditionnels à partir d'un grand volume de solution. Pour donc contourner cette difficulté, récemment des adsorbants magnétiques ont été synthétisés pour remplacer les techniques lourdes de centrifugation, de sédimentation et de filtration, par une simple séparation de phase par application de champ magnétique *via* l'utilisation d'un électroaimant ou d'un aimant permanent. C'est dans cette optique que l'utilisation des adsorbants utilisant à la fois, la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique permettra d'éliminer les polluants de l'eau avec une très grande performance [16–18].

Le travail proposé dans ce projet d'étude entre dans la thématique générale de la préservation de l'environnement à travers le traitement des eaux. Il est focalisé sur l'élimination, par adsorption, de colorants présents dans les eaux. Les épis de maïs étant considérés comme des déchets polluant l'environnement pendant la période de récolte de cette céréale, cette étude vise aussi à valoriser ces déchets agricoles. Pour cela, l'élément déterminant de cette étude est l'élaboration d'un adsorbant à base de la poudre d'épis de maïs activé chimiquement et magnétiquement pour l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux. Pour ce faire, l'optimisation de différents paramètres pouvant influencer le processus d'adsorption tels que, le temps d'équilibre, la dose de l'adsorbant, le pH, la température sera nécessaire.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation, modification et magnétisation des épis de maïs

Les échantillons utilisés ont été pris à partir du milieu des épis de maïs, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés de surface et séchés sous le soleil. Les épis suffisamment secs ont été séchés à l'étuve pendant 24h à 80°C. Après élimination de la partie molle interne, les épis secs ont été pilés, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchés à l'étuve pendant 72h à 80°C. Finalement, les épis secs ont été rendus en poudre et tamisés pour optimiser la taille des grains.

La modification chimique du biosorbant a été effectuée en utilisant une solution d'acide orthophosphorique. Dans un processus typique, 10 g de la poudre d'épis de maïs ont été versés dans une solution de 200 mL de H_3PO_4 (2,5 mol/L) et vigoureusement agités pendant 24h à température ambiante. Le mélange est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. La poudre d'épis de maïs ainsi activée est séchée à l'étuve pendant 24h à 80°C puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie uniforme (EMA).

2,5 g des épis de maïs chimiquement modifiés ont été dispersés dans 500 mL d'une solution de sulfate ferreux à 25 mmol et agitée magnétiquement. Ensuite, 50 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 25% ont été ajoutés goutte à goutte à la solution précédente pour précipiter les oxydes de fer hydratés [19]. Le mélange est secoué sur un agitateur magnétique et chauffé à 100°C. Après refroidissement, le biosorbant magnétique ainsi préparé est plusieurs fois lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. L'adsorbant magnétisé (EMM) est séché à l'étuve à 80°C et stocké dans un flacon pour les applications futures.

2.2. Expériences d'adsorption

Le bleu de méthylène (BM) (**Figure 1**) a été utilisé pour évaluer les propriétés d'adsorption des EMM. Par conséquent, les paramètres capables d'influencer le processus d'adsorption, tels que le temps d'équilibre (300 min), l'effet de la dose d'adsorbant (0,2–5 g/L), l'effet du pH initial de la solution (2–12,5), l'effet de la concentration initiale du colorant (5, 10, 40 et 75 ppm) et l'effet de la température (28, 35, 45 et 55°C) ont été étudiés. Le pH de la solution en ajoutant 0,1 M HCl ou NaOH. À chaque intervalle de temps préétabli, un échantillon a été prélevé, filtré et l'absorbance utilisée pour calculer la

concentration résiduelle de BM a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 662 nm.

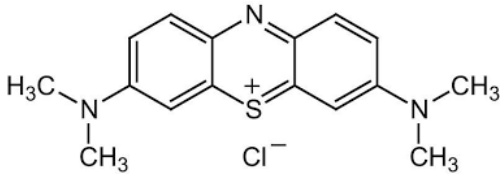


Figure 1: Structure moléculaire du bleu de méthylène.

Le pourcentage de colorant éliminé (%BM adsorbé) est reconnu comme le rapport de la différence entre la concentration avant adsorption C_i (mg/L) et la concentration après adsorption C_e (mg/L) par la concentration initiale et est calculé à l'aide de l'équation (1). La capacité d'adsorption à l'équilibre qe (mg/g) du biosorbant est définie comme la quantité de polluants que l'adsorbant peut adsorber dans des conditions de fonctionnement déterminées et calculée selon l'équation (2). Dans ces équations, V (L) et W (g) représentent respectivement le volume de solution et la masse d'adsorbant.

$$\%\, BM\ adsorb\acute{e} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{W} \times V \quad (2)$$

2.3. Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres indiquant les performances épuratoires d'un adsorbant. Elle peut être modélisée. À cette fin, la littérature fait état d'un certain nombre de modèles tels que les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. Quant aux modèles isothermes d'adsorption, ceux couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le **Tableau 1** met en évidence les équations linéaires, les courbes tracées ainsi que les paramètres calculés pour les modèles cinétiques et isothermes. Cependant, l'un des paramètres de Langmuir les plus importants, à savoir le facteur de séparation (R_L), indiquant la faveur du processus d'adsorption, peut être calculé à l'aide de l'équation (3).

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0) \quad (3)$$

Tableau 2: Modèles cinétique et isotherme d'adsorption utilisés pour analyser l'adsorption BM*.

Modèle	Equation	Courbe tracée	paramètres	Référence
Pseudo–premier ordre	$ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$	$ln(q_e - q_t)$ *vs.* t	k_1, $q_{e,cal}$	[20]
Pseudo–second ordre	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	t/q_t *vs.* t	k_2, $q_{e,cal}$	[21]
Langmuir	$1/q_e = 1/q_m + 1/(q_m C_e k_L)$	$1/q_e$ *vs.* $1/C_e$	q_m, k_L, R_L	[22]
Freundlich	$lnq_e = lnk_F + lnC_e \times 1/n$	lnq_e *vs.* lnC_e	k_F, n	[23]

*Où q_e et q_t sont la quantité d'adsorption à l'équilibre et au temps t, respectivement ; k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse du pseudo–premier ordre et du pseudo–second–ordre, respectivement. C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en (mg/L) ; k_L (L/mg) est la constante de Langmuir ; q_m (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption monocouche ; n et k_F (mg/g) sont des constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'intensité de la force motrice d'adsorption ou à l'hétérogénéité de surface, respectivement.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des biosorbants

L'analyse des échantillons EMA et EMM aux rayons X montre des larges pics caractéristiques de cellulose observés autour des angles centrés à 10,22° et 21,85° (**Figure 2a**). Ceci indique le caractère amorphe du biosorbant. Cette faible cristallinité ne lui permettra donc pas de posséder une grande surface spécifique. Toutefois, sur le diffractogramme DRX de l'échantillon EMM, les pics à 35,67°, 53,47° et 63,09° correspondent aux plans (311), (511) et (440) de Fe_3O_4, suggérant la formation de magnétite sur la surface des épis de maïs [19]. Ce résultat indique, par conséquent, que l'adsorbant EMM a été préparé avec succès. L'aspect de la morphologie de la surface de l'épi de maïs activé et de l'épi de maïs magnétisé est illustré à la **Figure 2(b et c)**. L'épi de maïs activé chimiquement a une surface rugueuse avec quelques pores par endroits. Après magnétisation, la surface rugueuse demeure et est recouverte de particules de magnétite.

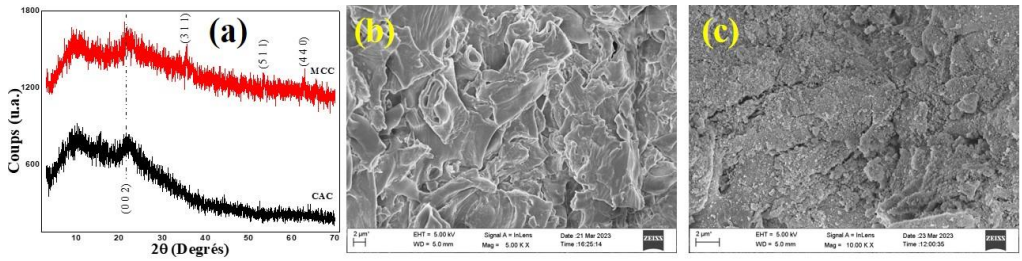


Figure 2: (a) Spectres de diffraction des rayons X des épis de maïs activés (EMA) et magnétisés (EMM), images SEM de (b) épi de maïs activé (EMA) et (c) magnétisé (EMM).

3.2. Optimisation des conditions d'adsorption du bleu de méthylène

3.2.1. Effets de la dose de l'adsorbant et du pH de la solution initiale

La dose de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant le processus d'adsorption. La dose de l'adsorbant assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution [24]. La **Figure 3(a)** présente la dépendance entre la dose de l'adsorbant utilisée et le pourcentage de BM éliminé à partir d'une solution concentrée à 25 mg/L. L'analyse du résultat montre que l'augmentation de la masse des épis de maïs entraine une augmentation de la rétention du colorant. Cela s'expliquerait par l'augmentation des sites d'adsorption et donc une grande surface spécifique pour l'élimination du colorant. A partir d'une masse de 0,2 g le pourcentage de BM adsorbé varie peu, indiquant un équilibre entre l'adsorption et la désorption due à un épuisement du soluté dissous en solution. Utiliser une masse supérieure à celle indiquée reviendrait à faire du gaspillage en adsorbant. Par conséquent, la masse de 0,2 g pour 50 mL, soit 4 g/L, a été retenue comme masse optimale dans la suite du travail.

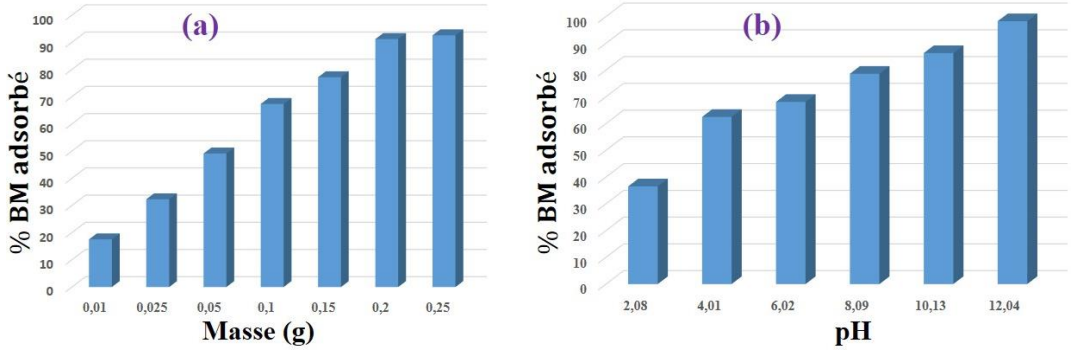


Figure 3: (a) Effet de la dose et (b) effet du pH initial de la solution lors de l'élimination du BM du milieu aqueux par les EMM.

Le pH de la solution entraîne généralement une modification de la charge superficielle du bioadsorbant et influence aussi la dissociation du soluté. Comme le montre la **Figure 3(b)**, le pourcentage de BM éliminé augmente avec le pH. Les molécules de bleu de méthylène étant dissociées en solution, il y a donc apparition des cations organiques. Leur dissociation peut être représentée par l'équilibre suivant:

$$BM - Cl \leftrightarrow BM^+ + Cl^- \quad (3)$$

A pH acide, la faible adsorption du BM sur l'EMM peut être liée à la présence d'une grande quantité d'ions H_3O^+ qui sont en compétition avec les groupes positifs du BM pour la fixation sur les sites actifs du biosorbant. En augmentant le pH du milieu réactionnel, les sites actifs de l'adsorbant sont déprotonés et la compétition pour la fixation des sites entre les cations du colorant et les protons H_3O^+ diminue [25]. Ce qui augmente par conséquent la quantité du BM adsorbée en milieu basique. L'adsorption de BM sur le biosorbant est donc meilleure en milieu basique qu'en milieu acide.

3.2.2. Effets du temps de contact et de la concentration initiale de la solution

La **Figure 4** affiche les effets de la concentration initiale de la solution et du temps de contact sur l'adsorption du BM par l'EMM. Les courbes obtenues ont des allures identiques représentées en deux parties dont la première, presque verticale, indique une fixation très rapide de quantités importantes de

colorant et la deuxième partie horizontale représente un plateau d'équilibre. Pour les premières minutes, le processus d'adsorption du BM est très rapide, cela s'explique par la disponibilité des sites d'adsorption libres à la surface du bioadsorbant dès le premier contact. Toutefois, au fur et à mesure le nombre de sites libres se réduit, l'adsorption devient plus lente et reste presque inchangée, indiquant ainsi la saturation des sites libres. Par ailleurs, il faut remarquer que dans les solutions à concentration relativement faible (5 et 10 mg/L), l'équilibre est très vite atteint (environ 10 minutes) tandis qu'à des concentrations élevées (40 et 75 mg/L) un temps d'équilibre long de 105 minutes est demandé. Cette rapidité d'atteinte de l'équilibre s'expliquerait par une abondance des sites actifs pour une faible quantité des cations du BM. De plus, augmenter la concentration initiale de la solution entraine une augmentation de la capacité d'adsorption.

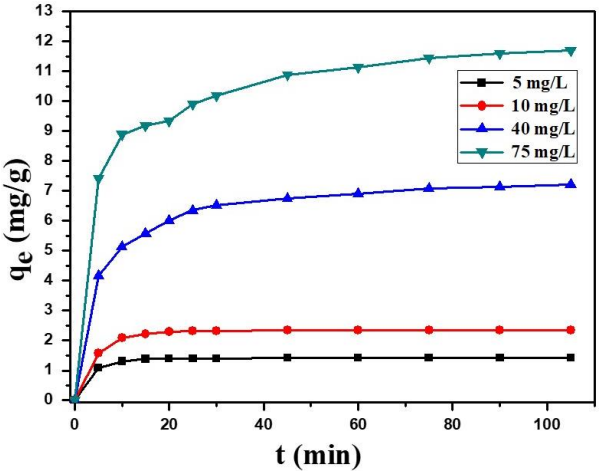


Figure 4: Effet de temps de contact de l'adsorption du BM sur les EMM à différentes concentrations du BM.

3.2.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, qui est une étape très importante dans la détermination du type d'adsorption et de la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant. La représentation graphique des données des modèles de Langmuir et Freundlich est présentée sur la **Figure 5**. Le **Tableau 1** donne les valeurs calculées des différents paramètres des trois modèles d'isotherme d'adsorption étudiés. A comparer les coefficients de corrélation (R^2), il ressort que le modèle qui reflète le mieux le phénomène d'adsorption est celui de Freundlich. Cependant, des valeurs de n sont inférieures à 1. Ce qui suppose que le processus d'adsorption n'est pas favorable avec ce modèle [26]. Par contre, avec le modèle de Langmuir les valeurs de R_L calculées indique un processus favorable ($0 < R_L < 1$) et les coefficients de régression sont supérieurs à 0,9. Par conséquent, le modèle le mieux adapté pour expliquer le processus d'adsorption du BM sur les EMM est le modèle de Langmuir. Ceci traduirait le fait que la fixation du BM est réalisée en monocouche sur des sites d'adsorptions énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant.

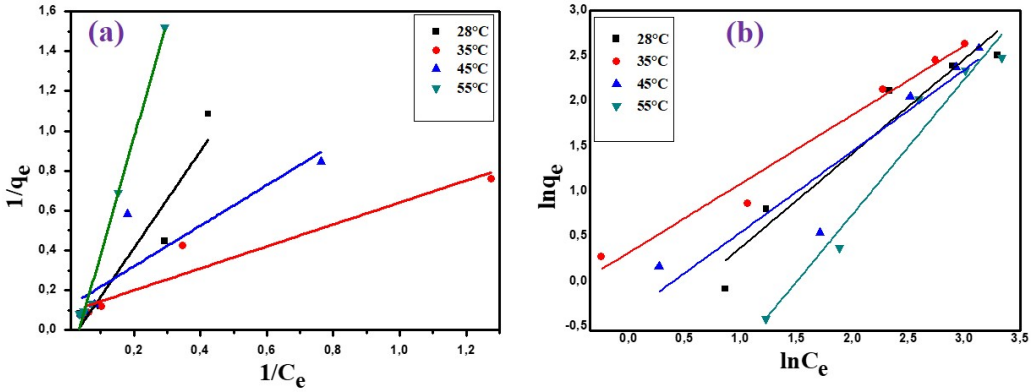


Figure 5: Représentation des modèles d'adsorption de (a) Langmuir et (b) Freundlich lors de l'adsorption du BM sur les EMM.

Tableau 1: Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du BM sur EMM.

Modèle d'isotherme d'adsorption	Paramètre	28 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	$q_{max,cal}$ (mg g^{-1})	5,01	8,58	11,25	13,23
	k_L (L mg^{-1})	0,031	0,038	0,101	0,161
	R_L	0,298–0,842	0,075–0,507	0,103–0,591	0,277–0,828
	R^2	0,918	0,929	0,814	0,989
Freundlich	k_F (mg$^{1-1/n}$ L$^{1/n}$ g^{-1})	0,512	1,376	0,699	0,106
	n	0,958	1,309	1,109	0,669
	R^2	0,935	0,977	0,910	0,962

3.2.4. Effet de la température et calcul des paramètres thermodynamiques

De façon générale la température entraine des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. L'augmentation de la température favorise la mobilité des ions en solution et leur permet aussi une pénétration le plus loin possible dans les pores internes de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption. Le **Tableau 1** montre qu'une augmentation en température conduit à une augmentation de la capacité du colorant. Cela indique que le processus d'adsorption est favorable à des températures élevées [10].

L'étude thermodynamique renseigne sur les variations d'énergie ainsi que sur la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Le changement d'énergie libre (ΔG^o), le changement d'enthalpie (ΔH^o) et le changement d'entropie (ΔS^o) sont calculés à l'aide des relations de Gibbs-Helmholtz et de Van't Hoff [27]:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (4)$$

$$\Delta G^o = -RTlnk_C \quad (5)$$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques, à savoir ΔH^o, ΔS^o et ΔG^o ont été évaluées et sont consignées dans le **Tableau 2**. La valeur positive de ΔH^o suggère que la réaction est endothermique confirmant ainsi que le processus d'adsorption du BM sur l'EMM est favorable à température élevée. La valeur positive de ΔS^o reflète l'affinité entre les ions du BM et l'EMM et suggère une augmentation du désordre à l'interface solide/solution pendant l'adsorption du colorant. La spontanéité du processus d'adsorption se traduit par les valeurs négatives de ΔG^o [28].

Tableau 2: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur EMM.

$\boldsymbol{T}$ (°C)	$\boldsymbol{\Delta G^o}$ (kJ mol^{-1})	$\boldsymbol{\Delta H^o}$ (kJ mol^{-1})	$\boldsymbol{\Delta S^o}$ (J mol^{-1} K^{-1})
28	−25,88		
35	−27,02	53,75	264
45	−30,47		
55	−32,70		

3.2.5. Cinétique d'adsorption

La **Figure 6** représente l'application des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre aux données obtenues. Les paramètres calculés et les coefficients de régression permettant de valider le modèle sont reportés dans le **Tableau 3**. Au vu des valeurs de R^2, le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption. Les valeurs de $q_{e,cal}$ calculées pour les différentes concentrations du BM, reflètent bien celles obtenues expérimentalement, avec des coefficients de régression très proches de l'unité. Cet ordre de réaction laisse prédire une chimisorption. Cela implique que la réaction entre les groupements de surface de l'adsorbant et les ions du colorant basique en solution représente une étape non négligeable dans le processus d'adsorption [29]. La quantité adsorbée à l'équilibre s'est trouvée croitre au fur et à mesure que la concentration initiale en colorant augmente. Cela suggérerait qu'il y a une augmentation de la force motrice pour le transfert de masse, donc plus de molécules de colorant ont atteint la surface de l'adsorbant en peu de temps [57].

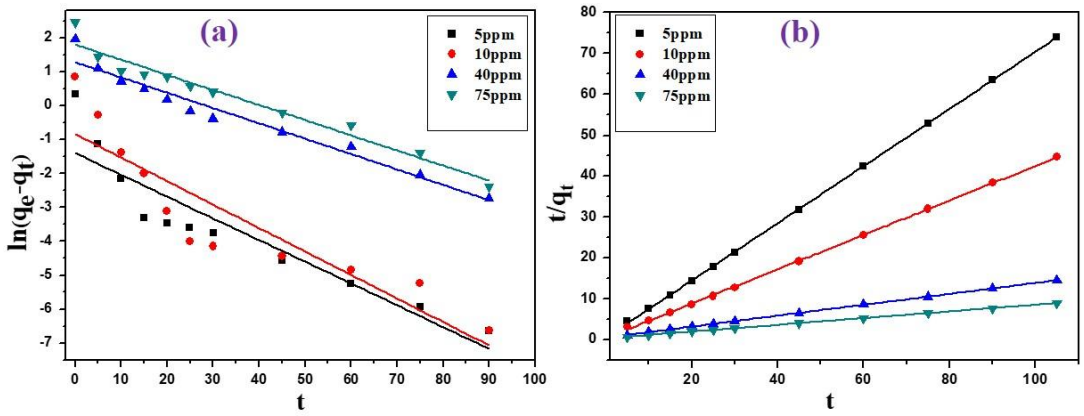


Figure 6: Représentation des modèles cinétiques du (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre lors de l'adsorption du BM sur les EMM.

Tableau 3: Paramètres de la cinétique d'adsorption du BM sur EMM.

C_i (mg L^{-1})	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	Pseudo–premier ordre			Pseudo–second ordre		
		$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2
5	1,42	0,25	-0,0642	0,8612	1,43	0,7850	0,9999
10	2,35	0,43	-0,0693	0,8289	2,38	0,3550	0,9997
40	7,21	3,65	-0,0453	0,9579	7,51	0,0282	0,9999
75	11,70	6,10	-0,0447	0,9585	12,18	0,0168	0,9993

4. Conclusion

L'objectif de ce projet de travail était de synthétiser un biosorbant à base d'épis de maïs capable d'éliminer le bleu de méthylène des milieux aqueux. Le test de caractérisation DRX a montré que les épis de maïs modifiés et magnétisés ont été préparés avec succès. Les influences de plusieurs paramètres sur le processus d'adsorption tels que le temps de contact, le dosage de l'adsorbant, la concentration initiale, le pH et la température, ont été discutées.

Pour différentes masses utilisées pour l'adsorption, la masse optimale déterminée est de 5 g/L. Les résultats de l'étude cinétique ont montré que la capacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps. Cette augmentation est visible au début du processus puis se stabilise à une valeur maximale au-delà de laquelle l'équilibre est atteint. Le temps d'équilibre déterminé était de 105 minutes. La cinétique de rétention concernant les épis de maïs a montré que cette dernière était mieux décrite par une cinétique du pseudo-second ordre, indiquant que la fixation des molécules du BM sur l'EMM est faite par une chimisorption.

Les expériences réalisées pour la détermination de l'effet de la variation du pH de la solution, ont permis de déterminer le domaine du pH pour l'élimination du BM par les épis de maïs magnétisés. En effet, l'adsorption du BM dans le milieu basique est meilleure que dans le milieu acide. Un pourcentage d'adsorption de BM de 98,25 % à pH 12,04 a été trouvé, et le biosorbant pouvait facilement être régénéré et réutilisé jusqu'à cinq cycles d'adsorption-désorption, sans aucune perte importante de masse. Quant à l'effet de la température, il a indiqué que le processus d'adsorption était meilleur à des températures élevées.

Des modèles d'isotherme d'adsorption étudiés, celui de Freundlich semblait être, au regard des coefficients de corrélation, le meilleur pour décrire le phénomène d'adsorption du BM sur l'EMM, mais les constantes de Freundlich liées à l'hétérogénéité de surface (n) indiquaient que celui-ci n'était pas favorable. Par conséquent, le modèle de Langmuir, ayant des facteurs de séparation compris entre 0 et 1, a été choisi comme isotherme modèle.

De plus, la séparation magnétique a présenté des avantages, comme une séparation facile des solutions et la possibilité de traiter une grande quantité d'eaux usées en peu de temps. Ce travail ouvre une nouvelle voie pour l'élimination efficace des colorants cationiques des eaux usées à l'aide d'un adsorbant biodégradable et respectueux de l'environnement. Cependant, une étude beaucoup plus poussée sur la compétitivité entre le BM et d'autres cations présents dans des solutions réelles reste à être menée.

5. Références

[1] I. Levchuk, J.J.R. Marquez, M. Sillanpaa. Chemosphere 192 (2018) 90–104.
[2] A. Lalmi, K.–E. Bouhidel, B. Sahraoui, C.E.H. Anfif. Hydrometallurgy 178 (2018) 287–293.
[3] C.C. Wu, S. Ghosh, K.J. Martin, A.J. pinto, V.J. Denef, T.M. Olson, N.G. Love. Environ. Sci. Water Res. Technol. 3 (2017) 830–843.
[4] S.P. Mishra, M.R. Ghosh. J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 103641.
[5] M. Asadollahi, D. Bastani, S.A. Musavi. Desalination 420 (2017) 330–383.
[6] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter. J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 322–333.
[7] J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 240 (2004) 55–61.
[8] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, J.C.P. Vaghetti, N.M. Simon, T. Calvete, R.C. Veses. J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1213–1222.
[9] H. Deng, J. Lu, G. Li, Ge. Zhang, X. Wang. Chem. Eng. J. 172 (2011) 326–334.
[10] K. Al–Mokhalelati, I. Al–Bakri, N. Al Shibeh Al Wattar. J. Phys. Org. Chem. 34 (2021) e4193.
[11] A. H. Jawa , A.S. Abdulhameed, L.D. Wilson, S.S.A. Syed–Hassan, Z.A. Al–Othman, M.R. Khan. Chin. J. Chem. Eng. 32 (2021) 281–290.
[12] Z. Heidarinejad, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, M. Heidari. J. Mol. Liq. 264 (2018) 591–599.
[13] M. Baysal, K. Bilge, B. Yılmaz, M. Papila, Y. Yürüm. J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 1702–1713.
[14] A.H. Jawad, K. Ismail, M.A.M. Ishak, L.D. Wilson. Chin. J. Chem. Eng. 27 (2019) 1716–1727.
[15] M.A. Islam, S. Sabar, A. Benhouria, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 74 (2017) 96–104.
[16] L.H.S. Sousa, C.M.S. Sabino, F.H.S. Júnior, J.S. Rocha, M.O. Castro, R.S. Alencar, L.S. da Costa, B.C. Viana, A.J. de Paula, J.M. Soares, A.G.S. Filho, L. Otubo, P.B.A. Fechine, A. Ghosh, O.P. Ferreira. Carbon 161 (2020) 758–771.
[17] W. Jiang, L. Zhang, X. Guo, M. Yang, Y. Lu, Y. Wang, Y. Zheng, G. Wei. Environ. Technol. 42 (2021) 2021.
[18] J. Wang, Z. Liao, J. Ifthikar, L. Shi, Z. Chen, Z. Chen. RSC Adv. 7 (2017) 18696–18706.
[19] N.B. Allou, N.S. Eroi, M.A. Tigori, P. Atheba, A. Trokourey. J. Mater. Sci. Chem. Eng. 11 (2023) 1−12.
[20] C.S. Nkutha, N.D. Shooto, E.B. Naidoo. S. Afr. J. Chem. Eng. 34 (2020) 151–157.
[21] M.M. Felista, W.C. Wanyonyi, G. Ongera. Sci. Afr. 7 (2020) e00283.
[22] Saruchi, V. Kumar. Arab. J. Chem. 12 (2019) 316–329.
[23] A.A. Inyinbor, D.T. Bankole, F.A. Adekola, O.S. Bello, T. Oreofe, K. Amone, A.F. Lukman. Sci. Afr. 19 (2023) e01471.
[24] B.F. Mekhalef, S. Kacha, A. Leboukh, K.D. Belaid. Rev. Sci. Eau 31 (2018) 109–126.
[25] S. Yadav, A. Asthana, R. Chakraborty, B. Jain, A.K. Singh, S.A.C. Carabineiro, Md.A.B.H. Susan. Nanomaterials 10 (2020) 170.
[26] M.D. Yehe, E. Odoh, B.N. Allou, P.G. Atheba, J.C. Dadje, G.K. Gbassi. Open J. Phys. Chem. 11 (2021) 197−219.
[27] N. Mabungela, N.D. Shooto, F. Mtunzi, E.B. Naidoo, M. Mlambo, K.E. Mokubung, S. Mpelane. S. Afr. J. Chem. Eng. 2023; 44: 283–296.
[28] L. Sellaoui, H. Guedidi, S. Knani, L. Reinert, L. Duclaux, A. Ben Lamine. Fluid Ph. Equilibria 387 (2015) 103−110.
[29] M. Sanaz, B. Dariush, S. Hadi. J. Mol. Struct. 1173 (2018) 541−551.

Valorisation des déchets agricoles en biocharbon contenant du graphène pour l'élimination du cyanure contenu des eaux des sites d'orpaillage.

Djè Daniel Yannick[1] , Yacouba Zoungranan[2*], Kouassi Kouadio Dobi-Brice[1], Ekou Lynda[1], Ekou Tchirioua[1]

[1] *Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*
[2] *Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly. B.P. 1328, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[*]***Email :*** *zoungranan@gmail.com*

Résumé
L'activité d'exploitation illicite de l'or ou orpaillage s'est accrue ces dernières années en Côte d'Ivoire. En 2022, sur l'ensemble des trente et une (31) régions que compte, le nombre de sites d'orpaillage été estimer a on estimait à environ huit cent un (801) sites d'orpaillage la Côte d'Ivoire. Les eaux polluées, issues de cette activité illégale, sont rejetées dans l'environnement sans traitement préalable, engendrant ainsi de nombreuses nuisances sanitaires et environnementales. Le cyanure, utilisé dans le processus d'extraction de l'or, constitue un polluant dans les rejets, susceptible d'entraîner une inhibition du fonctionnement de la mitochondrie chez l'homme, de provoquer des céphalées, des étourdissements, des battements cardiaques irréguliers, des convulsions, des évanouissements et même une mort rapide.
L'étude a consisté à élaborer du biocharbon contenant du graphène, pour servir d'adsorbant pour l'élimination du cyanure dans les eaux contaminées. Le biocharbon de graphène (BGp) a été préparé à partir de coques de graines de palmiste. Les effets des paramètres, tel que, la concentration initiale, la masse d'adsorbant et le temps de contact sur l'efficacité d'adsorption ont été étudiés. L'étude a montré une meilleure élimination du cyanure par le BGp par rapport au biocharbon simple. Le processus d'adsorption cinétique du pseudo-second ordre traduisant une chimisorption rapide à l'interface solide-liquide. L'absorption est parfaitement décrite par l'isotherme de Freundlich. Il serait toutefois intéressant d'élargir les tests avec des polluants métalliques.
Mots clé : Orpaillage, Cyanure, Graphène, Adsorption

Valorization of agricultural waste into biochar containing graphene for the elimination of cyanide contained in water from gold mining sites

Abstract
Illegal gold mining or gold panning has increased in recent years in Côte d'Ivoire. In 2022, out of all thirty-one (31) regions, the number of gold panning sites was estimated at about eight hundred and one (801) gold panning sites in Côte d'Ivoire. The polluted water resulting from this illegal activity is discharged into the environment without prior treatment, thus causing numerous health and environmental nuisances. Cyanide, used in the gold mining process, is a pollutant in the tailings, which can cause inhibition of mitochondrial function in humans, headaches, dizziness, irregular heartbeats, convulsions, fainting and even a quick death.
The study consisted in developing biochar containing graphene, to serve as an adsorbent for the elimination of cyanide in contaminated water. Graphene biochar (BGp) was prepared from palm kernel seed husks. The effects of parameters, such as the initial concentration, the adsorbent mass and the contact time on the adsorption efficiency were studied. The study showed better removal of cyanide by BGp compared to simple biochar. The pseudo-second-order kinetic adsorption process reflecting rapid chemisorption at the solid-liquid interface. Absorption is perfectly described by the Freundlich isotherm. However, it would be interesting to extend the tests with metallic pollutants.
Keywords: Bricks, Clay, Plastics, Pollution

1. Introduction

L'activité minière est considérée comme un moteur de croissance susceptible d'induit rapidement le développement socio-économique dans les pays producteurs. En Côte d'Ivoire, l'exploitation industrielle de l'or a connu une croissance significative au cours de ces dernières décennies. Les exportations aurifères étant passées de 32,478 tonnes en 2019 à 38,523 tonnes en 2020 soit plus de 5 tonnes d'augmentation en espace d'une année [1].Cette dynamique de croissance de l'activés d'exploitation légale est malheureusement perturbé par des exploitions illégales et artisanales connu sous le nom d'orpaillage. L'orpaillage est devenu un problème de sécurité sanitaire et environnemental de fait de sa prolifération à travers toutes les régions du pays [2]. Les sites d'orpaillage sont en général situés en bordure de cours d'eau pour les besoins de traitement et de lavage du minerai. Les eaux usées issues des différents processus de traitement sont rejetées dans l'environnement sans traitement préalable, alors que de nombreuses substances utilisées dans le processus de traitement sont connues pour les caractères de polluants, aussi bien pour la santé humaine qu'animal. En effet, des produits chimiques tels que le mercure, le cyanure ; le zinc et l'acide nitrique sont utilisés dans la chaine d'activité [3]. Le cyanure ciblé dans ce travail est utilisé pour la

récupération des résidus d'or après amalgamation [4]. L'ingestion volontaire ou accidentelle du cyanure peut provoquer chez l'homme des nuisances allant de simples malaises à des pathologies graves pouvant provoquer la mort.[5;6]. Il existe plusieurs méthodes de traitement chimique et physique pour éliminer le cyanure dans les milieux contaminés. Les méthodes telles que la méthode d'électrocoagulation [7], la bioremédiation [8], l'électrooxydation [9] sont déjà utilisées comme approche d'élimination du cyanure dans les eaux contaminées. Toutefois, ces méthodes sont limitées par les coûts d'opération et la création de sous-produits encore dangereux [10]. La méthode d'adsorption qui consiste en une fixation d'un adsorbat à la surface d'un adsorbant constitue une alternative aux méthodes d'éliminations complexes et coûteuses [11–13]. De nombreux adsorbants tels que le charbon actif [14;15] et les zéolithes [16] sont utilisés dans le processus d'adsorption. Ces adsorbants traditionnels riches en carbone dont le potentiel d'adsorption limite les sites internes [17]. C'est pourquoi de nouveaux adsorbants synthétiques à structure étendue suscitent de plus en plus d'intérêt au niveau de la communauté scientifique. Parmi ces nouveaux adsorbants figure le graphène qui est une monocouche de carbone hybridé sp2. Le graphène présente une nature hydrophile et une densité de charge élevée susceptible d'induit de meilleure capacité d'adsorption [18]. Le graphite naturel ou synthétique est considéré comme la source primaire du graphène. L'obtention du graphite naturel ou synthétique requiert des températures et des coûts élevés [19]. De plus, les nanofeuillet obtenus à partir du graphite sont instables dans l'eau et ont tendance à s'auto agréger limitant ainsi leur capacité d'adsorption des polluants [17]. De plus en plus, la biomasse carbonée est utilisée comme matériau précurseur pour l'obtention du graphène. Dans cette étude, des coques de graines de palmiste (déchet agricole) sont utilisées comme sources de carbones pour l'obtention d'un biocharbon contenant du graphène (BGP) contenant du graphène. Il s'agit d'une conversion de la biomasse en un matériau semblable au graphène composé de nanofeuillet stable susceptible de résoudre les problèmes d'auto agrégation de nanofeuillet cité plus haut. Le matériau élaboré et caractérisé sera utilisé dans les essais d'élimination du cyanure en solution aqueuse. Les paramètres cinétiques et les isothermes de la réaction d'adsorption seront déterminés.

2. Matériel et méthodes

2.1 Collecte de la biomasse

Les noyaux des graines de palmier à huile (*Elaeis guineensis*) de la variété hybride *dura x pisifera* ont servi comme biomasse pourvoyeuse de carbone. Elles ont été collectées comme déchet domestique dans la ville Bonoua (5°16"N, 3°31"W) située au sud-Est de la capital Abidjan (Côte d'Ivoire). Les noyaux collectés ont été acheminés au laboratoire.

2.2 Synthèse du BGp

Les noyaux des graines de *Elaeis guineensis* ont été concassés pour séparer les amandes des coques. Les coques obtenues sont soigneusement lavées à l'eau distillée et séchées à l'étuve à 105°C pendant 48 h. La synthèse du BG a été effectuée en se servant de la méthode de Xiao et al [17] .La synthèse du BGp a été effectuée en deux (2) étapes. L'étape de la graphitisation avec du chlorure de fer ($FeCl_3$) et l'étape d'activation avec chlorure de zinc ($ZnCl_2$).

2.3 Caractérisation

2.3.1 Taux d'humidité

Dans un creuset en céramique de masse m_0, une quantité de BGp est introduite et la masse m_1 de l'ensemble est prise à la température ambiante. L'ensemble est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h, puis pesé après refroidissement pour obtenir la masse m_2 Le taux d'humidité (H) est calculé par la formule suivante :

$$H\,(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

2.3.2 Taux de cendre

Il vise à déterminer la partie inorganique du BGp. Dans un creuset en céramique de masse m_0, une quantité de BGp est introduite et la masse m_1 de l'ensemble est prise à la température ambiante. L'ensemble est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h, puis placé dans un four à moufle et calciné à 650° C pendant 1 heure. Après refroidissement, l'ensemble (creuset + cendres) est pesé pour obtenir Le taux de cendres (A) est calculé par la formule suivante :

$$A(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

2.3.3 Point de charge nulle

Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) représente le pH pour lequel la charge électrique globale du BGp est nulle, soit par absence totale de charge soit par compensation exacte des charges positives et négatives. Dans une série de 7 béchers, contenant chacun 50 mL d'une solution de NaCl, on ajoute du HCl ou du NaOH de sorte à ajuster les valeurs initiales de pH (pHi). Les valeurs du pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre. Pour la suite, 1 g de BGp est placé dans chaque bécher et l'ensemble maintenu sous agitation pendant 48 heures. Après agitation et filtration, les valeurs finales du pH (pH_f) des solutions sont déterminées. La représentation du graphe pHf - pHi = f (pHi) coupe l'axe des abscisses au point de charge nulle noté pH_{PZC}).

2.4 Etude en batch de l'adsorption du BGp

2.5 Méthodologie

Pour tous les test un stock d'une solution mère de cyanure de potassium à C_0 = 50 mg/L soigneusement préparés. Les différentes concentrations C_i ont été obtenu par dilution de la solution mère. Pour chaque expérience, une masse de masse m= 0,1 g de BGp est placé dans un bécher contenant une solution V_i= 50 mL de cyanure de potassium à une concentration C_i. Le mélange est agité pendant un temps donné. Après agitation le mélange est filtré pour obtenir un volume final V_f. L'analyse du cyanure résiduel est faite à l'aide de la méthode pyridine-pyrazalone en utilisant des réactifs de cyaniver en poudre HACH.

Les densités optiques sont lues à 612 nm l'aide d'un photospectrometre. Les concentrations C_i (initiale) et C_f (finale) sont lus à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisé avec la solution de cyanure de potassium dans de l'eau bidistillée. La capacité d'adsorption (q) du BGp est déterminée à l'aide de l'équation suivante.

$$q = \frac{C_i V_i - C_f V_f V}{m} \quad (3)$$

2.5.1 Etude des effets de la variabilité de quelques paramètres physicochimiques

L'effet du temps de contact du BGp en solution, a été étudiée en plaçant 0,1 g de BGp dans chacun des huit (8) béchers contenants chacune 50 ml de solutions de cyanure à C_i = 1 mg/L. Huit (8) durées d'agitations ont été fixées relativement à chaque bécher allant de 5 min à120 min.

L'influence de la concentration initiale de la solution de cyanure sur l'efficacité d'absorption a été évaluée avec des concentrations C_i comprise entre 1 $mg.L^{-1}$ et 10 $mg.L^{-1}$ le temps d'agitation est fixé pour ces essais à 1 heure sous agitation à 300 rpm.

L'effet de la masse de BGp en solution a été évalué en mettant en contact pendant 1 h à 300 rpm, des masses de BGp comprise entre 0,1 g et 0,5 g avec une solution de cyanure de potassium de 1 $mg.L^{-1}$.

2.4.3 Etude de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été appliqués aux données expérimentales issues de l'étude du temps de contact en solution. Ces modèles cinétiques comprenaient des équations pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, de Elovich et de diffusion intraparticulaire,

Le modèle pseudo-premier ordre ou équation de Lagergren (1898) [20] est représenté sous sa forme linéaire par :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t = f(t) \qquad (4)$$

Où qe et qt (mg/g) sont respectivement, la capacité d'adsorption à l'équilibre et celle au temps t (min). k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la réaction.

Le modèle pseudo-second [21] ordre est représenté sous sa forme linéaire par l'expression suivante

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t = f(t) \quad (5)$$

Avec qe et qt (mg/g) sont respectivement, la capacité d'adsorption à l'équilibre et celle au temps t (min). k_2 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la réaction.

2.5.2 Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent de caractériser les propriétés des surfaces d'adsorption et de prédire la nature de la réaction d'absorption. Quatre modèles isothermes, relatifs à l'équilibre d'adsorption, ont été testés dans la présente étude. Il s'agit des isothermes de Langmuir, de Freundlich, Hasley et de Temkin.

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse d'une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant, présentant un nombre fini de sites d'adsorption avec des d'énergies d'adsorption uniformes [22].
L'équation de Langmuir est donnée sous la forme linéaire par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6)$$

Où Ce (mg.L^{-1}) est la concentration de la solution de cyanure et q_e(mg g^{-1}), la quantité de cyanure adsorbée à l'équilibre. K_L est la constante de Langmuir et q_m la capacité maximale de cyanure adsorbée.
L'isotherme de Freundlich décrit un processus d'adsorption non linéaire sur une surface hétérogène dans une approche multicouches.
La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

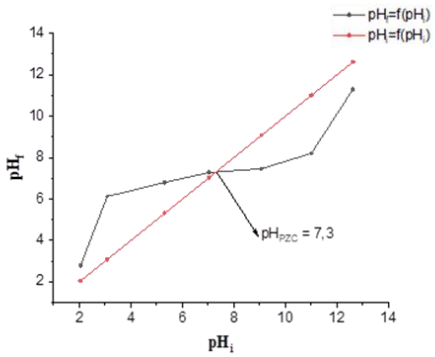
$$\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Où K_F est la Capacité d'adsorption (L/mg) et $1/n$ est l'intensité d'adsorption ; elle montre aussi la répartition relative de l'énergie et l'hétérogénéité des sites adsorbés.

3.Résultats et discussion

3.1 Caractéristiques du BGp

Le BGp synthétisé présente un taux d'humidité de 9.51 ± 0.10% pour une teneur en cendre de 11.74± 0.12 %. Le BGp est donc un matériau peu humide mais présentant un taux de cendre riche en matière inorganique.
Les résultats de la détermination du pH_{pzc} sont donnés sur la figure 1.



. **Figure 50**: pH aux charges nuls

3.1 Effet de temps de contact

Le résultat du temps de contact du BGp avec le cyanure est présenté sur la Figure 1. L'analyse du résultat montre que plus le temps de contact augmente, la quantité de cyanure adsorbé augmente jusqu'à atteindre un plateau traduisant l'équilibre chimique de l'adsorption.

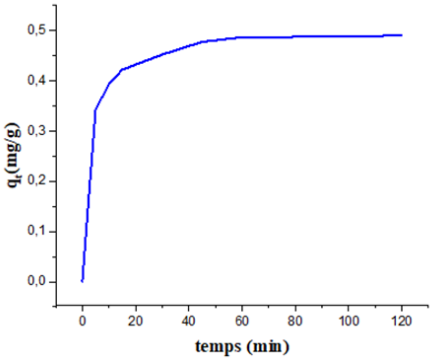


Figure 2 : Effet de masse du BGp

On constate qu'une concentration d'équilibre d'élimination du cyanure est obtenue en 60 min et que, par la suite, elle reste quasiment fixe, ce qui révèle une saturation des sites actifs. La figure 2 met en évidence le fait que l'adsorption du cyanure est très rapide au départ et qu'elle est suivie d'un plateau. On peut expliquer ce phénomène en se basant sur le mécanisme d'adsorption complété par l'hydrodynamique du système. Au

départ, la concentration de cyanure dans la solution et le nombre de sites actifs accessibles à l'adsorption sur la surface de l'adsorbant sont élevés, d'où la présence d'une force motrice maximale pour l'adsorption du cyanure. [23]

3.2 Effet de concentration du cyanure

L'étude de l'effet de concentration du cyanure a montré que la capacité d'adsorption augmente (0,47 à 4,66 mg/g) avec l'augmentation de la concentration initiale (1 à 10 mg.L^{-1})

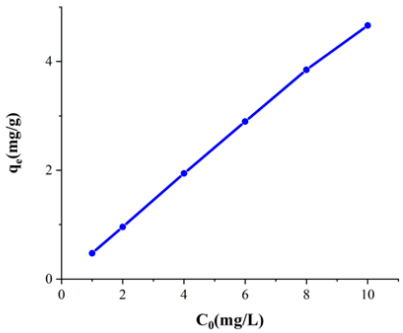


Figure 3: Effet de concentration

Ce résultat s'explique par la diffusion accrue du cyanure sur le BGp en raison sa forte force motrice due au gradient de concentration entre le BGp et le cyanure. Entrainant ainsi une augmentation du transfert de masse du cyanure vers la surface du BGp [23].

3.3 Effet de masse de BGp

L'effet du dosage de BGp pour l'adsorption du cyanure est illustré dans la figure ci-dessous.

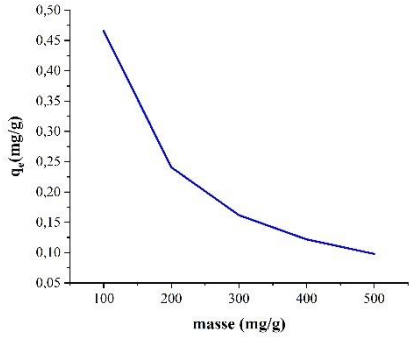


Figure 4: Effet de masse de cyanure

On observe que plus la dose de BGp augmente la quantité de cyanure adsorbé diminue allant de 0.47mg/g à 0.09mg/g. Ce phénomène pourrait être attribué au fait qu'en augmentant la dose de BGp cela implique un plus grand nombre de sites d'échanges disponibles pour l'interaction avec les ions de cyanure dont la concentration initiale est fixe [24].Ce résultat est similaire avec celui de **Sudipta Goswami et al** qui ont révélé une hausse de l'efficacité d'adsorption des GONps (22,90 à 24,93 mg g^{-1}) avec une élévation simultanée du dosage de l'adsorbant [25].

3.1 Model cinétique

La figure ci-dessous est représentation des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

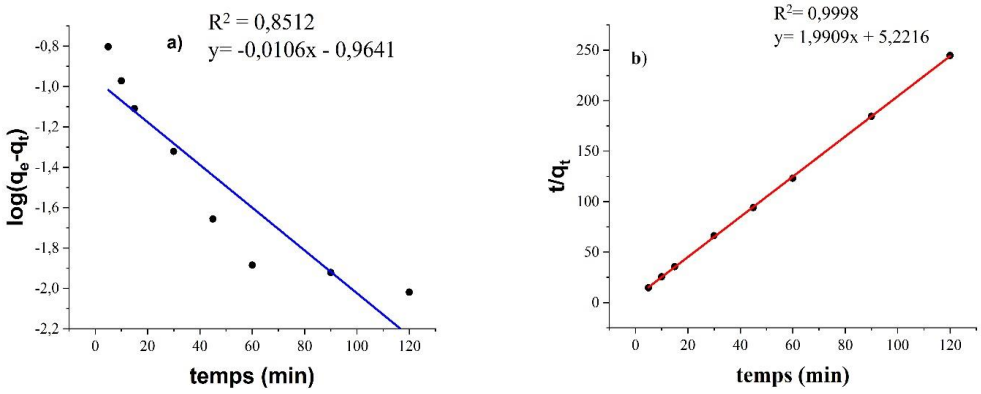


Figure 5:**a)** Pseudo-premier ordre et **b)** pseudo-second ordre

Tous les paramètres cinétiques calculés et les valeurs de coefficient de corrélation à partir des formes linéaires de différents modèles sont présentés dans le tableau 1

Tableau 39: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
q_{exp}(mg/g)	k_1(min^{-1})	q_e(mg/g)	R^2	k_2(min^{-1})	q_e(mg/g)	R^2
0,49	0,02	0,38	0,85	0,7	0,5	0,99

Au vu de ces résultats, il apparait que la valeur de R^2 est très élevée pour le modèle du pseudo-second ordre et dépassent celui obtenue avec le modèle du pseudo-premier. Les quantités fixées à l'équilibre q_e (q_{eth}= 0,5 mg/g) est très proches de la valeur retrouvée expérimentalement (q_{exp}= 0,49 mg/g). Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre. Ce qui est en accord avec les travaux de **Ali Behnamfard et Mohammad Mehdi** [26].

3.2 Analyse des données des isothermes d'adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption sont présentés par la figure 2.

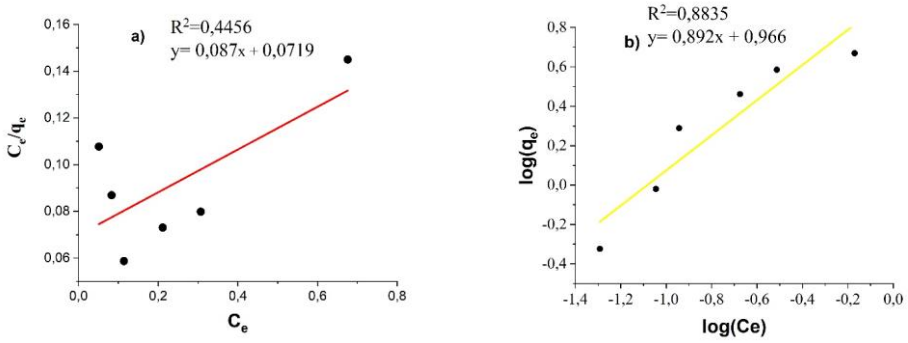


Figure 51 : a) Isotherme de Langmuir et b) Isotherme Freundlich

Tableau 40: Paramètres des Isotherme d'adsorption

	Freundlich			Langmuir		
Paramètres	R^2	n	K_F	R^2	Q_{max}	R_L
	0 ,88	1,11	9,25	0,45	11,38	0,14

Les coefficients de corrélation montrent que le modèle de Freundlich est meilleur que le modèle de Langmuir, c'est-à-dire que le processus d'adsorption est un processus d'adsorption multicouche [27]. Les valeurs numériques R_L=0,31 ($0 < R_L < 1$), indiquent que l'adsorption est favorable et correspond à un

processus d'adsorption chimique [28] et une valeur n=1,11 qui est supérieur à 1 indique que le biocharbon est appropriée pour l'adsorption du cyanure [43].

3. Conclusion

L'objectif de cette étude était de synthétisé du biocharbon contenant du graphène à partir de la biomasse. Le biocharbon. La cinétique d'adsorption du cyanure sur le biocharbon a été étudiée à l'aide de quatre modèles cinétiques. Les résultats obtenus montrent que les modèles cinétiques de de pseudo second ordre décrit mieux l'adsorption du cyanure sur le biocharbon. Le modèles de Freundlich est approprié pour décrire l'adsorption de cyanure sur le biocharbon. L'adsorption du cyanure sur biocharbon est essentiellement chimique. Le paramètre d'équilibre R_L et le paramètre 1/n indiquent que l'adsorption du cyanure sur le biocharbon est favorable. Le biocharbon contenant du graphène est donc indiqué pour l'élimination du cyanure en solution aqueuse sur les sites d'orpaillage.

5. Références :

[1] M. des mines et de la Geologie, "Exploitation minière industrielle," 2020. http://mines.gouv.ci/?page_id=1152 (accessed Aug. 22, 2022).

[2] L. Ben Ahmed, "Côte d'Ivoire / Orpaillage clandestin : plus de 800 sites détruits en 10 mois," *Anadolu Agency*. https://www.aa.com.tr/fr/afrique/côte-d-ivoire-orpaillage-clandestin-plus-de-800-sites-détruits-en-10-mois/2601199#:~:text=La gendarmerie ivoirienne a détruit,une publication officielle reçue lundi. (accessed Aug. 22, 2022).

[3] V. Kumar, V. Kumar, and T. C. Bhalla, "In vitro cyanide degradation by Serretia marcescens RL2b," vol. 3, no. 6, pp. 1985–1995, 2013, doi: 10.6088/ijes.2013030600019.

[4] G. T. Carling *et al.*, "Particulate and Dissolved Trace Element Concentrations in Three Southern Ecuador Rivers Impacted by Artisanal Gold Mining," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 224, no. 2, p. 1415, Feb. 2013, doi: 10.1007/s11270-012-1415-y.

[5] B. Desharnais, G. Huppé, M. Lamarche, P. Mireault, and C. D. Skinner, "Cyanide quantification in post-mortem biological matrices by headspace GC-MS," *Forensic Sci. Int.*, vol. 222, no. 1–3, pp. 346–351, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.forsciint.2012.06.017.

[6] Manila and P. Devi, "Hydrogen cyanide: Risk assessment, environmental, and health hazard," in *Hazardous Gases*, Elsevier, 2021, pp. 183–195. doi: 10.1016/B978-0-323-89857-7.00010-4.

[7] M. K. Chegeni, A. Shahedi, A. K. Darban, A. Jamshidi-Zanjani, and M. Homaee, "Simultaneous removal of lead and cyanide from the synthetic solution and effluents of gold processing plants using electrochemical method," *J. Water Process Eng.*, vol. 43, p. 102284, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102284.

[8] C. R. Lovasoa, K. Hela, A. A. Harinaivo, and Y. Hamma, "Bioremediation of soil and water polluted by cyanide: A review," *African J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 6, pp. 272–291, Jun. 2017, doi: 10.5897/AJEST2016.2264.

[9] H. Wang *et al.*, "Electroreduction recovery of gold, platinum and palladium and electrooxidation removal of cyanide using a bioelectrochemical system," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 18, p. 101007, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.biteb.2022.101007.

[10] M. M. Botz, T. I. Mudder, and A. U. Akcil, *Cyanide Treatment*. Elsevier B.V., 2016. doi: 10.1016/b978-0-444-63658-4.00035-9.

[11] J. Lin *et al.*, "Efficient adsorption removal of anionic dyes by an imidazolium-based mesoporous poly(ionic liquid) including the continuous column adsorption-desorption process," *Chemosphere*, vol. 272, p. 129640, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129640.

[12] A. Leudjo Taka, M. J. Klink, X. Yangkou Mbianda, and E. B. Naidoo, "Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: A review," *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, p. 117398, Nov. 2020. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117398.

[13] L. Das, S. Sengupta, P. Das, A. Bhowal, and C. Bhattacharjee, "Experimental and Numerical modeling on dye adsorption using pyrolyzed mesoporous biochar in Batch and fixed-bed column reactor: Isotherm, Thermodynamics, Mass transfer, Kinetic analysis," *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100985, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.100985.

[14] J. Xia, R. Marthi, J. Twinney, and A. Ghahreman, "A review on adsorption mechanism of gold cyanide complex onto activation carbon," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 111, pp. 35–42, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.04.014.

[15] G. G. Stavropoulos, G. S. Skodras, and K. G. Papadimitriou, "Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 74, pp. 182–185, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.09.060.

[16] I. Maulana and F. Takahashi, "Cyanide removal study by raw and iron-modified synthetic zeolites in batch adsorption experiments," *J. Water Process Eng.*, vol. 22, no. September 2017, pp. 80–86, 2018, doi:

10.1016/j.jwpe.2018.01.013.

[17] X. Xiao, B. Chen, L. Zhu, and J. L. Schnoor, "Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 21, pp. 12644–12652, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03639.

[18] P. Banerjee, S. Sau, P. Das, and A. Mukhopadhayay, "Optimization and modelling of synthetic azo dye wastewater treatment using Graphene oxide nanoplatelets: Characterization toxicity evaluation and optimization using Artificial Neural Network," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 119, pp. 47–57, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.022.

[19] U. Sierra, P. Álvarez, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría, and R. Menéndez, "Cokes of different origin as precursors of graphene oxide," *Fuel*, vol. 166, pp. 400–403, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.112.

[20] S. LAGERGREN, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe," *K. Sven. Vetenskapsakademiens*, vol. 24 (4), pp. 1–39, 1898.

[21] G. Ho, Y.S., Mc Kay, "Pseudo second order model for sorption processes.," *Process Biochem.*, vol. 34 (5), pp. 451-459., 1999.

[22] A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 362–371, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.12.034.

[23] N. Dwivedi, C. Balomajumder, and P. Mondal, "Comparative investigation on the removal of cyanide from aqueous solution using two different bioadsorbents," *Water Resour. Ind.*, vol. 15, pp. 28–40, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.wri.2016.06.002.

[24] G. Moussavi and R. Khosravi, "Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 724–730, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.086.

[25] S. Goswami, P. Banerjee, S. Datta, A. Mukhopadhayay, and P. Das, "Graphene oxide nanoplatelets synthesized with carbonized agro-waste biomass as green precursor and its application for the treatment of dye rich wastewater," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 106, pp. 163–172, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.01.003.

[26] A. Behnamfard and M. M. Salarirad, "Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 1, pp. 127–133, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.124.

[27] Y. Zhu, B. Yi, Q. Yuan, Y. Wu, M. Wang, and S. Yan, "Removal of methylene blue from aqueous solution by cattle manure-derived low temperature biochar," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 36, pp. 19917–19929, 2018, doi: 10.1039/c8ra03018a.

[28] F. Mekhalef Benhafsa, S. Kacha, A. Leboukh, and K. D. Belaid, "Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 31, no. 2, pp. 109–126, Oct. 2018, doi: 10.7202/1051695ar.

Élimination du lanthane et du cérium en solution par la magnétite-pectine-chitosan

Chaibou Yacouba Abdoul-Rachid* et Natatou Ibrahim

Université Abdou Moumouni de Niamey, (FAST), département de chimie, B.P : 10662 Niamey-NIGER
**Auteur de correspondance : arachidchaibou@gmail.com*

Un nanocomposite magnétite-pectine-chitosane (MPC) a été synthétisé en utilisant la méthode de co-précipitation. La structure et la morphologie du matériau ont été caractérisées par spectroscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). L'adsorption des ions lanthane et cérium sur le MPC a été examinée dans un système discontinu en fonction du pH initial de la solution, du temps de contact, de la concentration initiale et de la température. Les ions La(III)/Ce(III) ont augmenté lorsque le pH initial de la solution s'est élevé. Le pH optimal pour l'adsorption de La/Ce était de 5 pour atteindre l'adsorption maximale en 30 min. Le changement d'enthalpie (Δ°H), le changement d'entropie (Δ°S) et le changement d'énergie libre de Gibbs (Δ°G) ont été calculés comme paramètres thermodynamiques, dont les résultats suggèrent que l'adsorption était exothermique et spontanée. Pour déterminer les caractéristiques d'adsorption, on a appliqué les modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich, Temkin et Flory-Huggins. Par conséquent, le modèle isotherme de Langmuir décrit très bien les données d'adsorption. La capacité monocouche s'est avérée être de 8,17 mg/g et 9,72 mg/g pour le lanthane et le cérium, respectivement.
Mots clés : Nanocomposite ; Lanthane; Cérium; Adsorption

Removal of Lanthanum and Cerium from Aqueous Solution using Chitosan- functionalized Magnetite-Pectin

The present study synthesized Magnetite-Pectin-Chitosan (MPC) nanocomposite using a partial reduction co-precipitation method. The structure and morphology of the material were characterized by scanning electron spectroscopy (SEM), Xray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Vibrating Sample Magnetometry (VSM) .The adsorption of Lanthanum and Cerium ions onto MPC was examined in a batch system as the function of initial pH of the solution, contact time, initial concentration and temperature. The La (III)/Ce(III) ions increased when the initial pH of the solution elevated. The optimum of pH for La/Ce adsorption was 5 to reach the maximum adsorption within 30 min. Enthalpy change (Δ°H), entropy change (Δ°S) and Gibbs free energy change (Δ°G) were calculated as the thermodynamic parameters, the results of which suggested that the adsorption was exothermic and spontaneous. To determine the adsorption characteristics, one applied the models of Langmuir, Dubinin- Radushkevich (D-R), Freundlich ,Temkin and Flory- Huggins adsorption isotherms. Therefore, Langmuir isotherm model described the data of adsorption very well. The monolayer capacity was found to be 8.17 mg/g and 9.72 mg/g for Lanthanum and Cerium, respectively.
Key words: Nanocomposite; Lanthanum; Cerium; Adsorption

Introduction

Les éléments de terres rares (REE) sont un groupe de 17 éléments métalliques chimiquement similaires ; ces éléments vont du lanthane au lutécium et au scandium, l'yttrium est constitué de la série des lanthanides. Ils sont relativement abondants dans la croûte terrestre par rapport aux autres éléments exploités mais ne sont pas suffisamment concentrés pour une exploitation industrielle. Les minéraux de terres rares les plus importants extraits sont le xénotime [Ln(Th)PO_4], monazite [Ln(Th)PO_4] et bastnaésite [Ln(CO_3F)], mais ils n'ont pas été financés en tant que métal pur (Jorden et al., 2013 ; Kumari et al., 2015).

En raison de leurs différentes propriétés chimiques, métallurgiques, optiques, électriques et catalytiques, les éléments de terres rares ont diverses applications dans divers domaines des technologies de pointe telles que le nucléaire, les lasers, les matériaux magnétiques, les batteries (Palmieri et al., 2002 ; Eliseeva et Bunzli, 2011).

Les éléments lanthanides sont des isotopes importants des produits de fission produits à partir de combustible nucléaire irradié. Le comportement environnemental des lanthanides a suscité un grand intérêt dans les évaluations d'impact environnemental des déchets radioactifs à longue durée de vie (Sert et al., 2009 ; Ying et al., 2013).

Les milieux environnementaux et les humains sont menacés. Pour cette raison, il est crucial d'éliminer rapidement et efficacement ces impuretés des milieux aquatiques, grâce aux avancées technologiques.

De nombreuses études ont été réalisées pour éliminer et séparer les ions lanthane et cérium des solutions aqueuses (Wu Sun et Wang.2013 ; Hong et al. 2014 ; Marwani et al.2017 ; Bilal et al. 2022). Diverses méthodes utilisées pour éliminer ces ions métalliques des solutions aqueuses comprennent l'échange d'ions, l'extraction par solvant, la coagulation et la biosorption, l'adsorption. Parmi les méthodes typiques de traitement des eaux usées, la biosorption est un processus relativement nouveau dans l'élimination des contaminants de métaux lourds à l'aide de matériaux nanocomposites. Ce nouveau processus est à faible coût, temps de fonctionnement court et

technologie respectueuse de l'environnement. La biosorption est un processus dans lequel les ions métalliques en solution sont éliminés par la biomasse morte telle que les algues, les levures, les bactéries et les biopolymères. Parmi les polymères naturels utilisables pour la création de matériaux nanocomposites, la pectine est particulièrement intéressante (Birch et al. 2014). La pectine est un polysaccharide complexe contenant de l'acide 1,4-α-D-galucturanique. Ses propriétés dépendent du degré d'estérification. La pectine est biocompatible et bioactive. La pectine contient également le groupe hydroxyle, qui améliore ses propriétés chimiques, et le groupe -COOH, qui lie Fe_3O_4 via une liaison covalente (Foba-Tendo et al. 2013 ; Biswal et al. 2016). Les nanocomposites à base d'oxydes de fer ont à la fois des propriétés ferromagnétiques et peuvent également être non toxiques et biocompatibles grâce aux composés organiques. L'exploitation de macromolécules de pectine pour des nanocomposites ouvre la voie à un nouveau type de matériaux magnétiques. Les polymères chélateurs ont attiré l'attention dans l'adsorption des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses et dans l'assainissement de l'environnement. Le chitosane est un polysaccharide linéaire naturel composé de (1,4)-2-amino-2-désoxy-β-D-glucane et peut être fabriqué par désacétylation partielle de la chitine (Zargar et al. 2015).
Ainsi, dans ce travail magnétite-pectine (Fe_3O_4-pectine) nanobiocomposite utilisant la méthode de co-précipitation et la fonctionnalisation avec du chitosane a été utilisée pour éliminer le lanthane et le cérium de la solution aqueuse. L'effet du pH initial de la solution, la concentration initiale des ions métalliques, le temps de contact et la température ont été étudiés, les paramètres thermodynamiques et les études d'isothermes liées au procédé ont été réalisées.

Matériels et méthodes

Réactifs et matériaux

$La(NO_3)_3.6H_2O$, $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ont été obtenus auprès de Merck et un stock de solution de 500 mg / L de lanthane et de cérium a été préparé en dissolvant une quantité appropriée de sel métallique dans de l'eau déionisée et acidifié avec HNO_3 concentré pour éviter l'hydrolyse. Ammoniac NH_3 et l'acide nitrique HNO_3 solution ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions. Chlorure de fer $FeCl_3.6H_2O$ (Merck), sulfite de sodium Na_2SO_3 (Merck), de l'acide chlorhydrique HCl (Merck), de la pectine (Aldrich), du chitosan (Aldrich) et de l'éthanol (Merck) ont été utilisés pour la synthèse de magnétite-pectine-chitosan (MPC). Tous les produits chimiques et réactifs utilisés dans ce travail étaient de qualité analytique.

Expérience d'adsorption

Toutes les expériences de sorption ont été réalisées dans un agitateur thermostatique discontinu à eau en utilisant 15 mL de solutions La(III)/Ce(III) et 0,05 g d'adsorbant. L'effet du pH (2-6), du temps de contact (30-120 min), de la concentration (25 – 100 mg/L) et de la température (25 – 50 °C) sur la sorption La(III)/Ce(III) ont été étudié en changeant un paramètre et en gardant les autres constants. Après sorption, la solution a été filtrée à travers du papier filtre et la concentration de La(III)/Ce(III) dans les solutions a été déterminée à l'aide d'un instrument ICP-OES. L'efficacité d'adsorption (%) et la capacité d'adsorption (mg/g) sont calculées à l'aide des expressions suivantes :

$$\text{Adsorption } \% = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \times 100$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W}$$

Où C_j est la concentration initiale et Ce est la concentration d'équilibre des ions métalliques (mg/L), W est la masse d'adsorbant (g) et V est le volume de la solution aqueuse (mL).
Toutes les expériences ont été réalisées en double avec des erreurs expérimentales de l'ordre de ± 3 %.

Résultats

Caractérisation

La figure 1 montre les micrographies SEM de matériaux nanobiocomposites a) chitosan, b) magnétite-pectine et c) magnétite pectine-chitosan à différents grossissements. Ces micrographies ont été établies magnétite-pectine-chitosane (MPC) a été intégré à la surface de chitosane. Il est également montré que la texture du MPC est rugueuse et poreuse.

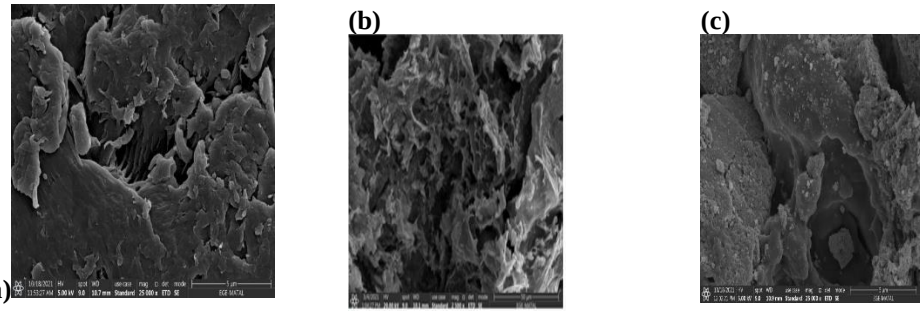
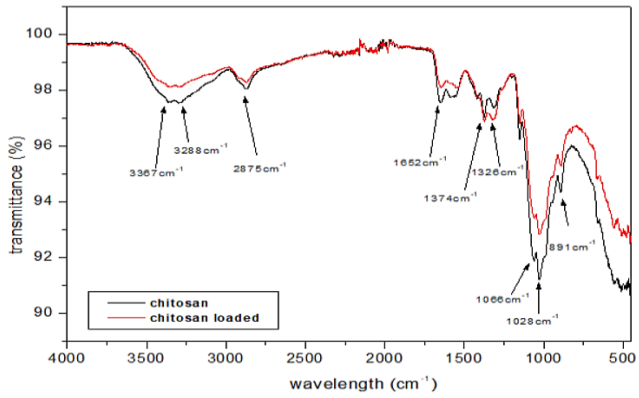


Fig.1 Images MEB de (a) chitosane, (b) pectine de magnétite et (c) magnétite-pectine-chitosane

Les spectres FTIR du MPC et du chitosane sont présentés sur la Fig.2 (a, b) respectivement. Dans les spectres du chitosane (Fig.2 (a)), avant et après absorption, les bandes d'adsorption à 3367 cm^{-1} et 3288 cm^{-1} sont liés au chevauchement des vibrations d'étirement O-H et N-H, le pic modéré à 2875 cm^{-1} indique la liaison C-H. Le pic à 1652 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement C=O de l'amide I. les bandes à 1374 cm^{-1} et 1326 cm^{-1} se révèlent des déformations symétriques. Cela peut être dû à l'adsorption de La/Ce. Les bandes à 1066 cm^{-1} et 1028 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement des bandes C-O dans l'anneau de C-OH, C-O-C et CH_2-OH. Le pic à 892 cm^{-1} ont révélé la flexion C-H du plan de l'anneau des monosaccharides (Shehap et al., 2021).
Dans les spectres MPC (Fig.2 (b)), le pic à 3340 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement –OH (Naushad et al. 2016 ; Busra Prill et Sabriye Yusan. 2021). La plus petite épaule large autour de 2900 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement O-H dans les carboxyles libres COOH connectés aux dimères par des liaisons hydrogène. Comme on le voit dans le MPC charger le pic à 1592 cm^{-1} indique que des contraintes COO- symétriques et asymétriques sont observées. Deux sommets 1374 cm^{-1} et 1316 cm^{-1} ont été attribués à la déformation symétrique. Ce résultat peut être dû à l'adsorption de La/Ce. Les bandes à 1023 cm^{-1} est due à la vibration associée à l'anneau squelettique des monomères de sucre de la pectine (Gong et al., 2012). La structure de Fe_3O_4 est prouvé par vibration d'étirement Fe-O à 545 cm^{-1}.

(a)



(b)

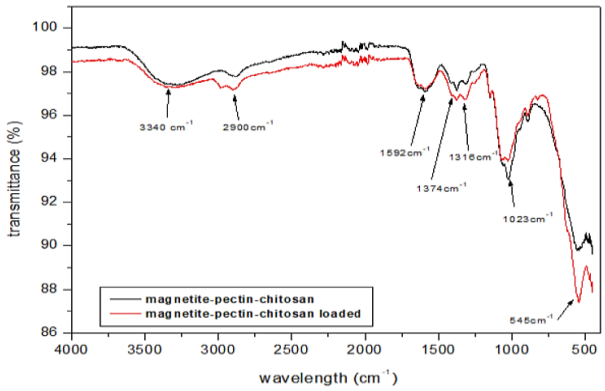


Fig.2 Spectres FTIR de (a) chitosan/chitosan chargé et (b) magnétite-pectine-chitosan/magnétite-pectine-chitosan chargé

XRD est une méthode pour déterminer le cristal de MPC et fournir des informations sur les formes chimiques et physiques des matériaux. La figure 3 montre les diagrammes XRD du chitosane et du MPC respectivement. Les pics aux valeurs 2θ de 30,1, 35,5, 43,5, 53,8, 57,1, 63,0 sont tout à fait identiques à la caractéristique du Fe_3O_4 cristal avec la phase spinelle cubique de la magnétite qui est en accord dans la littérature (carte JCPDS n°19-0629)(Yusan et al. 2014 ; Azari et al. 2017) et qui sont marqués par 220, 311, 400, 422 , 511 et 440 indices respectivement. La modification des nanoparticules de magnétite par la pectine n'a pas modifié la structure cristalline. Cependant, la modification de la pectine de magnétite par le chitosane modifie la structure de la magnétite-pectine. Le très faible pic de MPC détecté à une valeur 2θ de 20° est dû à la nature amorphe du chitosane (de Queiroz Antonio RSCM et al. 2017 ; Rahman et al. 2019).

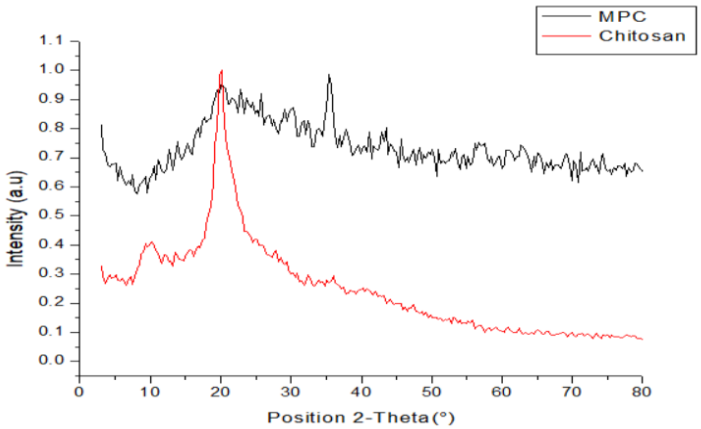


Fig.3 Modèle XRD de MPC et de chitosan

Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants contrôlant le processus d'adsorption. Elle affecte la charge de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation du métal en solution (Akzu et al.2005 ; C. KÜTAHYALI et al. 2010). L'effet du pH sur l'adsorption des ions La(III) et Ce(III) sur le MPC est illustré à la Fig.4. Le pourcentage d'adsorption des ions La (III) et Ce (III) a augmenté de pH 2 à pH 4. La faible adsorption à pH 2 peut être due au fait qu'à concentration élevée, le H^+ les ions sont préférentiellement adsorbés que les ions La(III) et Ce(III). L'adsorption à pH 6 n'a pas été envisagée en raison de la précipitation qui s'est produite dans la solution, ce qui indique l'hydrolyse des ions métalliques. Le diagramme E-pH de La-Ce-H_2O système illustré à la Fig.5 a été construit avec le logiciel HSC.6. A pH 6, le $La(OH)_3$ et $Ce(OH)_3$ espèces sont présentes dans la solution. L'adsorption supplémentaire des ions La (III) et Ce (III) par l'expérience MPC est effectuée à une valeur de pH 5.

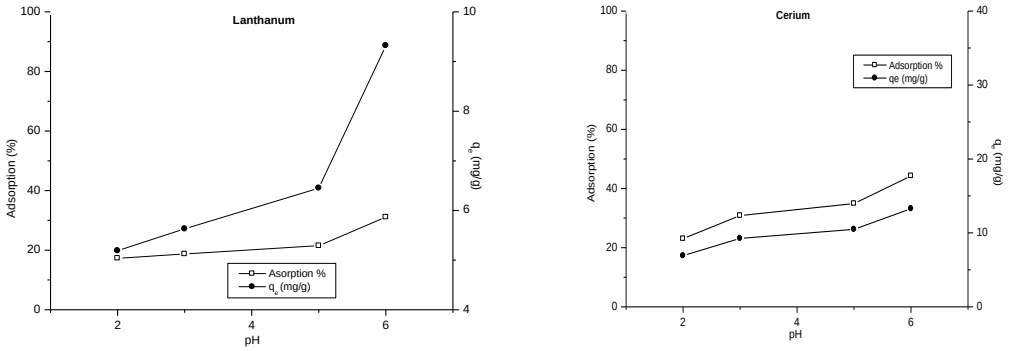


Fig.4 Effet du pH sur l'adsorption des ions Lanthane et Cérium sur le MPC. (Concentration initiale en Lanthane et Cérium : 100 $mg.L^{-1}$; temps de contact : 60 min ; quantité d'adsorbant : 0,05 g)

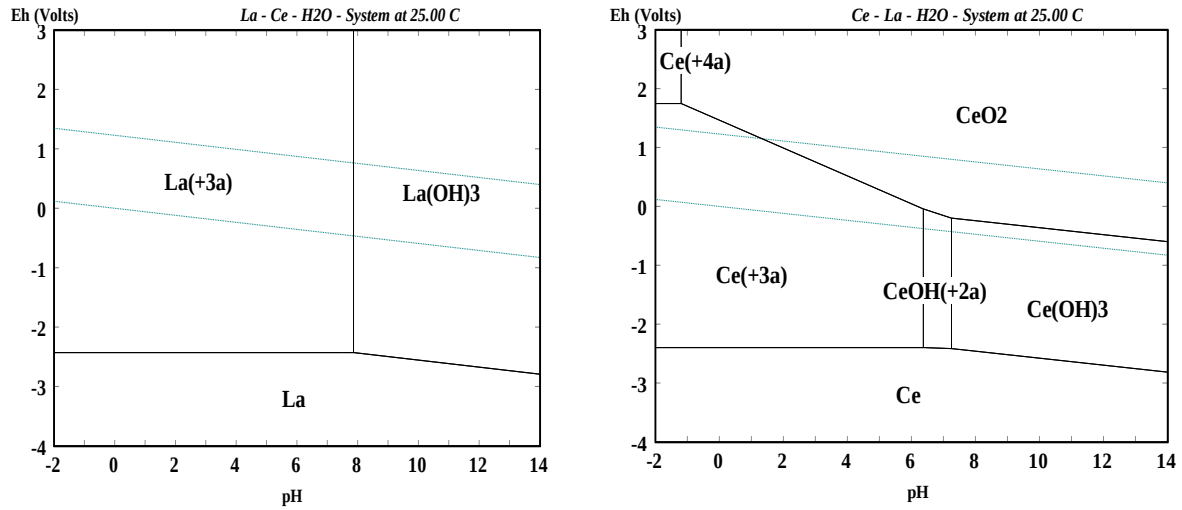


Fig.5 Diagramme Eh-pH pour La-Ce-H2O Système, [La] = 10^{-3} M, [Ce] = 10^{-3} M

Effet de concentration

L'adsorption de lanthane et de cérium sur l'adsorbant MPC en fonction de la concentration en métal a été étudiée de 25 à 100 mg/L. L'efficacité d'adsorption (%) et les capacités d'adsorption des ions La(III) et Ce(III) sont illustrées à la Fig.6. L'efficacité d'adsorption (%) a diminué en augmentant la concentration de La(III) et de Ce(III); ce résultat peut être dû à l'augmentation du nombre d'ions en compétition pour les sites de liaison disponibles sur la surface de l'adsorbant à haute concentration. Une concentration en ions La(III) et Ce(III) de 25 mg/L doit avoir le pourcentage d'adsorption le plus élevé de 68 % et 82 % pour La(III) et Ce(III) respectivement. Tandis que les capacités d'adsorption de La(III) et Ce(III) par le MPC augmentent avec la concentration initiale en métaux et atteignent l'équilibre. Ce résultat peut s'expliquer par la théorie selon laquelle le transfert de masse à l'interface solide-liquide est amélioré à mesure que la concentration initiale augmente (Akbas et al., 2021).

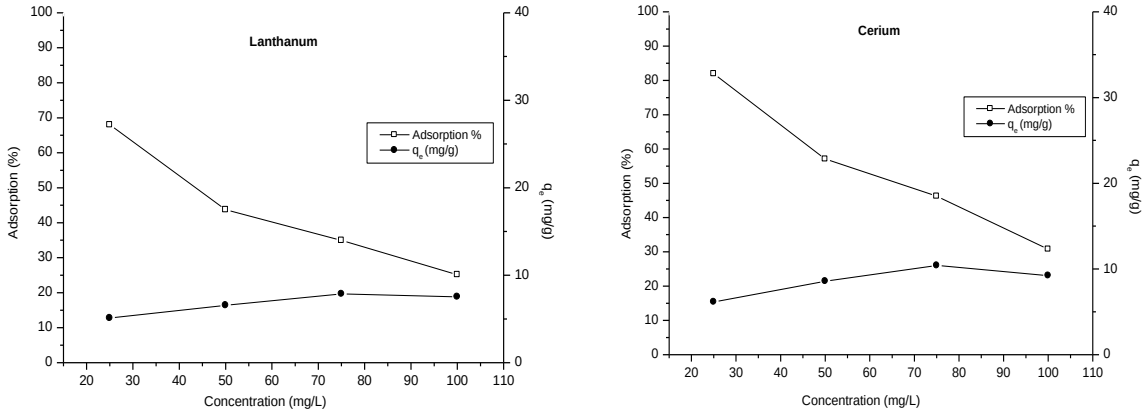


Fig.6 Effet des concentrations en ions Lanthane et Cérium (pH initial = 5 ; temps de contact : 60 min ; quantité d'adsorbant : 0,05 g)

Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de La(III) et Ce(III) sur MPC a été étudié dans la plage de 25 à 120 min en utilisant une concentration initiale de 25 mg/L d'ions métalliques à pH 5 et avec une quantité de 0,05 g d'adsorbant. . L'efficacité et la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact sont illustrées à la Fig.7. L'efficacité d'adsorption (%) et la capacité augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation et atteignent l'équilibre à environ 98 % de sorption. Le résultat de cette étude a montré que l'adsorption de La(III) et Ce(III) était rapide (Yusan et al., 2012). Le pourcentage élevé d'adsorption peut être dû au fait que les sites actifs sur l'adsorbant ont été remplis lorsque le temps d'agitation a été augmenté. Pour les études ultérieures, 30 minutes ont été utilisées pour les expériences de temps d'agitation d'adsorption.

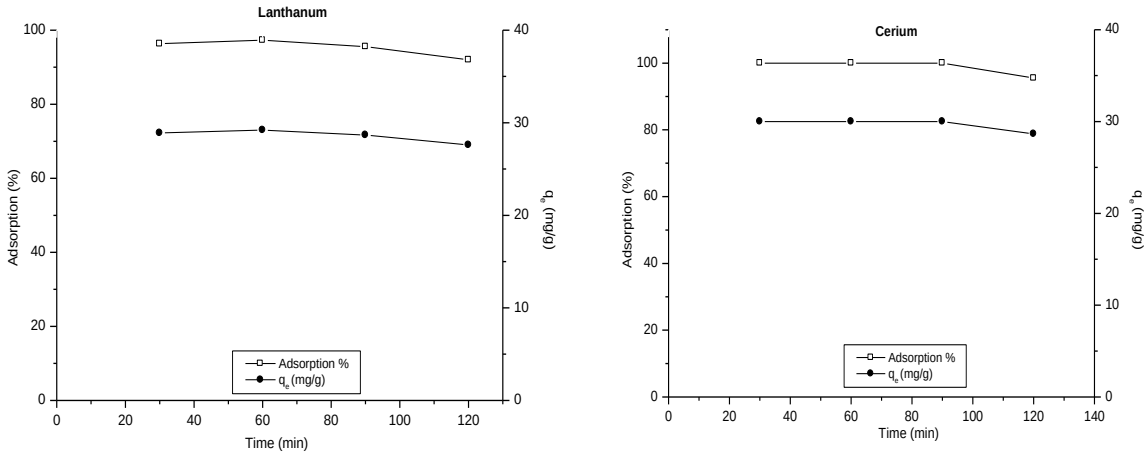


Fig.7 Effet du temps de contact sur l'adsorption de Lanthane et Cérium (concentrations initiales en ions Lanthane et Cérium : 25 mg.L^{-1}; pH = 5 ; quantité d'adsorbant : 0,05 g)

Effet de la température

Les expériences ont été réalisées à 25, 30, 40 et 50 °C. La concentration initiale en ions La(III)/Ce(III) était de 25 mg/L, le temps d'agitation était fixé à 30 min et la quantité de nanobiocomposite était de 0,05 g. La figure 8 montre que l'augmentation de la température n'affecte pas l'adsorption des ions La(III)/Ce(III).

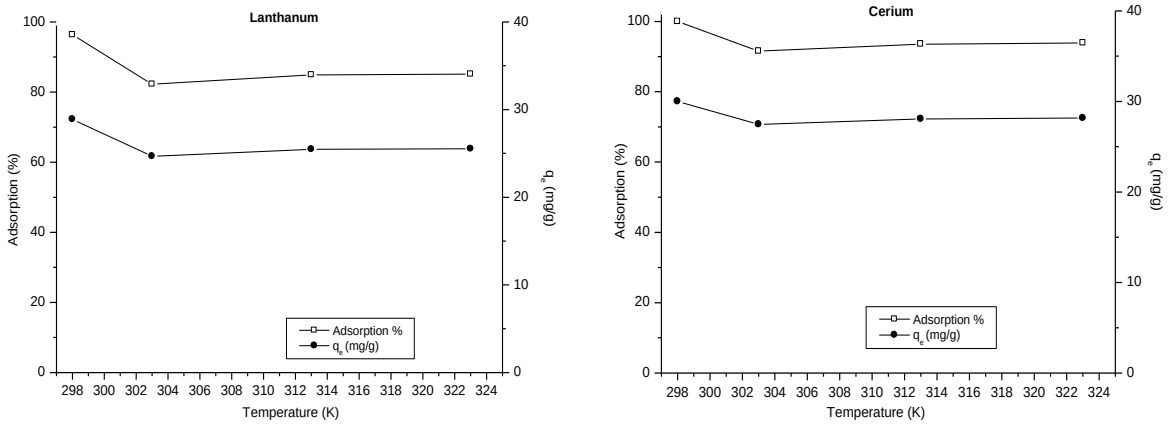


Fig.8 Effet de la température sur l'adsorption de Lanthane et Cérium (concentrations initiales en ions Lanthane et Cérium : 25 mg.L^{-1}; temps de contact : 30 min ; quantité d'adsorbant : 0,05 g)

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'enthalpie (ΔH°), le changement d'entropie (ΔS°) et le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) ont été calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Où R (8,314 J/mol.K) indique la constante des gaz

Les valeurs de et ont été calculées à partir de la pente et des interceptions des tracés de $\ln K_d$ contre 1/T. L'intrigue de $\ln K_d$ vs. 1/T pour l'adsorption de lanthane et de cérium est illustré à la Fig.9.

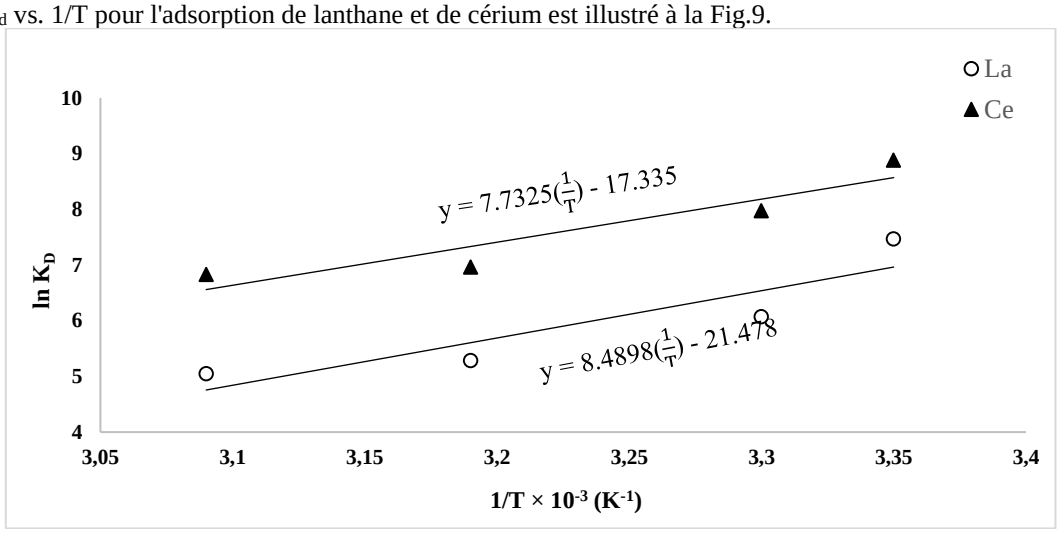


Fig.9 Parcelles de $\ln K_d$ versus 1/T pour l'adsorption de La/Ce sur MPC

Les valeurs de ΔH°, ΔS° et ΔG° sont données dans le tableau 1

MPC	ΔH°(KJ/mol)	ΔS°(J/molK)	ΔG°(KJ/mol)			
			289 K	303 K	313 K	322 K
La(III)	- 70.584	- 0.178	- 17.371	- 16.478	- 14.692	- 13.085
Ce(III)	- 64.288	- 0.144	- 21.339	- 20.619	- 19.177	- 17.880

La valeur négative de l'enthalpie (ΔH°) montre que l'adsorption des ions La(III)/Ce(III) est un processus exothermique. Lorsque la valeur de ΔH° est inférieure à 40 KJ/mol, le type d'adsorption peut être accepté comme processus physique. La valeur de ΔH° est de – 70,6 KJ/mol et – 64,3 KJ/mol pour l'adsorption des ions La(III) et Ce(III) sur MPC respectivement. Ce résultat indique que l'adsorption était de nature physique et impliquait donc des attractions de forces faibles (Liu et liu., 2008 ; A.E.Oral et al., 2020). La valeur négative de ΔS° pour La(III)/Ce(III) montre la charge dans le caractère aléatoire à l'interface de la solution MPC lors de l'adsorption. La

valeur négative de ΔG° montre que le processus d'adsorption est spontané pour l'adsorption La(III)/Ce(III). L'augmentation des valeurs de ΔG° est plus favorable à basse température (C. Gok et S. Aytas., 2009).

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont utiles pour confirmer le mécanisme du processus d'adsorption, soit l'adsorption sur la surface, le mécanisme de diffusion et la réaction chimique. Ce travail a utilisé les isothermes de Langmuir, Freunlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin et Flory-Hggins pour comprendre les données d'équilibre. Divers paramètres d'isothermes d'adsorption pour les ions La(III)/Ce(III) sur MPC sont donnés dans le tableau 2. Expériences d'adsorption avec des solutions de 25 mg/L à 100 mg/L La(III)/Ce(III) et 0,05 g de Les MPC ont été réalisées dans ces conditions (25°C, 15 mL, pH 5, 60 min) pour calculer les isothermes.

Isotherm model	Parameters	MPC	
		La(III)	Ce(III)
Langmuir	Q_0 (mg/g)	8.17	9.72
	b_L (L/mg)	0.20	0.61
	R^2	0.9296	0.9892
Freundlich	K_F (L/mg)	3.44	4.88
	n_F	5.15	5.72
	R^2	0.9296	0.8376
	R_L	0.05	0.02
Dubinin-Radushkevich	X_m (mg/g)	7.43	9.48
	E (Kj/mol)	0.33	0.53
	R^2	0.8839	0.89
	β (mol/J)²	0	0
Temkin	a_{TE} (L/g)	8.33	23.91
	b_{TE} (KJ/mol)	1.22	1.36
	R^2	0.9161	0.8035
Flory-Hggins	n_{FH}	0.56	0.08
	R^2	0.9387	0.12
	K_{FH}	0.016	0.007

Selon les coefficients de corrélation (R^2) pour les quatre modèles d'isothermes mentionnés ci-dessus, le modèle d'isothermes de Langmuir décrit très bien les données expérimentales d'adsorption de La(III)/Ce(III) sur MPC.

La capacité maximale d'adsorption (Q_0) et la constante d'équilibre d'adsorption (b_L) de MPC à partir des courbes de régression linéaire ont été calculées comme étant de 8,17 mg/g, 0,20 L/mg pour La(III) et 9,72 mg/g, 0,61 L/mg pour Ce(III). Ces résultats indiquent que les ions métalliques sont adsorbés sous la forme d'un revêtement monocouche à la surface de l'adsorbant. Des résultats similaires sur l'adsorption de lanthane sur un nacomposite magnétique à base de graphène ont été rapportés par Alparslan et al. (2020) avec des paramètres d'adsorption maximaux Q_0 = 49,75 mg/g, constante de l'équilibre d'adsorption b_L = 0,2545 L/mg et coefficient de corrélation R^2 = 0,99.

Les valeurs RL pour l'adsorbant MPC sont respectivement de 0,05 pour La(III) et 0,02 pour Ce(III). Ces valeurs sont comprises entre 0 et 1 et montrent que l'adsorption de La(III)/Ce(III) sur MPC est favorable dans les conditions expérimentales.

Conclusion

Dans ce travail, le nanocomposite magnétite-pectine-chitosane a été synthétisé par la méthode de co-précipitation par réduction partielle, qui est utilisée pour éliminer le lanthane et le cérium des solutions aqueuses. L'adsorption optimale du Lanthane et du Cérium a été trouvée à pH initial 5 et les équilibres d'adsorption sont atteints à 30 min. Les valeurs négatives de l'enthalpie et du changement d'énergie libre de Gibbs indiquent que le processus d'adsorption est exothermique et spontané. L'équilibre d'adsorption correspond au modèle d'adsorption de Langmuir. Selon ces études d'isothermes, les capacités d'absorption maximales de La(III) et Ce(III) de la magnétite-pectine-chitosane sont respectivement de 8,17 mg/g et 9,72 mg/g. Comme le suggère cette étude, le MPC peut être utilisé efficacement pour éliminer le lanthane et le cérium des solutions aqueuses.

Références

Akbas, Y.A. *et al.* (2021) 'Sorption of Ce(III) on magnetic/olive pomace nanocomposite:isotherm, kinetic and thermodynamic studies', *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), pp. 56782–56794. doi:10.1007/s11356-021-14662-3

Aksu, Z.; I. Isoglu, I.A. (2005) Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, 40*: 3031–3044.* doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004

Alparslan Enes Oral, Sule Aytas, Sabriye Yusan, Senol Sert, Cem Gok & Ozge Elmastas Gultekin (2020) Preparation and Characterization of a Graphene-Based Magnetic Nanocomposite for the Adsorption of Lanthanum Ions from Aqueous Solution, Analytical Letters, 53:11, 1812-1833. doi: 10.1080/00032719.2020.1719128

Aytas, S. et al. (2021) 'Preparation and characterization of magnetic graphene oxide nanocomposite (GO-Fe_3O_4) for removal of strontium and cesium from aqueous solutions', Characterization and Application of Nanomaterials, 4(1), p. 26. doi:10.24294/can.v4i1.1291

Azari A, Gharibi H, Kakavandi B, Ghanizadeh G, Javid A, Mahvi AH, Sharafi K, Khosravia T (2017) Magnetic adsorption separation process: an alternative method of mercury extracting from aqueous solution using modified chitosan coated Fe3O4 nanocomposites. J Chem Technol Biotechnol 92:188–200.

Bilal, M. *et al.* (2022) 'Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review', *Separation and Purification Technology*, 278(August 2021), p. 119510. doi:10.1016/j.seppur.2021.119510

Birch, N.P.; Schiffman, J.D. (2014). Characterization of Self-Assembled Polyelectrolyte Complex Nanoparticles Formed from Chitosan and Pectin. *Langmuir*, *30*, 3441–3447. doi: 10.1021/la500491c

Biswal T, Barik B, Sahoo PK. (2016). Synthesis and Characterization of Magnetite-Pectin-Alginate Hybrid Bionanocomposite. J Mater Sci Nanotechnol 4(2): 203. doi: 10.15744/2348-9812.4.203

Busra Prill and Sabriye Yusan (2021): Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles functionalized with different starch types, Particulate Science and Technology, DOI: 10.1080/02726351.2021.1967536

Ceren Kütahyali , Şenol Sert , Berkan Çetinkaya , Süleyman Inan & Meral Eral (2010) Factors Affecting Lanthanum and Cerium Biosorption on **Pinus brutia** Leaf Powder, Separation Science and Technology, 45:10, 1456-1462. doi: 10.1080/01496391003674266

De Queiroz Antonino R.S.C.M., B.R.P. Lia Fook, V.A. De Oliveira Lima, R.´I. De Farias Rached, E.P.N. Lima, R.J. Da Silva Lima, C.A. Peniche Covas, M.V. Lia Fook, et al., (2017). Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp (Litopenaeus vannamei Boone), Mar. Drugs 15 141. doi: 10.3390/md15050141

Dubinin, M.M. (1969) 'The potential theory of adsorption of gasAL THEORY OF ADSORPTION OF GASES AND VAP', *Chemical Reviews*, 60(2), pp. 235–241. doi: 10.1021/CR60204A006

Eliseeva, S. V., and J.-C. G. Bunzli. (2011). Rare earths: jewels for functional materials of the future. New Journal of Chemistry 35 (6):1165–76. doi:10.1039/C0NJ00969E

Flory, P. J. (1942). Themodynamics of high polymer solutions. **The Journal of Chemical Physics** 10 (1):51–61. doi:10.1063/1.1723621.

Foba-Tendo J.Ngenefeme., Namanga J. Eko., Yufanyi D. Mbom., Ndinteh D. Tantoh., Krause W. M. Rui., (2013). A One Pot Green Synthesis and Characterisation of Iron Oxide-Pectin Hybrid Nanocomposite. Open Journal of Composite Materials, 3(2). doi: 10.4236/ojcm.2013.32005

Foo, K. Y., and B.H. Hameed. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal** 156 (1):2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013

Gok, C., and S. Aytas. (2009). Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. **Journal of Hazardous Materials** 168 (1):369–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.063

Gong, J.-L., X.-Y. Wang, G.-M. Zeng, L. Chen, J.-H. Deng, X.-R. Zhang and Q.-Y. Niu. (2012). "Copper (II) Removal by Pectin-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite Adsorbent," Chemical Engineering Journal, Vol. 185-186, pp. 100-107. doi:10.1016/j.cej.2012.01.050

Hong, G., L. Shen, M. Wang, Y. Yang, X. Wang, M. Zhu, and B.S. Hsiao. (2014). Nanofibrous Polydopamine complex membranes for adsorption of lanthanum (III) ions. Chemical Engineering Journal 244:307–16. doi:10.1016/j.cej.2014.01.073

Hosseini, M., Mertens, S.F.L., Ghorbani, M., Arshadi, M.R., (2003). Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. Materials Chemistry and Physics 78, 800–807. doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5

Huggins, M. L. (1942). Some properties of solutions of long-chain compounds. **The Journal of Physical Chemistry** 46 (1):151–8. doi:10.1021/j150415a018

Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., (2013). A review of the bene**fi**ciation of rare earth element bearing minerals. Miner. Eng. 41, 97–114. doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017

Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y., (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review. Miner. Eng. 79, 102–115. doi.org/10.1016/j.mineng.2015.05.003

Liu, Y., and Y. J. Liu. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology** 61 (3):229–42. doi:10.1016/j.seppur.2007.10.002

Marwani, H. M., H. M. Albishri, T. A. Jalal, and E. M. Soliman. (2017). Study of isotherm and kinetic models of lanthanum adsorption on activated carbon loaded with recently synthesized Schiff's base. Arabian Journal of Chemistry 10:S1032–S1040. doi:10.1016/j.arabjc.2013.01.008

Naushad, M., T. Ahamad, G. Sharma, A. H. Al-Muhtaseb, A. B. Albadarin, M. M. Alam, Z. A. ALOthman, S. M. Alshehri, and A. A. Ghfar. (2016). Synthesis and characterization of a new starch/SnO_2 nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg2þ metal ion. Chemical Engineering Journal 300:306–16. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.084

Palmieri, M.C.; Volesky, B.; Garcia, O. (2002) Biosorption of lanthanum using Sargassum fluitans in batch system. Hydrometallurgy, 67: 31–36. doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00133-0

Rahman. N.A., S. Abu Hanifah, N.N. Mobarak, M.S. Su'ait, A. Ahmad, L.K. Shyuan, L.T. Khoon. (2019). Synthesis and characterizations of o-nitrochitosan based biopolymer electrolyte for electrochemical devices, PLoS One 14 e0212066. doi: 10.1371/journal.pone.0212066

Sert, Ş., Kütahyalı, C., İnan, S., Talip, Z., Çetinkaya, B., and Eral, M., (2008). Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanos orientalis* leaf powder. Hydrometallurgy, 13-18. doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.006

Shehap, A.M. *et al.* (2021) 'Preparation and characterizations of high doping chitosan/MMT nanocomposites films for removing iron from ground water', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), p. 104700. doi:10.1016/j.jece.2020.104700

Torab-Mostaedi, M. *et al.* (2015) 'Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies', *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), pp. 559–573. doi:10.1007/s11164-013-1210-4

Wu, D., Y. Sun, and Q. Wang. (2013). Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. Journal of Hazardous Materials 260:409–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.042

Yin, S. , Wu, W. , Bian, X. , Luo, Y. and Zhang, F., (2013). Solvent Extraction of Lanthanum Ion from Chloride Medium by Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid with a Complexing Method. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2, 75-79. doi.org/10.4236/ijnm.2013.22010

Yusan S, Korzhynbayeva K, Aytas S, Tazhibayeva S, Musabekov K. (2014) Preparation and investigation of structural properties of magnetic diatomite nanocomposites formed with different iron content. J Alloys Compd 608:8–13. doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.064

Yusan, S. *et al.* (2012) 'Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data', *Applied Clay Science*, 67–68, pp. 106–116. doi:10.1016/j.clay.2012.05.012

Yusan, S. *et al.* (2016) 'Sorption of Th(IV) onto ZnO nanoparticles and diatomite-supported ZnO nanocomposite: Kinetics, mechanism and activation parameters', *Radiochimica Acta*, 104(9), pp. 635–647. doi:10.1515/ract-2016-2581

Zargar, V., Asghari, M., & Dashti, A. (2015). A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. ChemBioEng Rev , 2*(3), 204–226.* doi.org/10.1002/cben.201400025

Production des briquettes combustibles à partir de la sciure de bois carbonisée.

Nganko Junior Maimou[*1,2] ; Koffi Ekoun Paul Magloire[*1] ; Gbaha Prosper[1] ; Toure Ousmane Alpha[2] ; Yao Kouassi Benjamin[1]

[1] : Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse de l'environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) INP – HB Coté d'Ivoire BP :1093 Yamoussoukro RCI.
[2] : Laboratoire Eau Energie Environnement et Procédés Industriels (LE3PI) ESP – UCAD BP :5085, Dakar – Fann, Sénégal
** : Auteur correspondant junior nganko@gmail.com*

Résumé
La crise énergétique Africaine est une cause de la déforestation. Cependant l'exploitation et la transformation du bois en continues génèrent de la sciure, une bioressource sous-évaluée [1]. Cette étude vise à valoriser la sciure carbonisée pour produire des biocombustibles à usage domestiques. Le pourcentage en liant, la pression de compactage et le temps de rétention sont étudiés par la méthodologie des surfaces de réponses de Box-Behnken. L'ANOVA a déterminé leurs significativités sur le pouvoir calorifique supérieur (HHV), le taux de cendre et l'indice de résistance aux chocs (IRI) [2]. Les briquettes sont caractérisées conformément aux normes ASTM D-(5865 et 3172). L'IRI est déterminé par le drop test [3]. Suites aux 17 expériences des plans Box-Behnken, le HHV varie entre 23074 et 26050 kJ/kg. La cendre est comprise entre 2,86 et 5,24%. L'IRI oscille de 136,36 à 500%. Le liant affecte significativement toutes les réponses (P-value<0.0001). Après optimisation, les conditions de production sont : liant 10%, pression 75kPa, temps de rétention 7,49 min. Les valeurs du HHV, la cendre et l'IRI sont respectivement de 25596 kJ/kg, 3,01 % et 375 %. En corrélant ces résultats à l'absence de certains métaux lourds, les briquettes produites sont adaptées pour des usages domestiques.
Mots clés : Sciure de bois ; briquettes de biocombustibles ; surfaces de réponses ; optimisation ;

Production of combustible briquettes from carbonized sawdust

Abstract
The African energy crisis is a cause of deforestation. However, the continuous exploitation and transformation of wood generates sawdust, an undervalued bioresource [1]. This study aims to valorize carbonized sawdust to produce biofuels for domestic use. The percentage of binder, compaction pressure and retention time are investigated by the Box-Behnken response surface methodology. ANOVA determined their significances on higher heating value (HHV), ash content and impact resistance index (IRI) [2]. The briquettes are characterized according to ASTM D-(5865 and 3172). The IRI is determined by the drop test [3]. As a result of the 17 experiments of the Box-Behnken designs, the HHV varies between 23074 and 26050 kJ/kg. The ash is between 2.86 and 5.24%. The IRI ranges from 136.36 to 500%. The binder significantly affects all responses (P-value<0.0001). After optimization, the production conditions are: binder 10%, pressure 75kPa, retention time 7.49 min. The values of HHV, ash and IRI are 25596 kJ/kg, 3.01% and 375%, respectively. Correlating these results with the absence of some heavy metals, the briquettes produced are suitable for domestic use.
Keywords: sawdust; biofuel briquettes; response surfaces; optimization;

1. Introduction

De nos jours, une attention particulière est accordée au développement des énergies renouvelables. Et l'accès à l'énergie est désormais considéré comme un droit fondamental et une condition nécessaire au processus de développement [4,5]. Cependant, il est estimé qu'environ un tiers de la population mondiale utilise encore du bois et du charbon comme combustible domestique [1]. La même source indique que l'usage de ces combustibles ligneux contribue fortement à la déforestation. La quette d'une énergie accessible, renouvelable, et écologique se fait alors ressentie. De plus, les leaders mondiaux prônent des initiatives visant à produire, distribuer et consommer les énergies nouvelles au détriment de leur concurrentes dites fossiles ou polluantes [6]. Face à ces problématiques, le potentiel énergétique de la biomasse et sa disponibilité font d'elle une excellente alternative [7] car elle contribue de manière significative à l'augmentation de la diversité énergétique [8]. Cependant, la faible densité énergétique, la diversité de taille, la forte teneur en humidité etc. sont des propriétés indésirables qui freinent l'utilisation de certaines biomasses comme combustibles [9]. Ces propriétés les rendent difficiles à manipuler, stocker et transporter. Certaines techniques permettent d'améliorer considérablement les propriétés de ces combustibles [10]. Dans un contexte africain où les déchets sont mal gérés et que les forêts tropicales subissent une pression sans cesse croissante pour satisfaire les besoins énergétiques, la valorisation des déchets en produits à haute valeur ajoutée pourrait être une solution efficace.
Pour atteindre l'objectifs de l'étude visant à modéliser et optimiser certains paramètres du procédé de production des briquettes combustible à partir de la sciure de bois carbonisée, le premier axe s'est

concentré à la recherche et la caractérisation du liant à base des résidus agro-industriel. Le second a modélisé, formulé, caractérisé les biocombustibles obtenus et déterminer les paramètres optimaux pour produire les briquettes de qualité en quantité.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage et prétraitement de la biomasse

La matière première utilisée est la sciure du Fraké (*Terminalia superba* Engl. & Diels) qui est une essence de bois tropicale de densité 0,54. Suite à l'enquête préalablement menée, il apparaît parmi les 5 essences les plus utilisées sur les 5 dernières années (2017-2021). Cette biomasse est obtenue auprès de la société de transformation du bois TRANCHIVOIRE basée à Abidjan. Puisqu'il n'y a pas de procédures d'échantillonnage standard spécifiées pour les matériaux issus de la biomasse [11], les échantillons sont soigneusement prélevés afin de les avoir de façon distincts sans aucun mélange.

Le séchage de la biomasse dans un séchoir direct fonctionnant avec du rayonnement solaire à 65°C pendant 48h en saison sèche (Novembre) a permis de diminuer son taux d'humidité (fig. 1). Le triage a permis d'éliminer les morceaux d'écorces, les chutes de bois et métaux. Avant et après séchage, le taux d'humidité de la biomasse est déterminé avec un HUMID Check (made in British Serial N° : 11057183). Une fois le prétraitement terminé, l'on passe à la carbonisation.



Figure 52 : Biomasse encours de séchage

2.2. Traitement thermochimique et pulvérisation de la biomasse

Le traitement thermochimique est réalisé dans un four à cornue équipé d'une tuyauterie pour la récupération du liquide pyroligneux. Le processus commence par l'introduction de la biomasse dans le four, suivi de l'installation des sondes du thermocouple pour surveiller les températures. Une fois que la combustion est enclenchée, les évents sont fermés et le processus de carbonisation est suivi attentivement en s'assurant que les différentes températures sont enregistrées dans la carte mémoire du thermocouple. Trois points de mesure sont pris en compte : un à l'intérieur du pyrolyseur (T1) et deux à l'extérieur (T2 et T3), comme illustré dans la figure 4(a) qui représente la modélisation du réacteur, tandis que la figure 4(b) montre l'image réelle du dispositif. À la fin de cette étape, le produit carbonisé est déchargé et stocké dans un récipient hermétiquement fermé pendant 3 heures pour arrêter le processus de carbonisation. Une fois refroidi, le biochar est pulvérisé dans un mortier en métal afin d'homogénéiser sa granulométrie, puis tamisé à l'aide d'un tamis de mailles de 1 mm de taille (RETSCH, fabriqué en Allemagne, numéro de série : 5939814).

Le tableau 1 présente les différentes parties de la figure 3 (a)

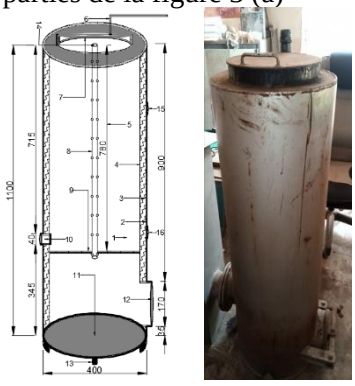


Figure 53 : Réacteur utilisé pour la carbonisation (a) vue schématique (b) image réelle

Tableau 41 : Codification des parties du réacteur de la fig. 3 a

Références	Significations
1	Dôme de carbonisation
2	Paroi extérieure
3	Isolation en laine de verre
4	Paroi intérieure
5	Hauteur utile
6	Orifice de récupération du liquide pyroligneux
7	Couvercle hermétique
8	Colone d'oxygénation
9	Grillage fin pour la rétention
10	Orifice de captage du gaz de synthèse
11	Fond du réacteur
12	Unité de décharge du biochar
13	Support du réacteur
14	Point de mesure de la température (T1)
15	Point de mesure de la température (T2)
16	Point de mesure de la température (T3)

2.3. Densification et séchage

La vitesse de compression est d'environ 1cm/s et est actionnée par l'intermédiaire d'une manivelle. Le temps de rétention de la briquette sous presse varie de 4 à 8min. Les pressions exercées oscillent entre 25 et 75 kPa. La fig. 5 (a) présente la presse mécanique utilisée et 5 (b) les briquettes obtenues. Apres densification, les biocombustibles sont laissés à l'ombre pour stabilisation pendant 24 heures pour éviter les chocs thermiques qui créent des fissurations sur les parois. Après cette stabilisation, les produits sont séchés au soleil pendant 21 jours jusqu'à obtention des masses sensiblement constantes.



(b)

Figure 54 : Presse mécanique utilisée (a) aspect des briquettes après compactage (b)

Le diagramme de la fig. 5 présente la synthèse de la méthodologie utilisée.

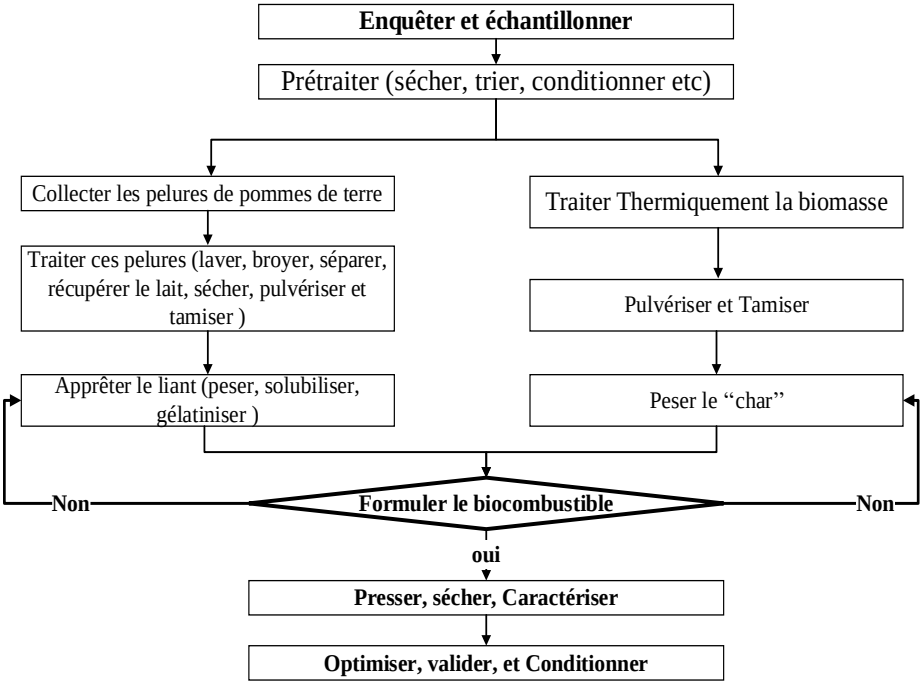


Figure 55 : Synthèse méthodologique.

3.Résultats et discussions

3.1. Échantillonnage et prétraitement

Selon les données recueillies lors de l'enquête, le volume moyen du bois Fraké utilisé au cours des cinq dernières années (2017 – 2021) s'élève à environ 10 871 669 m^3/an, selon la Direction de la Production et des Industries Forestières.

A l'issu de la carbonisation, le temps moyen est 7h 25 min, le rendement massique de 36,85% et le liquide pyroligneux 69,78ml. Ce rendement est légèrement plus élevé que le 34% obtenu par [12]. Cette amélioration pourrait-être due au taux d'humidité du produit qui est de 10 % et de la laine de verre utilisée pour isoler les parois du réacteur.

Le profil de température en fonction du temps obtenu durant la carbonisation est présenté à la fig. 5.

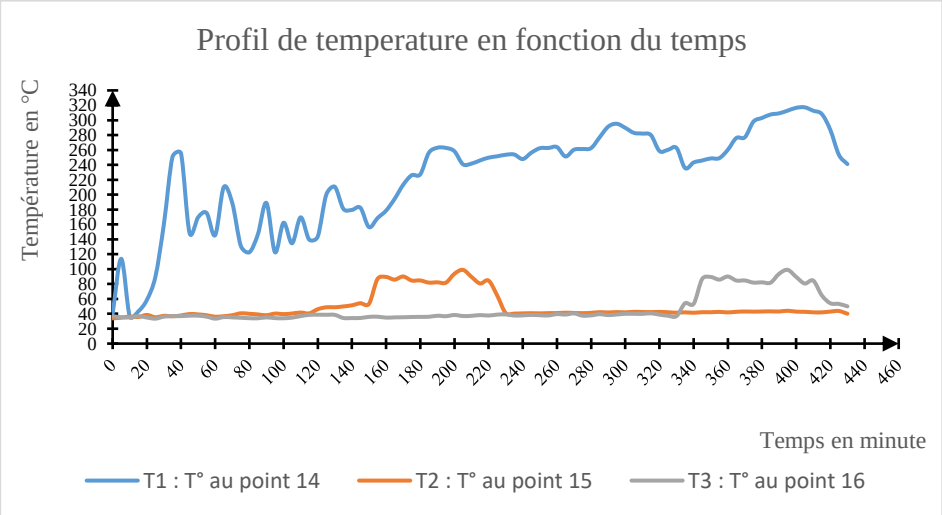


Figure 56 : Profils de température (T1) température à l'intérieur du réacteur point 14 fig. 3a, (T2) extérieur haut point 15 fig. 3a et (T3) extérieur bas point 16 fig. 3a

Les courbes du profil de température de la fig. 8 montrent l'importance de l'isolation entre les parois du réacteur. La courbe de (T1 : température à l'intérieur du réacteur mesurée au point 14 de la fig. 3a) est

largement au-dessus des (T2 : température du point 15 de la fig. 3 a) et (T3 : température du point 16 de la fig. 3 a) tout au long du processus. La laine utilisée pour l'isolation est responsable de cette conservation de chaleur à l'intérieur du réacteur. Etant donné que la mise en feu se fait vers le haut, durant les 120 premières minutes, (T2) et (T3) présentent la même allure. Puis quand la carbonisation atteint le régime, (T2) augmente de la 120e minutes jusqu'à la 230e minutes où elle redevient stable comme (T3). Enfin quand le feu arrive vers le fond du réacteur à la 335e minutes, (T3) augmente jusqu'à 430e minutes avant de chuter jusqu'à la fin du processus.

3.2. Caractérisation des biocombustibles.

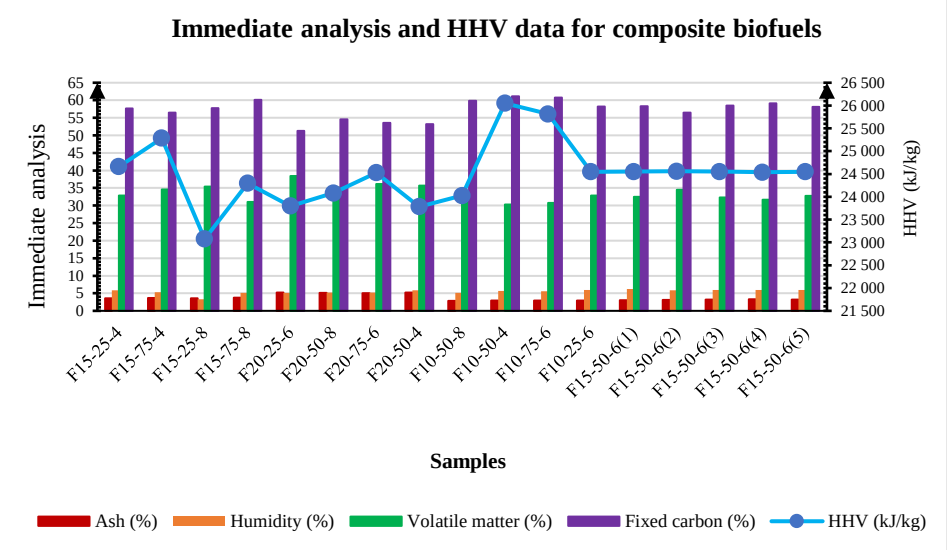


Figure 57 : Résultats d'analyses immédiates et du PCS des biocombustibles composites

Sur la codification des échantillons, la lettre (F=Fraké) représente l'initial de la biomasse parentale, le premier nombre la concentration en liant, le second la pression de compactage et le dernier le temps de rétention.

Les résultats de la fig.9 montrent le plus petit taux de cendres 2,86 % qui correspond à l'échantillon $F_{10\text{-}50\text{-}8}$ avec une concentration en liant de 10 %, une pression de compactage de 50 kPa, et un temps de rétention de 8 min. Cette valeur est inférieure à 3,2 % obtenue par [13] car la biomasse parentale n'est pas mélangée avec des écorces. Le niveau le plus élevé de 5,24 % correspond à l'échantillon $F_{20\text{-}25\text{-}4}$ avec un ratio liant/''char''= 0,25 qui est inférieur à 6,5% obtenue par [14] avec un ratio de liant/sciure =1. La teneur en humidité la plus élevée de 6,18 % est en accord avec [15] qui attestent que les briquettes s'enflamment rapidement lorsqu'elles sont brûlées avec une faible teneur en humidité, sans apparition de scories.

Le pouvoir calorifique obtenu pour toutes les formulations respecte la valeur de référence de [16] (pouvoir calorifique ≥ 18 000 KJ/kg). La plus grande valeur du PCS de 26 050 kJ/kg est inférieure à 29 700 kJ/kg obtenue par [17], car ils ont utilisé les fines de charbon de bois comme biomasse parentale et la résine d'élémi d'Afrique *(Canarium Schweinfurthii)* comme liant.

4. Conclusion

L'objectif de cette étude était de valoriser les sciures de bois tropical Fraké en produisant des briquettes combustibles pour usage domestique. Le volume moyen de sciures de Fraké générées est d'environ 1 739 467,04 m^3/an et sont actuellement brûlées à ciel ouvert dans certaines scieries. Les briquettes combustibles formulées par la méthodologie des surfaces de réponses de Box-Behnken sont caractérisées selon les normes ASTM D – (3172 et 5865). L'analyse de la variance (ANOVA) a permis de déterminer les effets principaux, quadratiques et d'interaction des paramètres sur les réponses.

5. Bibliographie

[1]. FAO. The State of the World's Forests 2022. Forestry solutions for green recovery and inclusive, resilient and sustainable economies [Internet]. Rome, Italy: FAO; 2022 [cited 2022 Jul 30]. 180 p. Available from: http://www.fao.org/documents/card/fr/c/cb4834fr

[2]. Bouazizi, S.; Jamoussi, B.; Bousta, D.; Application of Response Surface Methodology for Optimization of Heavy Metals Biosorption on Natural Gum of Acacia Nilotica. Int J Eng Res Technol. 2016 May 5;5.
[3]. Adu-Poku, KA ; Appiah, D. ; Asosega, KA ; Derkyi NSA, Uba F, Kumi EN, et al. Characterization of fuel and mechanical properties of charred agricultural wastes: Experimental and statistical studies. Energy Rep [Internet]. 2022 Nov [cited 2023 Mar 19];8:4319–31. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484722005698
[4]. Caron, P.; Châtaigner, JM.; A challenge for the planet: The Sustainable Development Goals in debate [Internet]. Editions Quae; 2017 [cited 2022 Mar 16]. 482 p. Available from: https://www.torrossa.com/en/resources/an/5064296
[5]. Nations Unies. Sustainable Development Goals. N Y N U. 2020;
[6]. Chen, L.; Wen, C.; Wang, W.; Liu, T.; Liu, E.; Liu, H.; et al. Combustion behaviour of biochars thermally pretreated via torrefaction, slow pyrolysis, or hydrothermal carbonisation and co-fired with pulverised coal. Renew Energy [Internet]. 2020 Dec 1 [cited 2023 Jun 10];161:867–77. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148120310703
[7]. Kyaw, K.T.W.; Ota, T.; Mizoue, N.; Forest degradation impacts firewood consumption patterns : A case study in the buffer zone of Inlay Lake Biosphere Reserve, Myanmar. Glob Ecol Conserv [Internet]. 2020 Dec 1 [cited 2022 Jul 29];24:e01340. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351989420308817
[8]. Wu, C. ; Zhuo, Y. ; Xu, X. ; Farajzadeh, E. ; Dou, J. ; Yu, J. ; et al. A combined experimental and numerical study of coal briquettes pyrolysis using recycled gas in an industrial scale pyrolyser. Powder Technol [Internet]. 2022 May 1 [cited 2022 Jun 14];404:117477. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591022003710
[9]. Chungcharoen, T.; Srisang, N.; Preparation and characterization of fuel briquettes made from dual agricultural waste: Cashew nut shells and areca nuts. J Clean Prod [Internet]. 2020 May 20 [cited 2022 Aug 1];256:120434. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620304819
[10]. Shen, H. ; Luo, Z. ; Xiong, R. ; Liu, X. ; Zhang, L. ; Li Y. ; et al. A critical review of pollutant emission factors from fuel combustion in home stoves. Environ Int [Internet]. 2021 Dec 1 [cited 2023 Mar 13];157:106841. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412021004669
[11]. Parikh, J.; Channiwala S., A.; Ghosal, G., K.; A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel [Internet]. 2005 Mar 1 [cited 2022 Aug 6];84(5):487–94. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104003072
[12]. Temmerman, M.; Andrianirina, R.; Richter, F.; Technical and environmental performance of the Green Mad Retort carbonization furnace in Madagascar. BOIS FORETS Trop [Internet]. 2019 May 15 [cited 2022 Jan 20];340(0):13. Available from: https://revues.cirad.fr/index.php/BFT/article/view/31700
[13]. Sunnu, A., K.; Adu-Poku, K., A.; Ayetor, G., K.; Production and Characterization of Charred Briquettes from Various Agricultural Waste. Combust Sci Technol [Internet]. 2021 Sep 12 [cited 2022 Jun 14];195(5):1–22. Available from: https://doi.org/10.1080/00102202.2021.1977803
[14]. Augou, O., S., F.; Ouattara, S.; Serifou M., A.; Kouakou, C., H.; Djohore A., C.; Emeruwa, E.; Influence of cassava starch content on the quality of a biochar based on sawdust and cassava starch. Sci Appliquées Ing [Internet]. 2020 Oct 13 [cited 2023 Mar 22];1(1):1–5. Available from: http://publication.lecames.org/index.php/ing/article/view/1997
[15]. Pallavi H., V.; Srikantaswamy, S., Kiran, B., M.; Vyshnavi, D., R.; Ashwin, C., A.; Briquetting agricultural waste as an energy source. J Environ Sci Comput Sci Eng Technol [Internet]. 2013 Feb 14 [cited 2023 Mar 23];2(1):160–72. Available from: https://www.jecet.org/paper_description.php?category=Archive&volume=2&issue=1
[16]. Austrian standard M7135. ÖNORM M 7135 : The standards of wood pellets [Internet]. 2021 [cited 2023 Feb 11]. Available from: https://bois-et-pellets.fr/articles/les_normes_des_granules_de_bois.php
[17]. Kivumbi, B.; Jande, Y., A., C.; Kirabira, J., B.; Kivevele, T., T.; Production of carbonized briquettes from charcoal fines using African Elemi (Canarium Schweinfurthii) resin as an organic binder. Energy Sources Part Recovery Util Environ Eff [Internet]. 2021 Sep 25 [cited 2022 Jun 14];0(0):1–17. Available from: https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1977870

Impact de l'orpaillage sur la qualité de l'eau de boisson dans la sous-localité de Fronan (Tiengala)

Horo Kone[1, 3*], Konan Edmond Kouassi[2], Ahbeauriet Ahmed Ouattara[1], Benjamin Yao[3]

[1]departement des sciences et techniques de l'Université Alassane Ouattara BP v18 Bouake 01
2 Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFRSFA, Université Nangui-Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 01, Cote d'Ivoire
[3]Nouvelles (LAPISEN Génie des procédés, Institut National Polytechnique Felix Houphouët-Boigny, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

Résumé : La recherche d'une eau de qualité reste l'un des sujets les plus évoqués dans ces dernières décennies. Cette situation d'accès difficile à une eau de qualité n'a aucunement empêché l'homme de poser des actions qui impactent négativement la qualité du peu d'eau disponible [1]. Aux nombres des actions posées par l'homme, l'orpaillage clandestin est une réalité dans les 2/3 du pays. Cette attitude de l'homme est liée à la précarité des conditions de vies dans les villages [2-3]. Ainsi, au regard des produits utilisés et des déchets générés par cette activité, cette étude a été initiée afin d'évaluer la qualité chimique et bactériologique des eaux de surfaces dans la zone de Tiengala qui a connu une forte activité d'orpaillage. Les études préliminaires ont montré que ¾ des points d'eaux de surface échantillonnés ont une turbidité supérieure à 1 NTU et une présence d'*E. Coli* (35 UFC) en utilisant respectivement un turbidimètre et la méthode d'encensement. Ces deux paramètres à eux seuls indiquent une incapacité d'utilisation des eaux de surface de la localité de Tiengala sans traitement préalable. Pour l'heure, la décantation et la mise en ébullition des eaux prélevées pour la boisson restent les moyens qui s'offrent aux populations.
Mots clés : Orpaillage clandestin ; eau de surface ; Traitement préalable

Impact Of Gold Mining On Drinking Water Quality In The Fronan Sub-Location (Tiengala)

Abstract: The search for quality water remains one of the most talked about topics in the last decades. This situation of difficult access to quality water has not prevented man from taking actions that negatively impact the quality of the little water available [1]. Among the actions taken by man, illegal gold panning is a reality in 2/3 of the country. This attitude is linked to the precariousness of living conditions in the villages [2-3]. Thus, in view of the products used and the waste generated by this activity, this study was initiated to assess the chemical and bacteriological quality of surface waters in the Tiengala area, which has experienced heavy gold panning activity. Preliminary studies have shown that ¾ of the sampled surface water points have a turbidity greater than 1 NTU and a presence of *E. coli* (35 CFU) using a turbidimeter and the incense method respectively. These two parameters alone indicate an inability to use surface water from the Tiengala locality without prior treatment. For the time being, decantation and boiling of water collected for drinking purposes remain the means available to the population
Keywords: Gold mining clandestine; surface water; pre-treatment

Introduction

Ces dernières décennies sont marquées par une explosion de l'exploitation minière à travers bons nombres de pays du monde. L'Afrique, avec une économie fortement liée à la production agricole connait des problèmes économiques face une fluctuation des prix des produits agricoles. Cependant, si certains pays Africains parviennent à maintenir leur économie en s'industrialisant, il en est pas de même pour ceux de l'Afrique subsaharienne principalement la côte d'ivoire dont l'agriculture demeure le pilier de l'économie [4;5]. Dès lors, les populations rurales qui ne vivrent économiquement que de l'agriculture sont obligées de s'adonner à d'autres sources de revenues tel que l'orpaillage. Cette activité qui génère de grandes ressources financières a un apport au PIB d'environ 1 % [5; 6]. En effet, selon un rapport du journal le Monde Afrique publié le 06 juillet 2021, plus de 500 0000 personnes sont impliquées dans cette activité. En dépit des gains liés à cette activité, elle reste un problème majeur lorsqu'elle n'est pas circonscrite et maitrisée. L'orpaillage illicite encore appelé clandestin cause plus de dégâts que de biens aux populations rurales. Qu'elle soit industrielle ou artisanale, l'orpaillage implique une perte des terres arables [5]**.** En plus de participer activement à la destruction des terres cultivables, l'orpaillage clandestin est l'une des causes de pollution des points d'eau d'alimentation aux alentours des lieux où il est pratiqué. Des campements sont créés afin d'abriter les orpailleurs. Tous ces orpailleurs défèquent à l'air libre et utilisent pour certains des engins motorisés. Au-delà, le lavage des décombres pour extraire l'or rend fortement turbide l'eau. Aujourd'hui cette activité ne laisse aucune localité indifférente. Mais les études en générale ne s'attardent que sur des sites d'orpaillage connus et

ignorant les petits villages. C'est le cas de Tiengala, village situé dans la sous-préfecture de Fronan appartenant à la région du Hambol. Ce village tout comme bon nombres de petit village de cette région, qui autrefois produisait assez d'igname et d'arachide, est tombé sous le charme de l'or. 80 % de la jeunesse est impliquée dans cette activité. Or certains produits chimiques tels que l'arsenic et le mercure sont parfois utilisés lors du lavage des décombres. Face à l'ampleur de cette activité, qui est en voix de créer une crise de famine dans ce village et une crise d'eau, une prospection se veut obligatoire afin de limiter les dégâts. C'est dans cette optique que cette étude a été initiée afin d'étudier les caractéristiques chimiques et bactériologiques des eaux d'un site situé au nord est de Tiengala. Cette étude pourrait s'étendre à l'analyse chimique des denrées agricoles.

2-Matériel et méthodes

2-1-Matériel

Le matériel utilisé est composé d'appareils portatifs qui ont servi à évaluer certains paramètres in situ et d'autres au laboratoire. Pour les analyses in situ, une sonde multi-paramètre portatif de type pH/Cond 340i set b, (WTW, Angleterre,) équipée d'un microprocesseur a été utilisée. Avec cet appareil, les paramètres tels que le pH, la température, la conductivité électrique, le taux de sels dissous (TDS), la salinité et l'oxygène dissous ont été déterminés.

Le reste des paramètres chimiques ont été déterminés en utilisant un spectrophotomètre DR 2800 multifonction (F HACH, USA). Chaque paramètre a été déterminé en fonction du kit de son réactif existant. Un balayage sur une longueur d'onde correspondant à chaque paramètre a été effectué. Ainsi, la concentration de chaque espèce a été évaluée dans l'eau. Les échantillons composés de sédiments de sol et d'eaux ont été prélevés uniquement sur le site pour les échantillons de sol et au niveau du fleuve à proximité et dans les creux du site pour l'eau. Les échantillons de sédiments de sol ont été prélevés à l'aide d'un échantillonneur Van Veen au niveau du fleuve et d'une spatule en polyéthylène le long du fleuve, puis placés dans des bouteilles en verre préalablement lavées et rincées à l'eau déionisée. Les échantillons d'eaux ont été prélevés à l'aide de bouteilles en verre préalablement lavées et rincées à l'eau déionisée.

2-2 Méthodes

2-2-1 Détection des paramètres chimiques et chimique

Les échantillons ont été prélevés entre Mai, Juin et Juillet 2022. Les paramètres chimiques et physiques sur le site ont été détectés en plongeant la sonde multi-paramètre portatif dans les échantillons in situ. La lecture sur l'écran de l'appareil a permis d'obtenir les valeurs quantitatives de chaque espèce chimique.

Les autres paramètres chimiques ont été déterminés en utilisant leurs réactifs respectifs dans le spectrophotomètre DR 2800 multifonction. Chaque paramètre est absorbé à une longueur d'onde donnée qui lui est propre. Ainsi, à leur longueur d'onde respective chaque paramètre a été détecté. Les normes appliquées sont consignées dans le tableau I

Pour cette étude, les *E. Coli* ont été l'essentiel des microorganismes déterminés. La technique de l'ensemencement dans la masse ou par incorporation a été utilisée. De prime à bord, des boîtes de pétri sont ensemencées avec 1 mL des échantillons agités au préalable. Ensuite, 1 mL de l'inoculum est ajouté à chaque boîte de pétri. Pour finir, les milieux solidifiés dans les boites de pétri ont été incubés à l'étuve à 44 °C pendant 48 pour *E-coli*, 37 °C pendant 24 h pour les GAM et les streptocoques. Le dénombrement des germes a été fait par comptage des colonies et l'expression des résultats a été faite selon AFNOR (2009)

Tableau XLII: Normes appliquées lors des analyses de l'eau

Paramètres physiques et chimiques de l'eau	**Appareillage**	**Normes**
Température (°C)	Sonde multi-paramètre portatif de type pH /Cond 340i set b	AFNOR NF T90-008
Potentiel d'hydrogène (pH)		AFNOR NF ISO 10523
Conductivité électrique (CE)		AFNOR NF EN 27888
Solides dissous totaux (TDS)		
Salinité (‰)		

Résultat

Les résultats obtenus lors de l'analyse de l'eau prélevée sur les différents points sélectionnés sont contenus dans le tableau II. Les valeurs de températures varient de 26,25 à 29,45. Au regard de ces valeurs qui respectent la norme OMS (< 30° C), l'orpaillage dans cette zone serait sans impact sur les eaux environnantes. Quant au pH, avec des valeurs comprises entre 6,5 et 9, est conforme à la norme OMS. Dans l'ensemble, les conductivités sont acceptables car elles respectent la norme OMS (200-1000 µS/cm). Cependant, les valeurs plus ou moins importantes obtenues dans les échantillons des points de lavages et au niveau des trous d'orpaillage seraient liées à une libération des minéraux contenus dans les roches sédimentaires [7]. En effet, lors des fouilles, les différentes roches sont concassées libérant ainsi les minéraux piégés. Ainsi, lors du lavage des grava pour trouver l'or, les minéraux sont précipités dans l'eau et la rend plus conductrice d'où l'augmentation de la conductivité. L'évolution du taux de calcium proportionnellement à la conductivité pourrait traduire une dissolution des carbonates de calcium contenus dans les roches concassées lors du fouillage [7].

Les *E. Coli* sont présents naturellement dans la nature [8]. Aussi, peuvent-ils provenir des activités biologiques de l'homme. Dans la présente étude leur abondance dans les échantillons des points de lavage, en aval et des trous d'orpaillage montre effectivement que les activités biologiques humaines environnantes ont impacté la qualité de l'eau. En effet, les orpailleurs font leur besoin biologique dans la nature. Ainsi, lors d'une pluie, les fèces sont entrainées dans l'eau par les eaux de ruissellement.

Quant aux 45 UFC/ mL observés dans l'eau en amont seraient liés à un effet naturel ou aux fèces des bœufs qui sont en nombre important dans la zone. Aussi, les eaux de ruissellement, pourraient-elles trimballer les fèces des bœufs dans l'eau. Or tout comme les fèces de l'homme, celles des bœufs renferment des *E. Coli.* Les nombres important des *E. Coli* dans des points de lavage, en aval et des trous d'orpaillage seraient liés à une sommation des *E. Coli* présents dans la nature, dans les fèces de l'homme et des fèces des bœufs.

Les turbidités obtenues sont toutes au-delà de 1 qui est la limite supérieure de l'OMS. Elles sont très élevées à l'exception de celles des eaux échantillonnées en avales. Ces fortes turbidités sont la résultante des débris de fouilles engendrés par l'orpaillage. Cette eau, qui autrefois constituait une source d'approvisionnement des paysans n'est plus consommable. Cette forte turbidité est une source de risque de contamination bactériologique [9; 10].

Tableau XLIII: Caractéristiques de l'eau

Echantillonnés	T (°C)	pH	CE (mS/cm)	Salinité (‰)	TDS (g/L)	Ca^{2+}	*E. Coli* UFC/mL	Turbidité (NTU)
Eau en amont	28,50	8,6	120,56	24,14	1,36	6,24	45	24
	27,46	8,5	300,86	40,73	3,22	10,42		19,8
	29,22	7,5	400,68	54,12	4,12	12,26		22,4
E au point de lavage	29,45	7,6	**600,88**	56,19	10,21	**40,46**	150	406,86
	29,36	7,72	**500,67**	50,70	5,41	**36,66**		408,46
	28,55	6,8	**788,66**	28,95	2,16	**40,46**		410,04
E en aval	27,42	6,77	200,98	28,61	4,22	8,24	200	202,24
	29,35	6,5	300,28	32,25	3,57	11,36		198,86
	28,58	6,5	300,54	32,17	3,49	11,56		204,22
Eau des trous d'orpaillage	26,25	6,4	**500,88**	44,04	3,47	**62,34**	110	104,12
	29,2	7,2	**850,24**	64,86	3,42	**61,86**		96,46
	29,24	6 ,6	**724,46**	62,46	3,34	**62,24**		102,26

Conclusion

L'orpaillage dans la zone de Tiengala est très nocif pour les cours d'eau environnant. La rivière appelée Tchonhon est fortement impactée par l'activité de l'orpaillage. De fortes turbidités liées à l'activité d'orpaillage allant de 24 à 408,46 montrent un risque bactériologique élevé au niveau de cette rivière. Les valeurs des bactéries *E. Coli* corroborent ce constat qui va augmenter le risque cardiaque. Même si les autres paramètres tels que le pH, la turbidité et la température ne sont pas impactés négativement, le risque sanitaire de la consommation d'une eau de la rivière Tchonhon reste avéré.

Cette étude f devra s'étendre sur l'évaluation des métaux traces métalliques dans l'eau, le sol et les aliments aux voisinages des différents sites d'orpaillage détectés dans cette zone.

Références

[1]. C.T Soulard. (2005). Les agriculteurs et la pollution des eaux. Proposition d'une géographie des pratiques. *Natures Science Sociétés* 13 (2), 154-164

[2]. A.A Ouattara, K. M Yao, K.C Kinimo, A Trokourey. (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*, vol 154, May 2020, 104604

[3]Valoua Fofana et Mariam Camara. (2017). Condition de vie socio-économique et problématique de la contribution des populations riveraines à la conservation du parc nationale de la Comoé (PNC) en Côte d'ivoire. *International journal of innovation and Applied studies* 21(4), 656-673

[4] Soro, B. (2011). Agriculture et matières premières en Côte d'Ivoire : Le cacao, le café, le coton, l'or, le sucre en chute libre / La crise financière internationale sévit, Le Mandat, http://www.koffi.net/koffi/rechercheMultiple/a/43/Retirer, (consulté le 02/09/2019).

[5] Akpo K.S., Cauphys-Ama B.A.,Coulibaly S. L., Kouakou K., Eba M. G. & Coulibaly L. Hunt S. (2022). *Impact de l'orpaillage clandestin sur les ressources floristiques de la zone phytogéographique de Kanoroba (Côte d'Ivoire).* European Scientific Journal, ESJ, 18 (3), 139.
https://doi.org/10.19044/esj.2022.v18n3p139

[6] Yapi, Y. H. A., Dongui, B. K., Trokourey, A., Barima, Y. S. S., Essis, Y. & Atheba, P. (2014). Evaluation de la pollution métallique des eaux souterraines et de surface dans un environnement minier aurifère à Hiré (Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological Chemistry Science*, 8 (3) : 1281-128.

[7] Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J., Chambon, P., Champsaur, H., Radi, L., 1996. L'analyse de l'eau; eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ieme édition DUNOD. Paris, France 564–571.

[8] Tallon, P., Magajna, B., Lofranco, C., Leung, K.T., 2005. Microbial indicators of faecal contamination in water: a current perspective. Water, air, and soil pollution 166, 139–166.

[9] BougherbI, F.Z., Sabour, N.E., 2019. Recherche de quelques bactéries des maladies à transmissions hydrique au niveau de quelques sources d'eau de la wilaya de Bouira.

[10] Koné, H., 2021. Potabilisation des eaux de lac pour l'alimentation des ménages en milieu rural : cas de Dougba. Thèse de Doctorat. Institut polytechnique Felix Houphouët Boigny, 205p

Vulnérabilité des ressources hydriques face à la salinité : Cas de la lagune Aghien (Abidjan, Côte d'Ivoire)

GOE Bi Sehi Antoine[1] ; BROU Loukou Alexis[1] ; AKAHOUA Brou David[1] ; DAO Amidou[2] ; KOFFI Koffi Jean Thierry[2] ; KAMAGATE Bamory[2] ; KOUASSI Kouakou Lazare[1]

1. *Université Jean Lorougnon Guédé, (+225) 07 09 31 80 64, Daloa BP150, Côte d'Ivoire, goebi16@gmail.com*
2. *Université Nangui Abrogoua, (+225) 05 05 37 26 01, Abidjan 02 BP 801, Côte d'Ivoire, daoamidou@hotmail.fr*

Résumé :
Abidjan est confrontée à un déficit en eau potable. La lagune Aghien de par sa position géographique semble être à l'abri de l'intrusion saline. Cela a motivé l'Etat ivoirien à envisager son exploitation pour pallier au problème d'eau potable de cette ville. Nos travaux visent donc à modéliser la dispersion de la salinité des tributaires dans cette lagune en vue d'identifier les zones favorables de pompage. La méthodologie a consisté à effectuer des levés bathymétriques et des mesures *in situ* de salinité sur les tributaires et dans la cuvette de la lagune. Se servant des mesures de salinité et de la bathymétrie, un modèle 2D de la dispersion de la salinité a été mis en place sous *MIKE 21 FM*. Les sondages ont montré que la morphologie du fond de la lagune Aghien est irrégulière avec des profondeurs allant de 0 m à 10.5 m. Les mesures donnent une variation de la salinité entre 0,1 PSU et 0,3 PSU. Une simulation de 15 jours permet d'identifier la zone centrale de cette lagune, moins influencée par la salinité des tributaires, comme la zone favorable de pompage.
Mots-clés : Lagune Aghien ; vulnérabilité à la salinité ; modèle MIKE 21 FM ; Côte d'Ivoire

Abstract :
Abidjan is facing a shortage of drinking water. Due to its geographical position, the Aghien lagoon seems to be safe from saline intrusion. This has prompted the Ivorian government to consider exploiting it to alleviate the city's drinking water problem. The aim of our work is therefore to model the dispersion of tributary salinity in this lagoon with a view to identifying favourable pumping areas. The methodology consisted of bathymetric surveys and salinity measurements on the tributaries and in the lagoon basin. Using the salinity measurements and bathymetry, a 2D salinity dispersion model was set up using MIKE 21 FM. The soundings showed that the morphology of the bottom of the Aghien lagoon is irregular, with depths ranging from 0 m to 10.5 m. Measurements show a variation in salinity of between 0.1 PSU and 0.3 PSU. A 15-day simulation identified the central zone of this lagoon, which is less influenced by the salinity of the tributaries, as a favourable pumping zone.
Keywords : Aghien Lagoon ; vulnerability to salinity ; MIKE 21 FM model ; Côte d'Ivoire

1. Introduction

L'eau est un élément clé pour la vie sur terre [1]. Elle conditionne le développement durable et la réduction de la pauvreté [2]. Son utilisation par habitant connait une croissance dans la plupart des pays à économies émergentes, faibles et intermédiaires (Ritchie et Roser, 2018). En Afrique de l'Ouest, cette hausse de l'utilisation de l'eau devrait être sans inquiétude puisqu'elle bénéficie d'une importante réserve d'eau douce [3]. Cependant, il n'est pas rare de constater des pénuries d'eau dans de nombreux pays de cette partie de l'Afrique à l'instar de la Côte d'Ivoire où les populations des grandes villes sont confrontées aux problèmes d'accès à l'eau potable. Pour de nombreux chercheurs ([4] ; [5] ; [6] ; [7] ; [8]), ce problème est en générale dû au changement climatique et aux activités humaines incontrôlables. Pour la ville d'Abidjan, alimentée en eau potable par la nappe du continental terminal, le problème d'accès à l'eau potable est en partie dû à la croissance exponentielle de la population qui a presque doublé en seulement 20 ans [9]. Cette croissance est non seulement à l'origine de l'augmentation de la demande en eau mais également de la diminution des zones d'infiltration due à l'imperméabilisation de la surface des sols [10]. À cela s'ajoute la dégradation de la qualité des eaux de cette nappe due à l'intrusion des polluants chimiques et biologiques notamment le nitrate [11], [12] poussant à l'abandon de certains forages. Dans cette dynamique de forte demande en eau potable et de baisse des volumes mobilisables des eaux de la nappe, un déficit de plus de 58 millions m^3/an s'est créé [13]. Pour combler ce déficit, l'Etat ivoirien a identifié des sources complémentaires pour la production d'eau potable à destination de la ville d'Abidjan parmi lesquelles figure la lagune Aghien. Les études effectuées dans cette lagune ont montré une variation de la salinité en fonction des masses d'eau, de la

marée dynamique et des saisons ([14] ; [15]). Afin d'identifier les zones sous faible influence de la salinité des tributaires, une étude de la dispersion de la salinité dans cette lagune s'avère nécessaire.

2. Données et méthodes

2.1. Zone d'étude

La lagune Aghien qui fait l'objet de cette étude est longue d'environ 11 km avec une superficie d'environ 21 km² [15]. Cette zone se situe au sud-est de la Côte d'Ivoire entre les longitudes 3°48'30''W et 3°55'30''W et les latitudes 5°21'30''N et 5°27'00''N (Figure 1). Cette lagune est alimentée de façon permanente par les apports des rivières Djibi et Bété auxquels s'ajoutent les eaux de la rivière Mé propulsée par les remontées marines en marée haute [10].

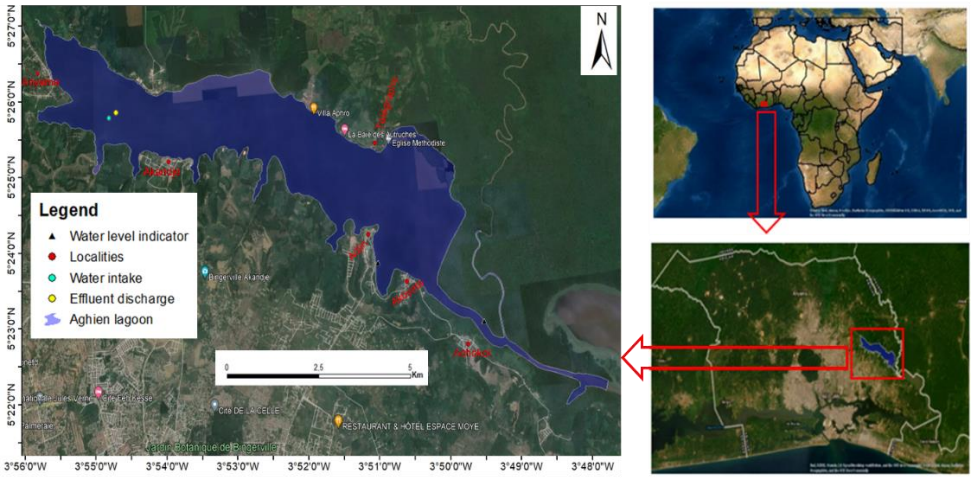


Figure 58 : Zone d'étude

2.2. Données

Cette étude a nécessité différents types de données dont les données de précipitations, de vitesses et direction du vent, de débits et de niveau d'eau. Les données climatique (Pluie, vitesses et directions du vent) ont été mesurées par la station climatique de Sainte Foi CET installée sur le bassin versant de cette lagune [10]. Quant aux données de débits et de niveaux d'eau, elles ont été mesurées respectivement par les stations hydrométriques (Djibi, Bété et Mé) et limnimétriques (Aghien et M'batto). Ces données couvrant la période avril-septembre 2021 ont été fournies par la direction de l'Institut de Recherche et Développement (IRD) de l'Université Nangui Abrogoua gestionnaire de ces stations.

2.3. Méthodologies

2.3.1. Collecte et analyse des échantillons d'eau

Le prélèvement des échantillons d'eau a été effectué de mars à novembre 2021 à l'aide d'une bouteille hydrologique en dix (10) points sur 3 niveaux de profondeur (Figure 2). Après chaque prélèvement, la sonde du multi paramètre de type *HANNA* [16] préalablement étalonnée est plongée dans l'échantillon d'eau prélevé pour la mesure *in situ* de la salinité.

2.3.2. Sondage et traitements des données bathymétriques

Les profondeurs de la lagune ont été obtenues par la détermination de la différence entre les cotes de la surface libre de l'eau et celles du fond [17] à l'aide d'un échosondeur de type Lowrance Elite HDS TI-12 [18]. Les données de sonde obtenues ont été interpolées suivant la méthode IDW pour réaliser la carte bathymétrique et sous Surfer 20 a été utilisé pour représenter la morphologie du fond de la cuvette en trois dimensions (3D) [19].

2.3.3. Modélisation du transfert de la salinité

Pour la modélisation du transfert de la salinité, le modèle MIKE 21 FM a été configuré pour résoudre les équations de transport de la salinité en maintenant la température de l'eau constante (25 °C). Les résultats sont obtenus par la résolution des équations de Saint Venant (1, 2 et 3) par la méthode des volumes finis sur des mailles triangulaires [20] :

Equation de continuité :

$$\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{\partial hu}{\partial x}+\frac{\partial hv}{\partial y}=0 \quad (2)$$

Equation de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial hu}{\partial t}+\frac{\partial hu^2}{\partial x}+\frac{\partial huv}{\partial y}=-gh\frac{\partial \eta}{\partial x}-\frac{h}{\rho_0}\frac{\partial p_A}{\partial x}-\frac{gh^2}{2\rho_0}\frac{\partial \rho}{\partial x}+fhv-\frac{\tau_{fx}}{\rho_0}+\frac{\tau_{sx}}{\rho_0}+\frac{\partial hT_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial hT_{xy}}{\partial y} \quad (3)$$

$$\frac{\partial hv}{\partial t}+\frac{\partial huv}{\partial x}+\frac{\partial hv^2}{\partial y}=-gh\frac{\partial \eta}{\partial y}-\frac{h}{\rho_0}\frac{\partial p_A}{\partial y}-\frac{gh^2}{2\rho_0}\frac{\partial \rho}{\partial y}-fhv-\frac{\tau_{fy}}{\rho_0}+\frac{\tau_{sy}}{\rho_0}+\frac{\partial hT_{xy}}{\partial x}+\frac{\partial hT_{yy}}{\partial y} \quad (4)$$

Dans ces équations, h est la hauteur de la colonne d'eau, u et v sont les composantes de la vitesse dans les directions X et Y, η est la variation de la surface libre de l'eau, g est l'intensité de la pesanteur, p_A est la pression atmosphérique, ρ_0 est la densité de référence de l'eau, ρ la densité de l'eau étudiée, f est la force de Coriolis, τ_f est la contrainte due à la rugosité du fond, τ_s est la contrainte due au frottement du vent à la surface, T est la contrainte due à la rugosité des parois. Après le maillage du domaine, le modèle est calibré et validé en imposant comme conditions aux limites les débits (limite amont) et les niveaux d'eau (limite avale). Les salinités mesurées dans les tributaires et dans la lagune sont respectivement utilisées comme conditions aux limites et initiale.

3. Résultats et discussion

3.1. Salinité

Les mesures de salinité effectuées en période de crue (juin-septembre 2021) et d'étiage au niveau des tributaires et dans la lagune ont montré que la salinité y varie de 0.1 PSU à 0.5 PSU (Tableau I).

Tableau XLIV : Salinité mesurée en période de crue et d'étiage

Salinité (%)	Djibi	Bété	Mé		Chenal		Aghien	
			BM	PM	BM	PM	BM	PM
Période de crue	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Période d'étiage	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2

PM : Pleine Mer ; BM : Basse Mer

Au niveau des tributaires continentaux (Djibi, Bété et Mé) de cette lagune, aucune variation de la salinité en fonction de la dynamique des masses d'eau marines n'a été observée justifiant de l'absence de l'intrusion d'eau marine dans ces rivières en marée haute. Cependant, la salinité moyenne dans le chenal et la lagune Aghien connaissent une variation de leur salinité du fait de l'intrusion d'eau en provenance de la marée dynamique. Cependant, de façon générale, la salinité de la lagune Aghien varie très peu et reste très faible (0.1 % et 0.2 %) malgré les fluctuations saisonnières et de la marée. Cela se traduit également par des valeurs relativement faibles (inférieures à 200µS/cm) de conductivité électrique obtenues lors des travaux de [14], [21], [15] et [22] dans cette même lagune. Ainsi, de par sa position géographique et ses apports fluviaux important [10] la lagune Aghien est peu influencée par les courants marins à l'instar de la lagune Digboué à San-Pedro séparée de la mer par un banc de sable de plus de 50 m [23]. Au niveau des tributaires, seule la rivière Djibi enregistre une salinité élevée (0.3 % – 0.5 %) variant en fonction des saisons. Cette forte salinité serait, selon [22], due à un déversement important d'eau résiduaires dans cette rivière qui traverse les quartiers populaires de la commune d'Abobo (district d'Abidjan) confrontés à une insuffisance d'infrastructure de collectes des eaux usées.

3.2. Bathymétrie

Le chenal présente des profondeurs dont les maximales atteignent 17 m à la confluence de la rivière Mé (Figure 4). Dans la confluence de la Djibi et la Bété, les profondeurs n'excèdent pas 4 m.

Au niveau de la cuvette de la lagune Aghien, trois unités morphologiques se dégagent (Figure 5) :

- L'unité morphologique centrale. Majoritairement plaquée contre la berge sud, les profondeurs y varient de 9 m à 10,5 m.
- L'unité morphologique intermédiaire. Elle est située de part et d'autre de l'unité morphologique centrale avec des profondeurs comprise entre 5 m et 9 m.
- L'unité morphologique périphérique. Dite zone de haut fond, ses profondeurs se situent entre 0 et 5 m.

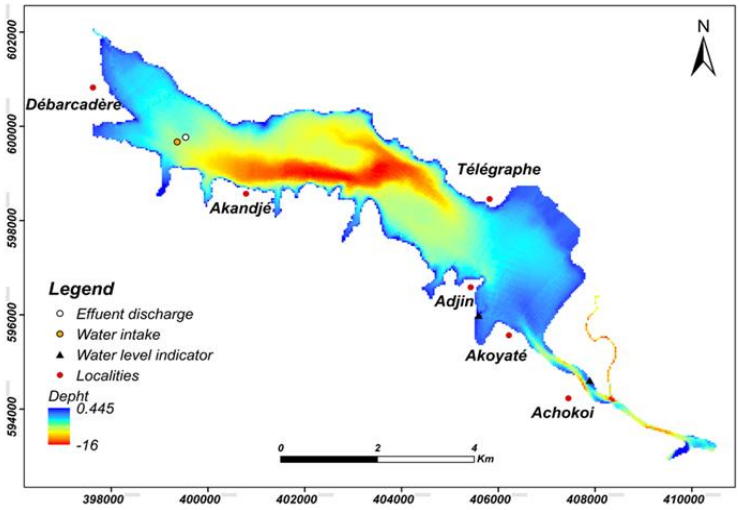


Figure 59 : Carte bathymétrique de la zone d'étude

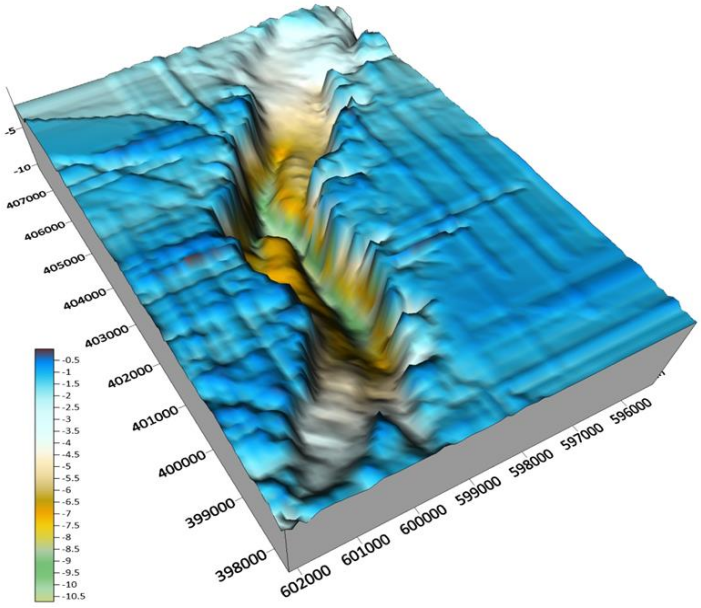
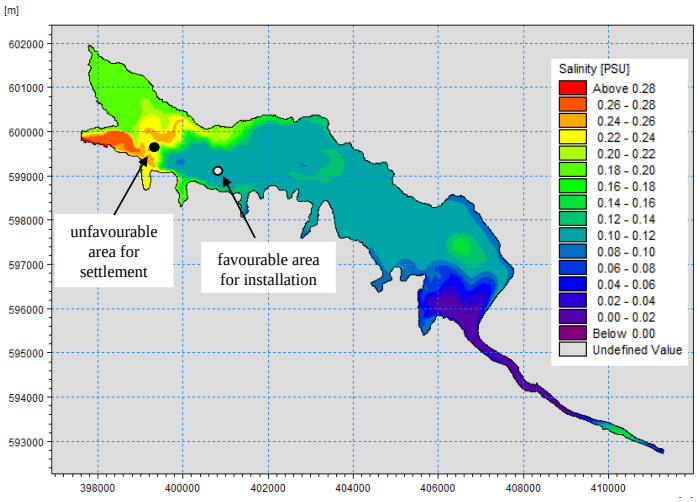


Figure 60. Représentation en 3D du fond de la lagune Aghien

Une situation qui montre clairement un comblement de cette lagune puisque les profondeurs obtenues en hautes eaux (juin-juillet 2021) sont conformes à celles obtenues en basses eaux (avril) [24]. Comparativement aux travaux de [25] il se serait donc déposé dans cette lagune 3.5 m de sédiments sur la période allant de 2008 à 2021. Il s'est déposé environ 3.5 m de sédiments dans toute la lagune. Ce comblement accéléré pourrait être dû à la dégradation du couvert végétal du bassin versant de cette lagune [26] à l'origine d'un apport important de sédiments évalué à environ 3 621 000 tonnes/an en 2017 [27].

3.2. Influence des apports des tributaires sur la salinité de la lagune

La simulation de la dispersion de la salinité à travers la propagation des masses d'eau a montré que la salinité dans la lagune Aghien varie d'une zone à une autre (Figure 6). Dans l'ensemble de la lagune, après une simulation de 15 jours, la salinité des masses d'eau varie de 0.0 PSU à 0.3 PSU. Elle est plus faible au sud et plus élevée au nord de cette lagune. Cela pourrait s'expliquer par forte influence des apports de la rivière Djibi qui présente une conductivité plus élevée que les masses d'eau de la Bété [28]



Conclusion

Cette étude a été menée en vue d'évaluer l'impact des pompages et des changements climatiques sur la salinité des masses d'eau de la lagune Aghien. Pour cela, des mesures *in situ* de salinité ont d'abord été effectuées en dix (10) points dans la lagune et les tributaires (Djibi, Bété, Mé et Potou). Ensuite, un sondage bathymétrique suivant des radiales resserrées de tout le plan d'eau a été effectué. Enfin, une modélisation de la dispersion de la salinité des tributaires dans cette lagune a été effectuée à l'aide du modèle MIKE 21 FM. De façon générale, les salinités mesurées sont faibles (entre 0.1 % et 0.5 %). Seules les mesures faites en saisons sèche dans la rivière Djibi ont donné une salinité de 0.5 %. Le sondage bathymétrique a montré que la zone de confluence de la rivière Mé est la plus profonde. Elle peut atteindre 17 m de profondeur contre un maximum de 10.5 m dans la cuvette de la lagune Aghien. Les confluences de la Djibi et la Bété sont très peu profondes (< 5 m). Selon le modèle, les masses d'eau dans la zone identifiée le pompage est sous forte influence des apports de la Djibi ce qui augmente la salinité dans cette zone en période d'étiage. Ainsi, pour une exploitation plus efficiente et durable de cet écosystème lagunaire, il serait judicieux d'installer la pompe dans la bande centrale où les profondeurs excèdent 5 m avec une très faible influence de la salinité des tributaires.

Par ailleurs, une modélisation de l'influence de l'élévation du niveau des mers d'ici à 2100 suivant les scénarii extrêmes de changements climatiques sur l'évolution de la salinité de cette lagune permettrait une gestion efficiente de cet écosystème lagunaire à long terme.

5. Références

[1]. UNESCO (2021). La valeur de l'eau. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021, 226 p.

[2]. Shi Y. (2006). Résolution numérique des équations de Saint-Venant par la technique de projection en utilisant une méthode des volumes finis dans un maillage non structuré. Thèse de doctorat. Sciences de la Terre. Université de Caen (France), 245 p.

[3]. UNESCO (2022). Eaux souterraines, Rendre visible l'invisible. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2022, 12 p.

[4]. Ardoin S., Lubès-Niel H., Servat E., Dezetter A., Boyer J.F. (2003). « Analyse de la persistance de la sécheresse en Afrique de l'Ouest : caractérisation de la situation de la décennie 1990 », IAHS Publication, vol. 278, 223-228.

[5]. Ardoin-Bardin, S., Servat, E., Dezetter, A., Mahé, G., Paturel, J. E., Dieulin, C. & Casenave L. (2005) Évaluation des impacts du changement climatique sur les ressources en eau d'Afrique de l'Ouest et Centrale. *In* : Regional Hydrological Impacts of Climate Change – Hydroclimatological Variability (ed. by S. Franks, T. Wagener, E. Bøgh, H. V. Gupta, L. Bastidas, C. Nobre & C. De Oliveira Galvão), 194–202. IAHS Publ. 296. IAHS Press, Wallingford, UK.

[6]. Kouassi, A.M., Kouamé, K.F., Koffi, Y.B., Dje, K.B., Paturel, J.E. and Oulare, S. (2010) Analysis of Climate Variability and of Its Influences on Seasonal Rainfall Regimes in West Africa: Case of the N'zi (Bandama) Watershed in Ivory Coast. Cybergeo: *European Journal of Geography*, 503, 35-58.

[7]. Grafton Q.R. & Hussey K. (2011). Water resources planning and management. *Cambridge University Press*, 800 p.

[8]. Anoh K.A., Konan K.S., Eblin S.G., Atcho A.V. and Kouassi K.L. (2021) Contribution of AgroHydrological Modeling in the Evaluation of Water Availability of an Ungauged Basin Reservoir in Côte d'Ivoire: Case of the Loka Reservoir in Bouaké. Computational Water, Energy, and Environmental Engineering, 10, 117-130. doi.org/10.4236/cweee.2021.103009

[9]. INS-Institut National de la Statistique (2021). Répertoire des localités du District Autonome d'Abidjan, 13 p.

[10]. Koffi, S.E, Koffi, T.K., Perrin, J.L., Séguis, L., Guilliod, M., Goné, D.L. & Kamagaté, B. (2019). "Hydrological and water quality assessment of the Aghien Lagoon hydrosystem (Abidjan,Côte d'Ivoire)". *Hydrological Sciences Journal* 64, 1893–1908. doi:10.1080/02626667.2019.1672875.

[11]. Ahoussi K.E., Loko S., Koffi Y.B., Soro G., Oga Y.M.S. & Soro N. (2013b). Evolution spatio-temporelle des teneurs en nitrates des eaux souterraines de la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire). *International Journal Pure Application Biosciences* 1(3): 45-60.

[12]. Soro N., Ouattara L., Dongo K., Kouadio E.K., Ahoussi E.K., Soro G., Oga M.S., Savane I. & Biemi J. (2010). 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*. 4(6) 2203-2219.

[13]. Koffi E.S., Dao A., Noufe D.D., Kamagate B., Koffi K.J.T., Diallo S. & Gone D.L. (2018). Bilan des apports liquides des rivières Bété et Djibi a la lagune Aghien (Côte d'Ivoire). *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. ISSN 2429-5396 I, 86-99pp.

[14]. Traoré A., Soro G., Kouadio E.K., Bamba B.S., Oga M.S., Soro N. & Biemi J. (2012). Evaluation des paramètres physiques, chimiques et bactériologiques des eaux d'une lagune tropicale en période d'étiage: la lagune Aghien (Côte d'Ivoire). *International Journal of Biology and Chemical Sciences* 6(6): 7048-7058 pp.

[15]. Konan K.S., Kouakou K.B., Ohou M-J., Konan K.F. & Dongui K.B. (2017). Variation saisonnière des paramètres abiotiques de la lagune Aghien (Côte d'Ivoire). Journal of Applied Biosciences 120 : 12042-12052 ISSN 1997-5902. https://dx.doi.org/10.4314/jab.v120i1.7

[16]. Hanna Instruments (2001). Manuel d'utilisation, 20 p. http://www.hannainst.com

[17]. Diner N. and Marchand P. (1995). Acoustique et Pêche. Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER). INSBN: 2-905434-09-4, 61 p.

[18]. Lowrance ELITE Ti2 (2018). Manuel De L'utilisateur. 152 p. http://www.lowrance.com

[19]. Watson D.F. and Philip G.M. (1985). A Refinement of Inverse Distance Weighted Interpolation. *Geoprocessing*, 2, 315-327.

[20]. DHI-Danish Hydraulic Institut (2020). "Hydrodynamic and transport module". Scientific documentation, 59 p.

[21]. Humbert J.F. (2012). Lagune Aghien, Rapport sur la mission, 25 p.

[22]. Koffi K.J.T. (2020). Production d'eau potable à partir de la lagune Aghien (Côte d'Ivoire) : qualité de la ressource et essais d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua, Abidjan (Côte d'Ivoire), 180 p.

[23]. Amani E.M., Wognin A.V., Wango T.E., Monde S. & Aka K. (2013). Analyse en composante hydrologique principale de la lagune Digboué (San Pedro, Côte d'Ivoire). *BIOTERRE, Revue Internationale Sciences de la Terre*, Vol. 13, Editions Universitaires de Côte d'Ivoire, 42p.

[24]. BRLi. (2015). Etude de la protection du bassin versant de la lagune Aghien. Phases 1 et 2 – Caractérisation du bassin versant et des risques de pollution, 190p.

[25]. N'Guessan Y.A. (2008). Analyse morphologique, sédimentologique et environnement de dépôt des sédiments superficiels des lagunes Adjin et Potou (Zone littorale de la Côte d'Ivoire). Thèse Unique, Université de Cocody, Abidjan (Côte d'Ivoire), 171p.

[26]. Diallo S., Nouffe D.E., Tra B.Z.A., Gone D.L., Koffi E.S. & Koffi K.J.T. (2018). "Effects of vegetation cover dynamics on runoff in the Aghien lagoon watershed in Côte d'Ivoire". *European Scientific Journal*, edition Vol.14, No.36 ISSN: 1857 – 7881.

[27]. Koffi E.S. (2021). Modélisation hydrologique et estimation des flux de matière au niveau de la lagune Aghien (Abidjan/Côte d'Ivoire), dans un contexte d'urbanisation et de variabilité climatique. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua, Abidjan (Côte d'Ivoire), 212 p.

[28]. Effebi R.K., Adou K.E., Koffi T., Koffi S.E., Goné D.L., Jean Louis Perrin J.L., Kamagaté B., Dabissi N.D. & Séguis L. (2017). Assessment of the pollution in Aghien lagoon and its tributaries (Côte d'Ivoire, West Africa). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 11(1): 515-530.

Valorisation de l'argile de Bingerville et de Man dans l'élimination des colorants : Cas de l'orange de méthyle

Koné Yetchiè Tchonrontcha[1], Abollé Abollé[1], Kambiré Ollo[2], Kouakou Adjoumani Rodrigue[1], Konan Kouassi Edmond[1]

[1]Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR Sciences Fondamentales et Appliquées, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire
[2]UFR Sciences et Technologies, Université de Man, Man, Côte d'Ivoire
Auteur correspondant : kambireollo@yahoo.fr

Résumé
Dans les pays en voie de développement, les industries textiles, agro-alimentaires et tanneries rejettent des effluents colorés directement dans la nature, sans un traitement préalable. Notre objectif est de contribuer à la dépollution de ces eaux en éliminant l'orange de méthyle à l'aide des argiles de Bingerville et de Man. Au cours de cette étude, la concentration de l'orange de méthyle a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. L'étude cinétique a été réalisée et la vitesse d'adsorption s'est avérée conforme au modèle cinétique du pseudo ordre 2 avec 60 min comme temps d'équilibre avec les types d'argiles. L'adsorption à l'équilibre a révélé que les données expérimentales s'adaptaient mieux au modèle isotherme de Langmuir avec les deux types d'argile. La capacité maximale d'adsorption monocouche pour l'élimination de l'orange de méthyle s'est avérée être égale à 8,83 mg / g et 5,85 mg / g respectivement pour l'argile de Bingerville et l'argile de Man. Les résultats de cette étude indiquent que l'argile de Bingerville est mieux adaptée pour l'épuration des eaux usées contenant des colorants. En perspective, des investigations seront menées sur le traitement des eaux usées réelles des industries textiles avec l'argile de Bingerville.
Mots clés : argile, adsorption, orange de méthyle

Bingerville and Man clays valorization in dyes elimination: Case of methyl orange

Abstract
In developing countries, textile, food and tannery industries discharge colored effluents directly into nature, without prior treatment. Our objective is to contribute to the depollution of these waters by eliminating methyl orange using Bingerville and Man clays. During this study, the concentration of methyl orange was monitored using a UV-visible spectrophotometer. The kinetic study was performed and the adsorption rate was found to be consistent with the pseudo-order 2 kinetic model with 60 min as the equilibrium time with agile types. The equilibrium adsorption revealed that the experimental data better fit the Langmuir isotherm model for methyl orange removal with both clay types. The maximum monolayer adsorption capacity for methyl orange removal was found to be 8.83 mg / g and 5.85 mg / g for Bingerville clay and Man clay, respectively. The results of this study indicate that Bingerville clay is better suited for the treatment of wastewater containing dyes. In perspective, investigations will be conducted on the treatment of real wastewater from textile industries with Bingerville clay.
Keywords: clay, adsorption, methyl orange

1. Introduction

Le développement socio-économique conjugué à la croissance démographique des grandes villes africaines engendre l'augmentation des besoins en eau. Une telle augmentation se traduit par la production et le rejet d'importants volumes d'eaux usées. Ces eaux usées sont généralement rejetées sans traitement préalable dans les milieux récepteurs [1].

Les bilans de pollutions réalisés par le Centre Ivoirien Antipollution ont révélé qu'à Abidjan plus de 10% des établissements soumis à l'autorisation au titre de la réglementation des installations classées ont des rejets industriels considérés dangereux pour l'environnement, notamment dans les cours d'eaux (Lagunes, rivières). On note par ailleurs que 40% de ces établissements ne réalisent pas de bilan de pollution et 70% ne disposent pas de station d'épuration pour traiter leurs eaux usées avant rejet [2].

La lutte anti-pollution et l'amélioration de l'environnement urbain sont devenues au cours de ces dernières années, la priorité absolue des gouvernants, des urbanistes et des organisations non gouvernementales. Les liens étroits existants entre la santé publique, la pollution et la qualité de l'environnement, ont favorisé la prise de conscience aigüe et généralisée des risques environnementaux et sanitaires causés par les entreprises industrielles, surtout dans les pays en développement [2-5].

Au regard de ce qui précède la présente étude a pour objectif de contribuer à la dépollution de ces eaux en éliminant l'orange de méthyle (OM) à l'aide de l'argile de Man et de Bingerville.

2. Matériel et méthodes

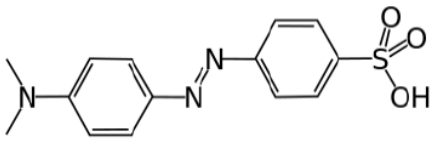
2.1. Activation de l'argile

On ajoute 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 5 g d'argile puis laisse agité pendant 24 heures. Ensuite on laisse décanter et on filtre. On sèche à l'étuve à 60°C pendant 24 Heures. On lave l'argile avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis on sèche à nouveau pendant 24 heures.

2.2. Adsorbat étudié

L'orange de méthyle (C.I Acid Orange 52) autrement appelé Hélianthine ou encore orangé III est un colorant anionique principalement acide. C'est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles, mais aussi en chimie. Le tableau I résume les propriétés de l'OM. Les solutions expérimentales de concentrations initiales désirées ont été obtenues par dilution de la solution mère OM avec de l'eau distillée.

Tableau I. Caractéristiques de l'orange de méthyle

Nom	Orange de méthyle (C.I. 13025) PA-ACS
Famille	Colorant acide
Formule	$C_{14}H_{14}N_4NaO_3S$
Structure	
Masse molaire	327,336
λ_{max}	465 nm
Solubilité	5,2 g/L dans l'eau à 20°C ; 1,0 g/L dans éthanol à 20°C

2.3. Taux d'adsorption

La concentration de l'OM été suivie par à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (HACH DR 6000). Le taux d'adsorption (% d'adsorption) de l'OM sur les argiles, est obtenu selon la formule suivante :

$$Taux\ d'adsorption(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

Avec : Co : concentration initiale de l'OM (mg/L) ; C_t : concentration résiduelle de l'OM à l'équilibre (mg/L)

3. Résultats et discussion

3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La figure 1 représente la courbe d'étalonnage de l'OM. La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi. Cela montre une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'OM. Cette courbe d'étalonnage a permis de déterminer les concentrations de l'OM au cours de cette étude à partir de l'absorbance. L'équation de la courbe (droite) d'étalonnage est :

Absorbance = 0.0532 [OM] (2)

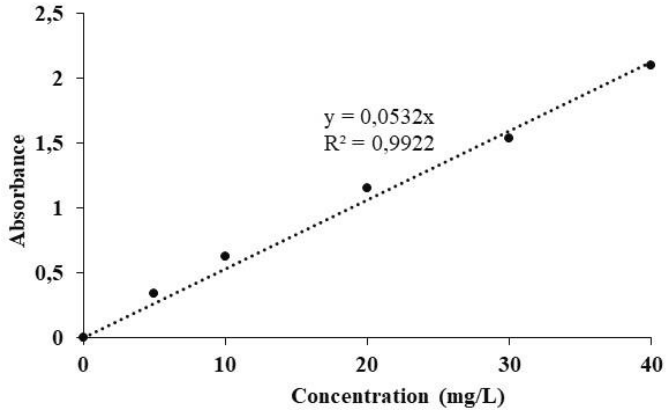


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle

3.2. Caractérisation des argiles

3.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les Figures 2A et 2B montrent les images MEB de la surface externe des argiles de Bingerville et de Man activé avec de l'acide chlorhydrique (HCl). On constate que ces argiles sont constituées de feuilles microscopiquement planaires disposés parallèlement les uns aux autres. On note la présence de quelques pores et micropores.

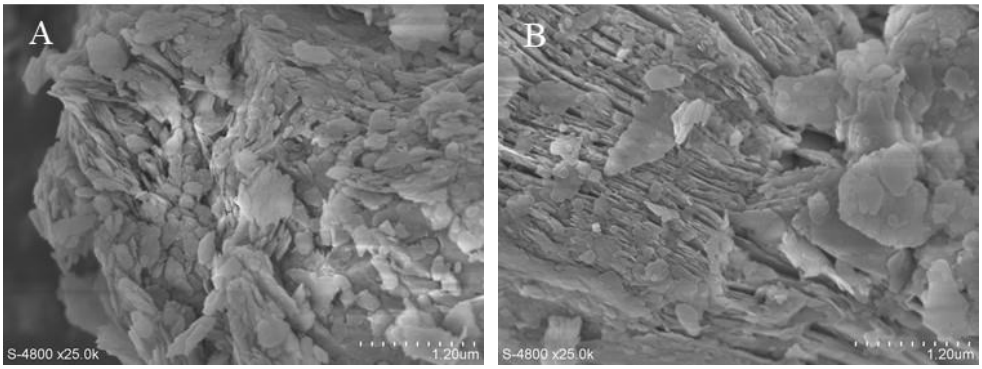


Figure 2: Image MEB de l'argile de Bingerville (A) et de Man (B)

3.2.2. Surface spécifique des argiles

Les surfaces spécifiques des argiles utilisées sont enregistrées dans le tableau II. Ce tableau montre que la surface spécifique de l'argile de Man est 38,09 m^2/g et celui de l'argile de Bingerville est 34,87 m^2/g. Ces valeurs sont supérieures à celles généralement observées [6, 7]. Cela montre que nos argiles ont de grandes surfaces spécifiques.

*Tableau II**: Caractéristiques texturales des argiles***

Argile	BET Surface spécifique[m^2g^{-1}]	P/P°= 0.97 Volume des pores [$cm^3.g^{-1}$]
Man	38,09	0,085
Bingerville	34,87	0,097

3.2.3. pH de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels. Ainsi, lorsque le pHpzc > pH, la surface de l'argile est chargée positivement, tandis que lorsque pHpzc < pH la surface de l'argile est chargée négativement [8]. Le résultat des pH de charge nulle est donné par la figure 3. Les valeurs de 7,08 et 7,70 ont été respectivement obtenues avec les argiles de Bingerville et de Man. Ces résultats montrent que l'argile de Bingerville est neutre et celle de Man est légèrement basique.

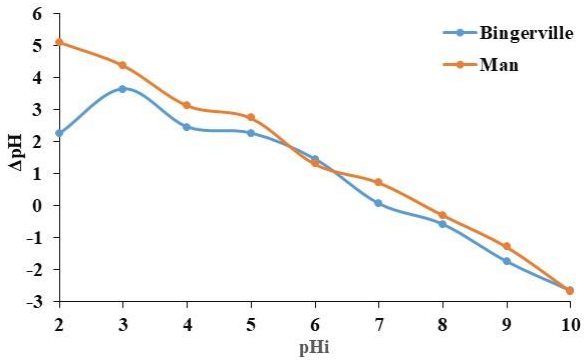


Figure 3. Courbe de détermination du pHpzc des argiles

3.3. Cinétique d'adsorption de l'orange de méthyle

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption de l'orange de méthyle a été réalisée. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 4.

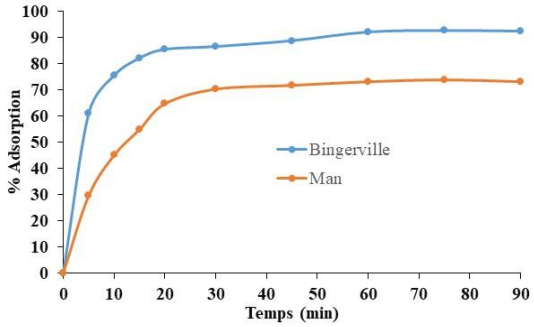


*Figure 4**: Rendement d'élimination de l'orange de méthyle (10 mg/L) sur l'argile de Man***

Cette figure présente les taux d'adsorptions en fonction du temps de contact. On note que quel que soit le temps de contact le taux d'adsorption est plus élevé avec l'argile de Bingerville qu'avec l'argile de Man. On remarque une évolution rapide du taux d'adsorption de l'adsorption de l'orange de méthyle sur 0 à 20 min sur les deux types d'argiles. Après 20 min, on obtient des taux d'adsorption de 85,56 % et 64,79% respectivement avec les argiles de Bingerville et de Man. Ensuite, une phase d'adsorption lente est observée avant d'atteindre la phase d'équilibre après 60 min pour les deux types d'argile. Des taux d'adsorption de 92,56% et 73,24% ont été respectivement avec les argiles de Bingerville et de Man après 60 min. Après 60 min les taux d'adsorption restent constants. Cela montre que le temps d'équilibre est 60 min pour les deux types d'argile [9, 10].

Dans le but de déterminer le modèle cinétique le mieux adapter à l'adsorption de l'OM sur les deux types d'argile, les modèles de pseudo ordre 1 et de pseudo ordre 2, ont été appliqués, en utilisant respectivement les équations suivantes :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Où q_e et q_t sont respectivement la quantité d'OM adsorbée par masse d'argile à l'équilibre et à un instant t en (mg/g); k_1 (l/h) et k_2 (g.mg^{-1}.h^{-1}) les constants de vitesse d'adsorption.

Les courbes $\ln(q_e-q_t)$ en fonction du temps et t/q en fonction du temps sont présentées sur la figure 5. Les constants de vitesse et les coefficients de détermination des courbes (droites) sont consignés dans la tableau III.

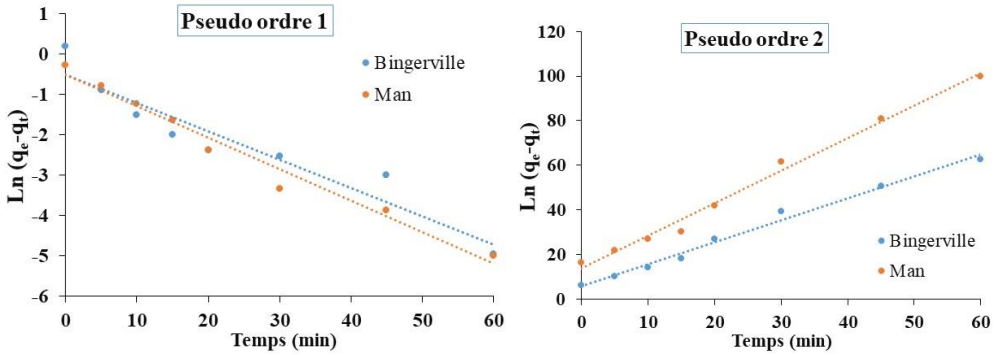


*Figure 5**: Application des modèles cinétiques de pseudo ordre 1 et 2 à l'adsorption de l'OM***

Les coefficients de détermination (R^2) obtenus avec le modèle cinétique d'ordre 1 sont égale à 0,909 et 0,975 respectivement avec les argiles de Bingerville et de Man. Les valeurs de coefficient de détermination de 0,999 et de 0,997 ont été respectivement avec les argiles de Bingerville et de Man pour le modèle cinétique de pseudo ordre 2. Ces résultats montrent que les réactions d'adsorption de l'OM sur les types d'argiles sont mieux décrites par le modèle cinétique de pseudo ordre 2 que par le modèle cinétique de pseudo ordre 1.

Tableau III : Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption de l'OM sur les argiles

Argile	**Modèle pseudo ordre 1**		**Modèle pseudo ordre 2**	
	K_1(min^{-1})	**R^2**	**K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})**	**R^2**
Bingerville	0,0700	0,909	0,301	0,999
Man	0,0780	0,975	0,193	0,997

3.4. Isothermes d'adsorption de Freundlich et de Langmuir

La relation empirique de l'isotherme de Freundlich est de la forme [11]

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Avec q_e : Capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbé par g d'adsorbant,
C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/L),
1/n et K_f : Coefficient et constante d'adsorption respectivement.

La constante de Freundlich (K_f) traduit le pouvoir adsorbant d'une matrice vis-à-vis de l'adsorbant considéré. Plus la valeur de K_f est élevée, plus l'adsorption est importante. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de l'équation (5) est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Si la représentation graphique de *ln* q_e en fonction de *ln* C_e donne une droite, on peut conclure que l'équation de Freundlich est applicable. Ce qui permet de calculer les constantes K_f et *n* [12].

Le modèle de Langmuir permet de calculer la capacité d'adsorption maximale des matériaux adsorbants [13]. Le modèle de Langmuir est représenté mathématiquement par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

La linéarisation de cette équation (7) permet d'écrire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \times \frac{1}{C_e} \quad (8)$$

Avec *b* la constante thermodynamique de Langmuir liée à l'énergie libre d'adsorption, q_e (mg/g) la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre et q_m (mg/g) la quantité de soluté adsorbée par gramme de solide nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire ou la capacité maximum d'adsorption. C_e (mg/L) représente la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre [14].

La pente de la représentation graphique de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ permet de calculer les constantes q_m et *b*. Appliqué à nos résultats expérimentaux les modèles de Freundlich et de Langmuir donnent la figure 6. Les paramètres obtenus sont consignés dans le tableau IV.

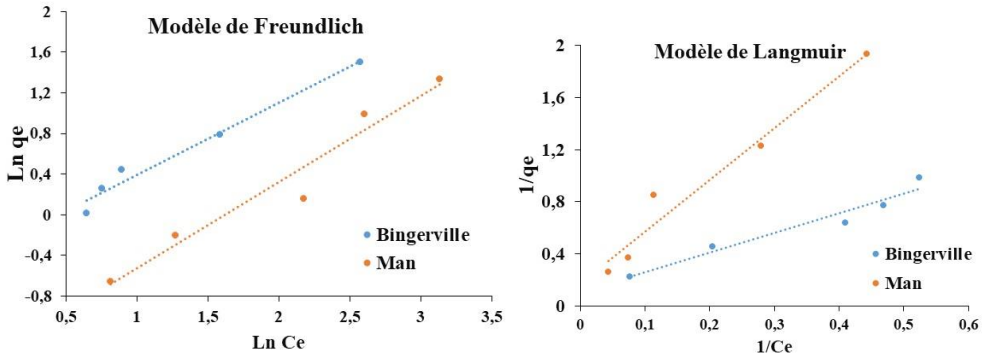


Figure 6 : ***Représentation des modèles de Freundlich et Langmuir appliquée à l'adsorption de l'OM***

Les 2 modèles sont applicables, mais le modèle de Langmuir décrit mieux cette adsorption car son coefficient de corrélation est plus proche de 1. Cela montre que les sites sont équivalents (surface uniforme), on a la formation d'une monocouche et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [12]. Les capacités maximales d'adsorption des argiles vis-à-vis de l'orange de méthyle est 8,83 mg/g et 5,85 mg/g respectivement avec l'argile de Bingerville et l'argile de Man.

Tableau IV : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich

Argile	Freundlich			Langmuir		
	R^2	ln K_f	n	R^2	q_m (mg/g)	b
Bingerville	0,953	0,739	1,435	0,972	8,832	0,076
Man	0,948	0,253	1,178	0,964	5,851	0,043

4. Conclusion

La détermination des surfaces spécifiques a donné 38,09 m^2/g et 34,87 m^2/g respectivement pour l'argile de Man et l'argile de Bingerville montrant ainsi que l'argile de Man présente la plus grande surface spécifique. L'étude cinétique de l'adsorption de l'orange de méthyle sur l'argile activé de Man et Bingerville a été réalisée et la vitesse d'adsorption s'est avérée conforme à la cinétique du pseudo ordre 2 avec 60 minutes comme temps d'équilibre. L'adsorption à l'équilibre a révélé que les données expérimentales s'adaptaient mieux au modèle isotherme de Langmuir avec les deux types d'argile. La capacité maximale d'adsorption monocouche pour l'élimination de l'orange de méthyle s'est avérée être égale à 8,83 mg / g et 5,85 mg / g respectivement pour l'argile de Bingerville et l'argile de Man. Les résultats de cette étude indiquent que l'argile de Bingerville est mieux adaptée pour l'épuration des eaux usées contenant l'orange de méthyle.

5. Bibliographie

[1] Sadia, S.P. ; Gnamba, C.Q.-M. ; Kambiré, O. ; Konan, K.M. ; Berté, M. ; Koffi, K.S. ; Kouadio, K.E. ; Kimou, K.J. ; Pohan, L.A.G. et Ouattara, L. Journal of Materials and Environmental Science (2023) 14 (7) ; 826.

[2] Sadia, S.P. ; Berté, M. ; Loba, E.M.H. ; Appia, F.T.A. ; Gnamba, C.Q.-M. ; Sanogo, I et Ouattara, L. Journal of Water Resource and Protection (2016) 8; 1251.

[3] Ting, Z.; Dong, X.; Feng, H.; Yongyuan, Z. et Zhenbin, Wu. Ecological Engineering (2012) 47; 189.

[4] Pohan, L.A.G.; Kambiré, O.; Nasir, M. et Ouattara, L. Modern Research in Catalysis (2020) 9; 47.

[5] Qizhan, Z.; Xuechun, W.; Jinxin, X.; Haoran, Y.; Ge, S. et Minghua, Z. Journal of Hazardous Materials (2023) 443; 130280.

[6] Guyot J. nnales Agronomiques (1969) 20 ;359.

[7] Lietard O. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallochimiques et morphologiques des kaolins. Thèse de Doctorat, Nancy. France. 1977.

[8] Wibowo, N; Setyadhi, L; Wibowo, D.; Setiawan, J. et Ismadji, S. Journal of Hazardous Materials (2007) 146; 237.

[9] Kambiré, O.; Kouakou, Y.U.; Kouyaté, A.; Sadia, S.P.; Kouadio, K.E.; Kimou, K.J. et Koné, S. Mediterranean Journal of Chemistry (2021) 11(3); 271.

[10] Moslem, A.; Hossein, D. et Mehdi, J. International Journal of Biological Macromolecules (2023) 231; 123333.

[11] Al Mardini F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat, Université de Poitier, France. 2008.

[12] Carvalho M.F.; Duque, A.F.; Goncalves, I.C. et Castro, P.M.L. Bioresource Technology (2006) 98; 3423.

[13] Abo, E.A.; Yobouet, Y.A.; Kouakou, Y.U. et Trokourey, A. International Journal of Innovation and Applied Studies 29 (4) (2020) 1161.

[14] Hamdaoui, O. et Naffrechoux, E. Journal of Hazardous Materials (2007) 147 (1-2); 381.

[15] Chebira A.S. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie. 2008.

Élimination du plomb par le procédé d'électrocoagulation : optimisation des paramètres avec le plan factoriel complet

Ano Judicaël [1*], Yao Kouassi Benjamin [1], Adouby Kopoin [1], Drogui Patrick [2]

1 Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny (Côte d'Ivoire), BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire
2 Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City, Canada

Résumé

La pollution de l'eau par les métaux lourds est devenue un problème mondial menaçant l'environnement, la santé et la sécurité alimentaire. Le plomb fait partie des métaux les plus dangereux pour l'homme. L'objectif de cette étude est d'éliminer le plomb par le procédé d'électrocoagulation. L'effluent a été traité dans un réacteur discontinu contenant dix électrodes de fer connectées en configuration monopolaire. Les effets de facteurs tels que la concentration initiale du plomb (45 - 85 mg L^{-1}), l'intensité du courant (0,3-1 A) et le temps d'électrolyse (20 - 60 min) ont été quantifiés en utilisant un plan factoriel complet. Les contributions respectives des principaux facteurs sur le taux d'élimination du plomb sont de 30,24 %, 12,9 % et 35,21 %. Les signes des coefficients indiquent que la concentration initiale a un effet négatif sur le taux d'abattement du plomb tandis que le courant et le temps ont des effets positifs. L'optimisation du procédé a permis d'éliminer 95,15 % de Pb^{2+} de l'eau. L'électrocoagulation est donc un procédé très efficace pour éliminer le plomb de l'eau. En perspective, il serait intéressant d'appliquer les conditions optimales sur un effluent réel.
Mots clés: Plomb ; électrocoagulation ; plan factoriel complet.

Abstract

Water pollution by heavy metals has become a global problem threatening the environment, health and food security. Lead is among the most dangerous metals for humans. The objective of this study was to remove lead by electrocoagulation process. The effluent was treated in a batch reactor containing ten iron electrodes connected in monopolar configuration. The effects of factors such as initial metal ion concentration (45 - 85 mg L^{-1}), current intensity (0.3-1 A) and electrolysis time (20 - 60 min) were quantified using full factorial design. The respective contributions of the main factors on lead removal rates are 30.24%, 12.9% and 35.21%. The signs of the coefficients indicate that initial concentration has a negative effect on the lead removal rate, while current and time have positive effects. Optimization of the process resulted in the removal of 95.15% of Pb^{2+} from the water. Electrocoagulation is therefore a very effective process for removing lead from water**.** In perspective, it would be interesting to apply the optimal conditions on the real effluent.
Key words: Lead ; electrocoagulation ; full factorial design.

1. Introduction

Les métaux lourds proviennent principalement des eaux usées issues des activités industrielles, agricoles et minières [1]. Lorsque ces métaux ne sont pas éliminés et rejetés dans l'environnement, ils se retrouvent dans les sols ainsi que dans les eaux de surface et souterraines [2]. Comme ils ne sont pas biodégradables, ils peuvent persister dans ces milieux récepteurs et dans les organismes vivants pendant de longues périodes, ce qui crée de graves problèmes écologiques et de santé publique [3]. Le plomb fait partie des métaux les plus dangereux pour l'homme [4]. Ils causent de graves dommages aux organes vitaux (reins, système nerveux, foie et cerveau) et peuvent entraîner la stérilité, l'avortement, et la mort néonatale [4]. À ce jour, diverses méthodes de traitement sont utilisées pour réduire la teneur en plomb dans les eaux. Ces méthodes comprennent la précipitation chimique, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif, l'échange d'ions [3]. Ces différentes méthodes nécessitent l'utilisation excessive de produits chimiques, des dispositifs complexes entrainant ainsi des coûts d'exploitation exorbitants. Ces dernières années, l'électrocoagulation (EC) a fait l'objet d'une attention particulière car elle est simple à utiliser, moins coûteuse et nécessite moins de produits chimiques. Il s'agit d'un procédé électrochimique qui génère *in situ* des substances coagulantes dans l'effluent grâce à un courant électrique qui traverse les électrodes faites en fer ou en aluminum. Le passage du courant génère de façon simultanée des cations métalliques (Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Al^{3+}) par oxydation de l'anode et des ions hydroxydes (OH^-) par réduction de l'eau à la cathode. Les cations métalliques et les ions hydroxydes

réagissent pour former des hydroxydes métalliques ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$). Leurs grandes surfaces spécifique permettent une adsorption rapide des polluants [5].
L'objectif général de cette étude est de modéliser l'élimination du plomb Pb^{2+} des solutions aqueuses par le procédé d'électrocoagulation en utilisant le plan factoriel complet (PFD). Les objectifs spécifiques sont (i) de quantifier les effets principaux et d'interaction des paramètres (la concentration initiale du métal, l'intensité du courant et le temps d'électrolyse) sur l'efficacité de l'élimination et (ii) de déterminer les conditions optimales.

2. Matériel et méthode

2.1. Préparation des solutions métalliques

Pour les tests d'EC, les solutions de plomb ont été préparées à partir de solutions mères fortement concentrées (1000 mg L^{-1}). Les solutions mères ont été préparées à partir du sel de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) (Panreac, pureté 99 %).

2.2 Dispositif et procédure expérimentale

Les expériences sont réalisées dans une cellule électrolytique faite en plexiglass d'une capacité de 1,7 L en mode discontinu (Figure 1). Dix (10) électrodes en fer de forme plate et rectangulaire (11,5 cm x 10 cm) chacune, sont placées parallèlement les unes aux autres en configuration monopolaire avec un espacement de 1 cm entre elles. Le courant électrique est généré par un générateur AL781D elc et mesuré à l'aide d'un ampèremètre ALDA DT-830D. L'effluent est constamment agité à 700 rpm avec un agitateur magnétique (type AGIMATIC -N). La **Figure 1** présente le schéma du dispositif expérimental.

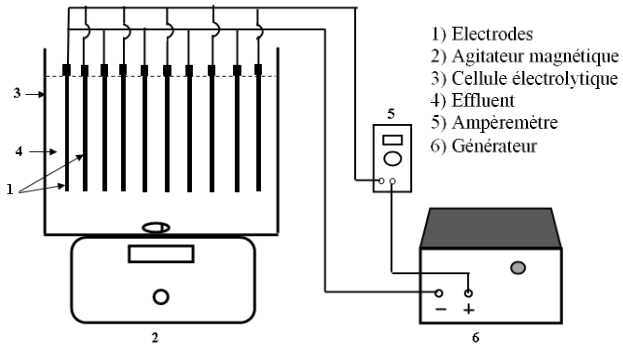


Figure 1: Schéma du dispositif expérimental.

La procédure expérimentale consiste à introduire une solution métallique dans le réacteur. 0,34 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 (Prolabo, pureté 99 %) a été ajouté à la solution pour améliorer sa conductivité. Le traitement est initié après avoir défini les conditions opératoires. A la fin de chaque essai, le mélange est transféré dans un cylindre gradué de 2 L pour une décantation naturelle pendant 24 heures. Après décantation, une partie du surnageant est filtrée sous vide à l'aide d'un filtre en microfibre de verre Whatman (cercles de diamètre 47mm). Le filtrat est recueilli pour déterminer la concentration résiduelle en métaux. Le taux d'élimination a été calculé à l'aide de l'équation 1 :

$$\text{Abattement } Y(\%) = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

Où C_0 et C_r sont les concentrations initiale et résiduelle du plomb. Les concentrations de plomb ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (air-acétylène) à l'aide d'un spectromètre VARIAN AA20.

2.3 Plan factoriel complet (PFC)

Dans cette étude, trois facteurs ont été examinés à l'aide d'un PFC à deux niveaux (2^3) : la concentration initiale de métal (X_1), l'intensité du courant (X_2) et la durée de l'électrolyse (X_3). Ce plan a été utilisé pour étudier tout d'abord les effets principaux et d'interaction des facteurs sur l'élimination du plomb Pb^{2+} et par la suite, pour optimiser le processus de traitement. Les niveaux des facteurs sont présentés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Domaine expérimental

Facteurs	Variables réelles	Variables codées	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Concentration de l'ion (mg L^{-1})	U_1	X_1	45	85
Intensité de courant (A)	U_2	X_2	0.3	1
Temps (min)	U_3	X_3	20	60

Le modèle polynomial linéaire, associé au plan factoriel 2^3 s'écrit selon l'équation 2 :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \varepsilon \quad (2)$$

Où Y, b_0, b_i, b_{ij} et X_i représentent respectivement les réponses expérimentales (le taux d'élimination du plomb), la valeur moyenne des réponses observées, l'effet principal du facteur i sur la réponse, l'effet d'interaction entre les facteurs i et j et la variable codée (-1 ou 1).

Le signe positif des coefficients des facteurs indique un effet synergique sur la réponse tandis que le signe négatif indique un effet antagoniste [6]. Les valeurs de b_i, b_{ij}, l'écart-type et le coefficient de détermination ainsi que l'analyse ANOVA ont été obtenus à l'aide du logiciel NEMROD-W, version 9901. Pour l'optimisation, le logiciel Design Expert (version 11) a été utilisé.

3. Résultats et discussion

3.1 Estimation des coefficients du modèle et analyse statistique des données

La combinaison des niveaux des trois facteurs permet de construire un protocole expérimental de 8 essais. L'exécution des 8 tests donne les résultats résumés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Résultats des essais du PFC

Test N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérimentation			Y (%)
	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3	
1	-1	-1	-1	45	0.3	20	97,420
2	+1	-1	-1	85	0.3	20	90,490
3	-1	+1	-1	45	1	20	100.000
4	+1	+1	-1	85	1	20	95.000
5	-1	-1	+1	45	0.3	60	100.000
6	+1	-1	+1	85	0.3	60	97,970
7	-1	+1	+1	45	1	60	100.000
8	+1	+1	+1	85	1	60	100.000

L'analyse du tableau montre une forte dispersion des réponses en fonction des conditions expérimentales, ce qui signifie que les variables choisies sont importantes [2]. Les taux d'élimination du plomb varient de 90,49 % à 100 %. Une intensité de courant élevée de 1A et une longue durée de 60 minutes sont nécessaires pour éliminer complètement le plomb, quelle que soit leur concentration initiale. Pour comprendre les effets des facteurs sur l'abattement, il est nécessaire de calculer les coefficients du modèle mathématique. Les valeurs des coefficients et leur signification statistique sont indiquées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Coefficients du modèle

Coefficients		**Signif. %**
b_0	97,610	< 0,01 ***
b_1	-1,745	0,456 **
b_2	1,140	0,698 **
b_3	1,883	0,423 **
b_{12}	0,495	1,61 *
b_{13}	1,238	0,643 **
b_{23}	-0,633	1,26 *

*** p-value << 0,1%; ** p-value << 1% ; * p-value << 5 %

Les valeurs moyennes des taux d'abattement des 8 essais sont données par le coefficient b_0. 97,61% du Pb^{2+} ont été éliminés. Les coefficients des effets principaux et d'interaction des variables indépendantes sont statistiquement significatifs si la probabilité critique de chacun est inférieure à 5% (p-value < 5%) [7]. Ainsi, les taux d'élimination sont significativement influencés par les trois facteurs principaux ainsi que leurs interactions.

Les coefficients de détermination des modèles (R^2 = 0,999 ; R^2_{adj} = 0,996) sont très proches de 1, ce qui indique que le modèle de régression est bien corrélé avec les réponses expérimentales [8] . L'analyse ANOVA des modèles donne la valeur F de Fischer et la p-value du modèle postulé. La valeur F calculée du modèle est de 276,17 avec une p-value de 4,60 %. Cette valeur F, supérieures à la valeur critique de la table de Fisher-Snedecor (F_c = 5,99) avec une valeur p < 5 %, montrent que le modèle est valide et robuste [9].

3.2 Principaux effets des paramètres expérimentaux

Le coefficient négatif de la concentration initiale en plomb (b_1= -1,7455) signifie que l'augmentation de la concentration initiale en plomb de 45 à 85 mg L^{-1} contribue à diminuer le taux d'élimination du Pb^{2+} de 3,491% (2 x 1,7455). Travaillant dans des conditions différentes, ce résultat a également été obtenu par Burboa-Charis *et al* [10]. Ces auteurs ont observé une diminution des efficacités d'élimination lorsque les concentrations en ions Cd^{2+} et Zn^{2+} varient de 20 à 60 mg L^{-1}. Selon ces auteurs, cela est probablement dû à l'insuffisance des coagulants capables d'adsorber cette concentration croissante de plomb.

Les valeurs positives du coefficient de l'intensité de courant (b_2= +1,140) montrent que le taux d'abattement du métal a été amélioré en augmentant l'intensité du courant de 0,5 à 1 A. Le taux d'élimination augmente en moyenne de 2,28% (2 x 1,14). Les résultats obtenus avec le PFC sont similaires avec les résultats d'autres chercheurs [11,12]. En augmentant l'intensité du courant, de grandes quantités d'ions hydroxyde (OH^-), d'ions métalliques (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ainsi que des bulles de dihydrogène sont produites selon la loi de Faraday [13,14]. Cette grande quantité d'ions hydroxyde précipiterait directement un grand nombre de Pb^{2+} en $Pb(OH)_2$ ou pourrait former davantage d'hydroxydes de fer ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$) qui élimineraient une grande quantité de Pb^{2+} par adsorption, complexation et coprécipitation [15,16]. De plus, le grand nombre de bulles de gaz (H_2) de petite taille, par effet de flottaison, entraîne les métaux piégés dans les flocs vers la surface libre du réacteur [10].

L'efficacité de l'élimination du métal dépend également de la durée de l'électrolyse. C'est le facteur le plus important avec une forte contribution et un effet positif (b_3 = +1,883). L'augmentation du temps d'électrolyse, de 20 à 60 minutes, contribue à améliorer le taux d'élimination en moyenne de 3,766% (2x 1,883). Ce résultat est en accord avec les travaux de certains auteurs [17,18]. Ce résultat pourrait s'expliquer par la quantité d'hydroxydes métalliques générés qui augmente avec le temps d'électrolyse (loi de Faraday) et donc les sites d'adsorption du Pb^{2+}. Le temps définit également le temps de contact entre les adsorbants (hydroxydes métalliques) et les cations Pb^{2+}. Plus le temps de contact est long, plus les cations métalliques sont adsorbés à la surface des hydroxydes métalliques.

3.3 Effets des interactions des paramètres expérimentaux

L'un des avantages des plans d'expériences par rapport à la méthode traditionnelle est qu'elle met en évidence les effets des interactions entre les facteurs. Ces interactions sont susceptibles d'influencer la réponse. Les 3 interactions X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3 ont des effets non négligeables (b_{12} = 0,495 ; b_{13} = 1,238 ; b_{23} = - 0,633). Bien que les coefficients des interactions permettent de quantifier les effets associés, ils n'expliquent pas comment ils influencent la réponse. L'explication est facilitées par les graphes d'interaction (**Figure 2**).

Selon la figure 2a, lorsque la concentration initiale (X_2) est fixée au niveau le plus bas (45 mg L^{-1}), l'intensité du courant, évoluant de 0,3 à 1 A, conduit à une augmentation du taux d'élimination de Pb^{2+} de 98,71 à 100 % (un gain de 1,29 %). Par contre, pour une eau plus chargée (85 mg L^{-1}), le rendement passe de 94,23 à 97,5 % (gain de 3,27 %).

Pour l'interaction X_1X_3 (Figure 2b), le taux d'élimination passe de 98,71 à 100% (un gain de 1,29%) lorsque le temps de traitement évolue de 20 à 60 min pour une concentration initiale fixée à 45 mg L^{-1}. Pour la concentration initiale élevée (85 mg L^{-1}), le taux d'élimination passe de 92,74 à 98,98% (un gain de 6,24%).

La dernière interaction influente est X_2X_3 (Figure 2c). Pour un courant fixé à 0,3 A, le taux d'élimination évolue de 93,95 à 98,98% (un gain de 6,24%) et de 97,5 à 100% (un gain de 2,5%) lorsque le courant est fixé à 1 A avec une durée de traitement augmentant de 20 à 60 min. L'analyse de ces graphiques montre que l'effet de chaque facteur sur le taux d'élimination de Pb^{2+} est fonction des niveaux faibles et élevés des autres facteurs.

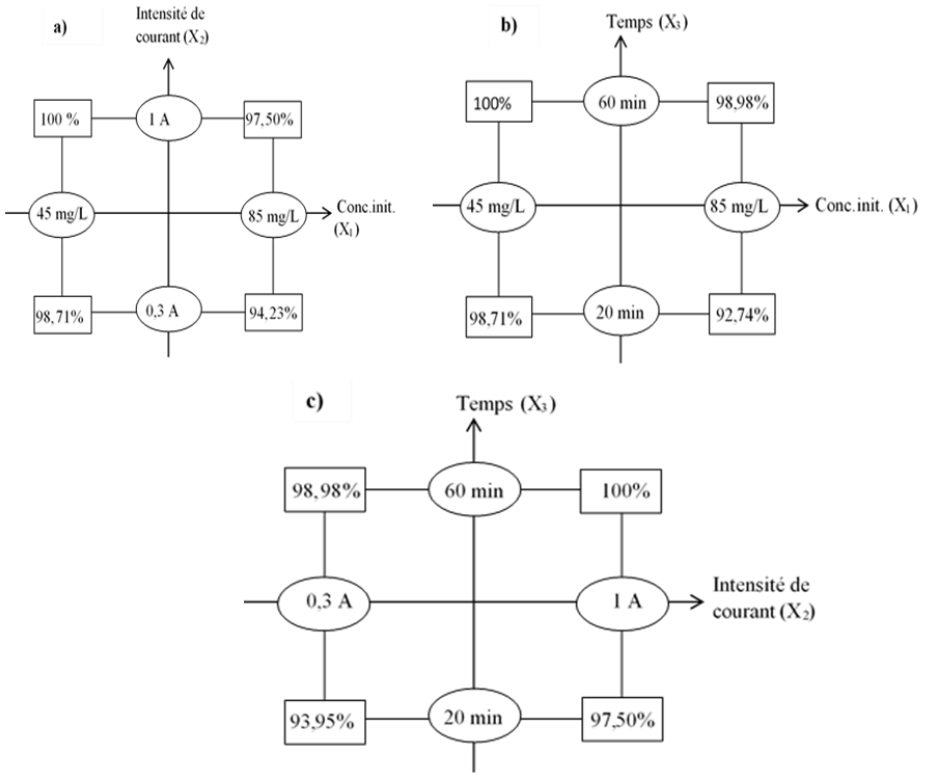


Figure 2: Graphe d'interaction entre les facteurs

3.4 Optimisation du processus

Le logiciel Design Expert (version 11) a été utilisé pour obtenir les conditions optimales. Afin de minimiser l'énergie consommée et de traiter des eaux usées fortement chargées en métaux lourds, les critères sélectionnés pour l'optimisation du processus sont les suivants : i) l'intensité du courant et le temps d'électrolyse ont été minimisés avec un facteur de pondération de 3/5) ; ii) la concentration initiale a été maximisée avec un facteur de pondération de 3/5) et iii) le taux d'élimination des ions Pb^{2+} a été maximisée avec une importance élevée (facteur de pondération 5/5). La solution proposée et la désirabilité sont présentées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Conditions optimales

U_1 (mg L^{-1})	U_2 (A)	U_3 (min)	Abattement (%)	Désirabilité (%)
79.9	0.42	42	97,61	75

4. Conclusion

Cette étude a montré que l'électrocoagulation est une technique très efficace pour l'élimination des ions Pb^{2+} des eaux usées. Avec un nombre réduit d'expériences utilisant le plan factoriel complet, les résultats ont montré que les taux d'élimination du plomb sont affectés par des facteurs tels que la concentration initiale, l'intensité du courant et le temps d'électrolyse. Une augmentation de l'intensité du courant et de la durée de l'électrolyse entraine un taux d'élimination élevé. En revanche, la concentration initiale a un effet négatif sur le taux. Un taux d'élimination maximal de 95,15 % a été obtenu pour un courant minimal, une durée minimale et une charge élevée de Pb^{2+}.

5. Bibliographie

[1]. Bazrafshan, E. ; Mohammadi, L. ; Ansari-Moghaddam, A. et Mahvi, A.H. J Environ Health Sci Engineer. (2015) 13 ; 74.
[2].Yobouet, Y.A. ; Adouby, K. ; Drogui, P.Water Air Soil Pollut. (2016) 227; 37.
[3]. Siddiqui, S. ; Bhatnagar, P. ; Sireesha, S. ; Sopanrao, K.S. Sreedhar, I. Bioressour. Technol. Rep. (2023) 21 ; 101304.
[4]. Bouguerra, W. ; Barhoumi, A. ; Ibrahim, N. ; Brahmi, K. ; Aloui, L. ; Hamrouni, B. Desal. Water Treat. (2015) 56 ; 2672–2681.
[5]. Drogui, P. ; Asselin, M. ; Brar, S.K. ; Benmoussa, H. ; Blais, J.-F. Sep. Purif. Technol. (2008) 61; 301–310.
[6]. Briton, B.G.H. ; Yao, B.K. ; Richardson, Y. ; Duclaux, L. ; Reinert, L. ; Soneda, Y. Arab J Sci Eng. (2020) 45; 7231–7245.
[7]. Ouattara, L.Y. ; Soro, D. ; Fanou, G.D. ; Kouassi, E.K.A. ; Bamba, M. ; Yao, K.B. ; Adouby, K. Drogui, A.P. ; Tyagi, D.R. BioRes. (2021) 17; 826–848.
[8]. Bao, L.; Zheng, M. ; Zhou, Q. ; Gao, P. ; Xu, Y. Case Studies in Thermal Engineering (2022) 31;101818.
[9]. Briton, B.G.H. ; Duclaux, L.; Richardson, Y. ; Yao, K.B. ; Reinert, L. ; Soneda, Y. Desal. Water Treat. (2018) 136 ; 186–198.
[10]. Burboa-Charis, V.A. ; Moreno-Román, E.J. ; Contreras, J.A.V. ; García-Gómez, C. Water Sci.Technol. (2019) 79;1297–1308.
[11]. Akbal, F.; Camcı, S. Chem Eng Technol, (2010) 33; 1655–1664.
[12]. Gatsios, E. ; Hahladakis, J.N. ; Gidarakos, E. J. Environ. Manage. (2015) 154; 117–127.
[13]. Al Aji, B.; Yavuz, Y. ; Savaş Koparal, A. Sep. Purif. Technol. (2012) 86; 248–254.
[14]. Beiramzadeh, Z.; Baqersad, M.; Aghababaei, M. Eur. J. Environ. Civ (2022) 26; 1–20.
[15]. Kessentini, I. ; Mousser, H. ; Zouari, S. ; Bargui, M. Surf. Engin. Appl.Electrochem. (2019) 55 ; 210–218.
[16]. Drogui, P.; Meunier, N. ; Mercier, G. ; Blais, J.-F. Int Journal Environ Waste Manag. (2011) 8 ; 241–257.
[17]. Bhagawan, D.; Poodari, S. ; Pothuraju, T. ; Srinivasulu, D. ; Shankaraiah, G. ; Yamuna Rani, M. ; Himabindu, V. ; Vidyavathi, S. Environ. Sci. Pollut. Res. (2014) 21 ; 14166–14173.
[18] AlJaberi, F.Y. ; Hawaas, Z.A. MethodsX (2023) 10-101951.

Conversion de déchets agricoles en biocharbon contenant du graphène, pour l'élimination du crystal violet

Yacouba Zoungranan[a*], Kouassi Kouadio Dobi-Brice[b], Djè Daniel Yanick[b], Benoit Gbah Toussaint Olivier[b], Ekou Lynda[b], Ekou Tchirioua[b]

[a] *Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly. B.P. 1328, Korhogo, Côte d'Ivoire*
[b] *Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 802 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*
*Email : zoungranan@gmail.com

Résumé :
Dans les grandes villes de la Côte d'Ivoire, de nombreux rejets industriels et domestiques sont effectués sans traitements préalables. Parmi ces rejets, on retrouve les colorants, tel que, le cristal violet, susceptible de modifier l'activité photosynthétique du milieu aquatique et de s'avérer tératogène et mutagène pour l'espèce humaine. Ce colorant est classé dans la catégorie des risques biologiques.
L'étude a pour objectif, d'élaborer du biocharbon contenant du graphène, pour l'élimination du crystal violet, des eaux contaminées. Le biocharbon de graphène (GP) est obtenu à partir des coques de noix de coco, puis, oxydé pour obtenir un biocharbon de graphène oxydé (GPO). Le GP et le GPO ont été utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses synthétiques de crystal violet. Les effets des paramètres, tels que, la concentration initiale, le pH, la dose d'adsorbant et la température sur l'efficacité d'adsorption ont été examinés. L'étude a montré qu'une élimination de 90 à 99,8 % du CV pouvait être obtenue en utilisant seulement 0,2 g dans 50 ml d'une solution polluée à 12 mg/L. Une caractérisation approfondie de ces matériaux et des essais de traitement en situations réels avec des eaux usées domestiques et industrielles sont envisagées.
Mots Clés : Graphène, Pollution, Colorant, Adsorption
.

Conversion of agricultural waste into graphene-containing biochar for crystal violet removal

Abstract :
In the large cities of Côte d'Ivoire, many industrial and domestic discharges are made without prior treatment. Among these discharges, we find dyes, such as crystal violet, likely to modify the photosynthetic activity in the aquatic environment and to prove teratogenic and mutagenic for the human species. This dye is classified as a biological hazard.
The objective of the study was to develop graphene biochar, for the removal of crystal violet, from contaminated waters. The graphene biochar (GP) obtained from coconut shells, then, oxidized to obtain an oxidized graphene biochar (GPO). GP and GPO were used as adsorbents in crystal violet synthetic aqueous solutions. The effects of parameters, such as, initial concentration, pH, adsorbent dose and temperature on the adsorption efficiency were examined. The study showed that 90-99.8% removal of CV could be achieved using only 0.2 g in 50 ml of a 12 mg/L polluted solution. Further characterization, of these materials and treatments in real life situations with domestic and industrial wastewater are planned.
Keywords : Graphene, Pollution, Dye, Adsorption

1. Introduction

Ces dernières années, l'expansion démographique et l'urbanisation de la Côte d'Ivoire ont contribué largement à la pollution de l'air, des eaux et du sol. Une vaste gamme de polluants est rejetée chaque année sans traitement préalable, par le canal des activités industrielles et domestiques. Ces polluants comprenant les gaz toxiques, les éléments traces métalliques (ETM), les matières organiques et autres déchets solides ont eu des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine [1]. Ainsi de nombreux composés organiques parmi lesquels on retrouve les colorants industriels, affectent la vie aquatique et sont susceptibles de modifier l'activité photosynthétique par la réduction de la pénétration de rayonnements lumineux dans l'eau [2] Le Crystal violet (CV), colorant azine basique, est l'un de ces types de colorants couramment utilisés dans les industries de la peinture et de l'impression. Il est également utilisé comme colorant biologique et agent dermatologique en médecine humaine et vétérinaire [3]. En dépit de son importance, le cristal violet s'est avéré avoir des effets nocifs sur les humains et a été soupçonné d'être un cancérogène potentiel [4]. La consommation de colorant même en petite quantité (<1 ppm) peut entraîner des troubles respiratoires, une insuffisance rénale et une cécité permanente. Le colorant s'est avéré tératogène et mutagène et est donc classé dans la catégorie des risques biologiques [5].

Plusieurs études récentes ont utilisé l'adsorption comme méthode efficace pour l'élimination rapide des polluants organiques, des ETM et des colorants de divers flux d'effluents [6]. L'adsorption est préférée aux autres technologies conventionnelles d'élimination des polluants dans les effluents en raison de la simplicité de ses procédures de mise en œuvre et de son faible coût tant financier qu'énergétique [7]. De nombreux adsorbants ont été testés à travers des études d'adsorption sur une large gamme de polluants [4–8], Parmi les différents types d'adsorbants utilisés jusqu'à présent, le graphène, a suscité une grande attention scientifique à cause de son excellente conductivité, de sa bonne résistance mécanique et de son inertie chimique dans presque tous les milieux réactionnels [6].
Les voies de synthèse à l'échelle industrielle de matériaux de type graphène sont l'oxydation, l'exfoliation et la réduction du graphite naturel ou synthétique [13]. Toutefois les sources naturelles de graphite sont limitées et la production de graphite synthétique à partir de précurseurs commerciaux nécessite des températures extrêmement élevées entraînant des coûts financiers énormes [13] Des études récentes ont donc suggéré l'utilisation de la biomasse rejetée comme précurseurs pour la synthèse de matériaux carbonés de forte valeur ajoutée [14]. Ces matériaux carbonés de forte valeur ajoutée, peuvent être utiliser comme adsorbants dans les processus d'élimination de polluants par voie d'adsorption [11].
Dans la présente étude, l'objectif général est de synthétiser du graphène en vue d'une élimination du Crystal violet par adsorption. Un déchet agricole de coques de noix de coco, a été utilisé comme précurseur pour la synthèse du graphène. Le graphène natif (GP) obtenu sera oxydé pour obtenir un graphène oxydé (GPO). Les substrats GP et GPO serviront d'adsorbant dans le traitement des eaux polluées en colorant Crystal violet. Les effets des paramètres opérationnels tels que la concentration initiale du colorant, le pH, la dose d'adsorbant et la température sur l'efficacité d'adsorption du GP et du GPO seront examinés. Les données expérimentales obtenues seront soumises à une étude de l'isotherme d'adsorption, de la cinétique et de la thermodynamique du processus d'adsorption.

2. Matériel et méthodes

2.1 Prélèvement et préparation de la biomasse

Les coques de noix de *Cocos nucifera* (noix de coco) qui ont servi comme biomasse pourvoyeuse de carbone ont été collectées à la station Macoublé de la CNRA située aux alentours de Gonzagueville au Sud-Est de la ville d'Abidjan. Acheminées au laboratoire, les coques ont été soigneusement lavées à l'eau distillées puis séchés à la température ambiante pendant 72 h. Après séchage les coques sont concassées en petit morceaux.

2.2 Préparation du graphène (GP)

La méthode de synthèse est basée sur celle décrite par Xiao et al. [15] suivi de quelques modifications. La première étape a consisté à la graphitisation de la biomasse avec du chlorure de fer ($FeCl_3$). La seconde étape a permis l'activation le chlorure de zinc ($ZnCl_2$).



Figure 1 : Graphène (GP) de coques de noix de coco

2.3 Préparation de graphène hautement oxydé (GPO)

Le graphène oxydé (GPO) a été préparé en appliquant quelques modifications à la méthode d'oxydation chimique décrite par Panicker et collaborateurs [16].

2.4 Préparation de la solution de Crystal violet (CV)

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, 1L de solution mère de Crystal violet (CV) à 100 mg/L a été préparé puis diluée avec de l'eau distillée. La solution obtenue a été homogénéisée et conservée à l'abri de la lumière. Les solutions filles nécessaires pour les différents tests ont été préparées en diluant

la solution mère. La densité optique des filtrats résiduels des échantillons est lue à 582 nm à l'aide d'un spectrophotomètre **UV/VIS WFJ-752**.

2.5 Tests d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués pour déterminer l'influence de divers facteurs que sont la température, le temps de réaction, la masse de l'adsorbant, la concentration de colorant, le pH de la solution, Le calcul du taux d'adsorption ou de la quantité adsorbée du filtrat est effectué et les résultats sont exprimés en pourcentage (%) ou en mg/g [17].

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad \textbf{(4)}$$

$$\text{Efficacité (\%)} = \frac{(C_O - C_t)}{C_e} \times 100\% \quad \textbf{(5)}$$

Où Co (mg/L), Ce (mg/L) et C_t (mg/L) correspondent aux concentrations de colorant au moment initial, à l'équilibre et au temps t (min), V (L) est le volume de la solution, et m (g) est la masse de l'adsorbant.

3. Résultats et discussion

3.1 Adsorption comparée de GP et GPO avec le charbon actif de coques de cocos

Le test d'adsorption réalisé avec 0,5 g des graphènes (GP et GPO) et 0,5 g de charbon actif de coques de cocos (CA) a conduit aux résultats représentés sur la figure 2.

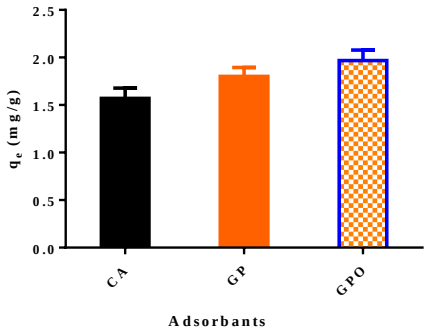


Figure 2 : Adsorption comparée du CA et des graphènes (GP et GPO)

L'analyse de la figure 2 montre que le graphène synthétisé à partir des coques de coco présente une meilleure capacité d'adsorption du CV. Toutefois le GPO adsorbe plus de CV que le GP.

3.2 Effet de la masse de GP et GPO

L'étude de l'effet de la quantité d'adsorbant par unité de masse a été réalisée avec le GP et le GPO. Il s'agit ici d'une optimisation de la quantité de l'adsorbant pour une élimination efficiente pendant la durée de l'essai. Les résultats sont présentés sur la **f**igure 3.

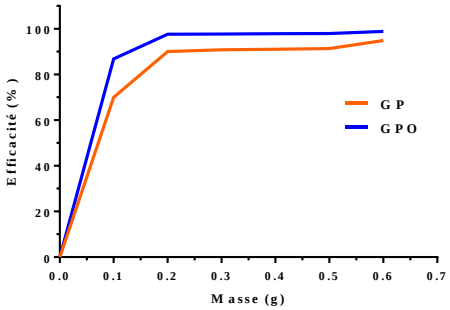


Figure 3 : Efficacité d'élimination en fonction de la masse de graphène pour une solution de 50 mL de CV à 12 mg/L

La figure 3 permet d'observer qu'au-delà de 0,2 g de GP ou de GPO l'élimination du CV est quasi-totale, c'est-à-dire au voisinage de 100 %.

3.3 Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui permet de comprendre la cinétique de la réaction d'adsorption. Les résultats de la détermination sont donnés sur la figure 4.

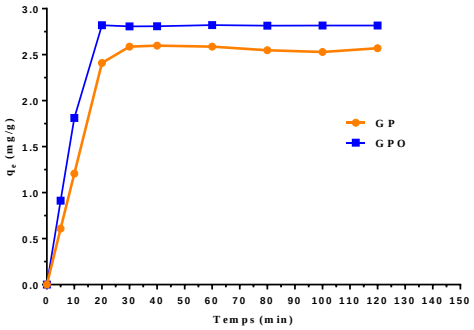


Figure 4 : Évolution de la quantité de CV adsorbée au cours du temps

La figure 4 montre que la réaction d'adsorption du CV sur les supports de graphène à base de coque de cocos est très rapide. L'équilibre chimique est atteint au bout de 30 min avec le GP et bien moins avec le GPO. Le GPO présente un temps d'équilibre à 20 min.

3.3 Effet de la concentration initiale du CV

Les résultats du test de l'influence de la concentration sont présentés sur la figure 28

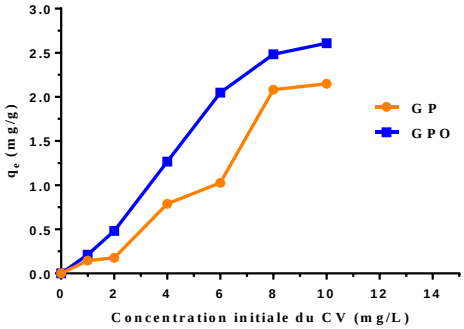


Figure 5 : Évolution de la quantité de CV adsorbée en fonction de la concentration initiale de la solution.

Plus la concentration initiale de la solution de CV augmente plus la quantité adsorbée sur les deux supports de type graphène augmente.

3.4 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution initiale est un paramètre important, qui peut avoir une incidence sur la capacité d'adsorption. Les résultats de l'examen de ce paramètre sont présentés sur la figure 6

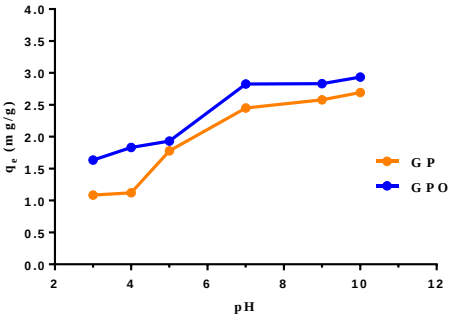


Figure 6 : Influence du pH initial de la solution

L'adsorption du CV par le graphène oxydé ou non est favorisée en milieu basique.

3.5 Effet de la température

La température exerce une influence considérable sur l'adsorption. Les températures utilisées dans cette étude expérimentale varient de 0 à 50° C. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 7.**

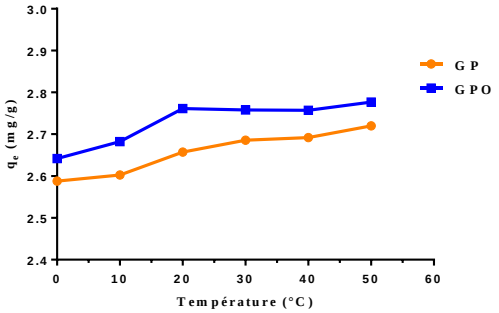


Figure 7 : Quantité de CV adsorbée en fonction de la température du milieu

La **figure 7** montre que quel que soit le graphène considéré, la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant augmente avec la température. Pour les deux supports, l'augmentation de la température favorise la création de nouveaux sites d'adsorption.

4 Discussion

Dans cette étude, des coques de noix de cocos ont été utilisés pour préparer un matériau de type graphène. Le graphène obtenu a été en partie hautement oxydé et les deux matériaux résultants ont servi de test d'élimination du CV en solution aqueuse. Les résultats obtenus montrent que le GP et le GPO obtenu présentent de fortes capacités d'élimination du CV cela pourrait s'expliquer par la grande surface spécifique des graphènes (GP et GPO). Nettement supérieur à ceux des matériaux classiques [18].

L'étude a révélé que la masse de 0.2 g était permettait une élimination efficace et efficiente de 50 mL d'une solution aqueuse du Crystal violet à 12 mg/L. Au-delà de cette quantité, une nouvelle augmentation de la dose d'adsorbant n'a pas eu d'effet significatif sur le pourcentage d'élimination des colorants. Une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant plus de masse de graphène contribue à réduire du taux d'absorption par unité de masse. Cela pourrait s'expliquer par des difficultés d'accès d'un plus grand nombre de sites d'adsorption actifs du graphène [19]. Les résultats de l'étude de l'influence de la dose de l'adsorbant sont similaires à ceux des travaux de El-Sayed [20] et de Aboua **[**22]**.**

Le GP et le GPO présentent une forte capacité d'élimination de la couleur du colorant dès les premières 5 min pour l'effet du temps pour atteindre un équilibre chimique d'élimination à 30 minutes et 20 minutes respectivement. Cette rapidité d'élimination peut être expliquée par une plus grande disponibilité des pores dans la phase initiale du processus d'adsorption avec une interférence négligeable des interactions soluté-soluté [23]

L'effet de la concentration a relevé que plus la concentration initiale de la solution de CV augmente plus la quantité adsorbée sur les deux supports de type graphène augmente. Selon (Satapathy et al., 2013) [81], l'augmentation de la concentration d'adsorbat (CV) en solution est susceptible d'entraîner une abondance de fragments d'adsorbat autour des sites actifs, favorisant ainsi une plus grande adsorption de CV. Par ailleurs **Hemsas,** [24] **et Koffi, 2013** [25]**)** expliquent l'augmentation rapide par le fait que l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entrainement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules du colorant en solution dans la surface des adsorbants.

L'adsorption du CV par le graphène oxydé ou non est favorisée en milieu basique pour cela s'explique par la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants cationiques. En effet à pH basique, il y'attraction électrostatique entre le colorant chargé positivement et la surface de l'adsorbant chargée négativement [26]

Enfin l'évaluation de l'effet de la température montre que quel que soit le graphène considéré, la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant augmente avec la température. Pour les deux supports, l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la porosité et du volume total des pores [27] ce qui est susceptible d'expliquer la création de nouveaux site d'adsorption.

4. Conclusion

La présente étude a établi que les coques de noix de cocos pouvaient être valorisées en des adsorbants de type graphène, présentant de bien meilleures capacités d'élimination de certains polluants organiques tels que le Crystal violet. Les coques de noix de coco sont faciles à se procurer et peuvent constituer une alternative durable au graphite dans la synthèse du graphène. Les résultats des expériences par lots ont

montré qu'une élimination de 90 à 99,8 % du CV pouvait être obtenue en utilisant seulement 0,2 g dans 50 ml d'une solution polluée à 12 mg/L. La procédure de synthèse aboutit à une efficacité de traitement du Crystal violet de façon significative. Toutefois il serait intéressant de caractériser ces matériaux et d'envisager une application dans le traitement en temps réel des eaux usées domestiques et industrielles également.

5. Références :

[1] J. E. Colman Lerner *et al.*, "Improvement of health risk factors after reduction of VOC concentrations in industrial and urban areas," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 16, pp. 9676–9688, Aug. 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2904-x.

[2] Y. Hu *et al.*, "Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 392–397, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.116.

[3] Q. Zhang, T. Zhang, T. He, and L. Chen, "Removal of crystal violet by clay/PNIPAm nanocomposite hydrogels with various clay contents," *Appl. Clay Sci.*, vol. 90, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.01.003.

[4] K. Mohanty, J. T. Naidu, B. C. Meikap, and M. N. Biswas, "Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 14, pp. 5165–5171, 2006, doi: 10.1021/ie060257r.

[5] W. Au, S. Pathak, C. J. Collie, and T. C. Hsu, "Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro," *Mutat. Res. Toxicol.*, vol. 58, no. 2–3, pp. 269–276, 1978, doi: 10.1016/0165-1218(78)90019-8.

[6] S. Hashemian, K. Salari, and Z. A. Yazdi, "Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1892–1900, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.09.009.

[7] T. Chouchane, S. Chouchane, and A. Boukari, "Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique," *Rev. Des Energies Renouvelables*, vol. 16, pp. 313–335, 2013.

[8] P. Hadi, M. Xu, C. Ning, C. Sze Ki Lin, and G. McKay, "A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 260. pp. 895–906, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.088.

[9] A. R. Satayeva *et al.*, "Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water," *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 1237–1245, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.329.

[10] A. Kamari, S. N. M. Yusoff, F. Abdullah, and W. P. Putra, "Biosorptive removal of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: Adsorption and characterisation studies," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 1912–1919, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.08.014.

[11] S. Goswami, P. Banerjee, S. Datta, A. Mukhopadhayay, and P. Das, "Graphene oxide nanoplatelets synthesized with carbonized agro-waste biomass as green precursor and its application for the treatment of dye rich wastewater," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 106, pp. 163–172, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.01.003.

[12] K. K. Dobi-Brice, E. Lynda, Y. Zoungranan, and E. Tchirioua, "Use of deactivated lichens for the adsorption of two toxic dyes: crystal violet and methyl red," *Asian J. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 04, pp. 10911–10919, 2020.

[13] U. Sierra, P. Álvarez, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría, and R. Menéndez, "Cokes of different origin as precursors of graphene oxide," *Fuel*, vol. 166, pp. 400–403, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.112.

[14] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, and M. M. Titirici, "Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 7. Adv Mater, pp. 813–828, Feb. 2010, doi: 10.1002/adma.200902812.

[15] X. Xiao, B. Chen, L. Zhu, and J. L. Schnoor, "Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 21, pp. 12644–12652, Nov. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03639.

[16] N. J. Panicker, J. Das, and P. P. Sahu, "Synthesis of highly oxidized graphene (HOG) by using HNO3 and KMnO4 as oxidizing agents," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.037.

[17] G. O. El-Sayed, "Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber," *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 225–232, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.01.025.

[18] K. N. Aboua, K. R. N. Guettia, M. Diarra, K. Dibi, and K. S. Traore, "Utilisation du plan factoriel complet pour l ' optimisation des conditions opératoires d ' élimination du plomb par les charbons actifs issus des coques de noix de coco [Optimization of conditions of lead adsorption on activated carbons from coconut shells using full factorial design], " vol. 27, no. 1, pp. 54–64, 2019.

[19] P. Banerjee, S. Sau, P. Das, and A. Mukhopadhayay, "Optimization and modelling of synthetic azo dye wastewater treatment using Graphene oxide nanoplatelets: Characterization toxicity evaluation and optimization usingArtificial Neural Network," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 119, pp. 47–57, Sep. 2015.

[20] G. O. El-Sayed, "Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber," *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 225–232, 2011.

[21] K. N. Aboua, K. R. N. Guettia, M. Diarra, K. Dibi, and K. S. Traore, "Utilisation du plan factoriel complet pour l ' optimisation des conditions opératoires d ' élimination du plomb par les charbons actifs issus des coques de noix de coco [Optimization of conditions of lead adsorption on activated carbons from coconut shel," vol. 27, no. 1, pp. 54–64, 2019.

[22] C. Puri and G. Sumana, "Applied Clay Science Highly e ff ective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 166, no. September, pp. 102–112, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.09.012.

[23] M. K. Satapathy, P. Banerjee, and P. Das, "Plant-mediated synthesis of silver-nanocomposite as novel effective azo dye adsorbent," Appl. Nanosci., vol. 5, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2015.

[24] S. Hemsas, "Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises étude dynamique," p. 64, 2008.

[25] Koffi A. D, "NUM5_UNIVERSITE_NANGUI__090318_161921_1.pdf." .

[26] A. Balouch, M. Kolachi, F. N. Talpur, H. Khan, and M. I. Bhanger, "Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 04, no. 05, pp. 221–228, 2013.

[27] S. Goswami, P. Banerjee, S. Datta, A. Mukhopadhayay, and P. Das, "Graphene oxide nanoplatelets synthesized with carbonized agro-waste biomass as green precursor and its application for the treatment of dye rich wastewater," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 106, pp. 163–172, Feb. 2017.

Évaluation de la pollution des eaux du système lacustre Déganobo (Côte d'Ivoire) par les Pesticides

KONAN Kouadio Fabrice Arthur[1,2]; YAO Marcel Konan[2]; KOFFI Kouakou Urbain[3], TROKOUREY Albert[2]

[1]*Ecole Doctorale Sciences, Technologie et Agriculture Durable (ED-STAD), 01 BPV 34 Abidjan*
[2]*Laboratoire de la Réaction et de la Constitution de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22*
[3]*Laboratoire des sciences fondamentales appliquées, École Normale Supérieure (ENS), d'Abidjan, 01 BP 10 Abidjan 01*
**Auteur correspondant, email : yaomarcelkonan@gmail.com*

Résumé : Le système lacustre Déganobo est soumis à de fortes pressions anthropiques. Cependant, aucune information scientifique relative à sa pollution par les pesticides n'est disponible. C'est dans ce contexte que cette étude ayant pour but la détermination du niveau de pollution des eaux de cet écosystème par cinq matières actives (atrazine (ATZ), éthyle parathion (PTE), méthyle parathion (PTM), simazine (SMZ) et, Vinclozine (VCZ)) a été réalisée. Cette étude a été menée sur la période de Mai à Juillet 2022. Les teneurs des échantillons d'eau en ces matières actives ont été déterminées par GC/MS. Le niveau de la pollution des eaux de ce système lacustre et des risques d'écotoxicité et sanitaires qui en découlent ont été évalué par SEQ-Eau V2. Les teneurs moyennes de ces eaux en ces matières actives ont été toutes supérieures à 0,02 µg/L. Ce système lacustre a été relativement très pollué par ces matières actives, surtout par PTE, PTM et, SMZ, avec de hauts risques d'écotoxicité et sanitaires sur la période d'étude. Cette étude mérite d'être menée sur une année pour mieux appréhender ce fait.
Mots clés: Côte d'Ivoire, Pesticide, Pollution, Ville de San-Pédro

Assessment of the pollution of the waters of the Déganobo lake system by pesticides (Côte d'Ivoire)

Abstract: The Déganobo lake system is subject to strong anthropogenic pressures. However, no scientific information regarding its pollution by pesticides is available. It is in this context this study based on the knowledge of the pollution level of the waters from this aquatic site by five active substances (atrazin (ATZ), parathion ethyl (PTE), parathion methyl (PTM), simazin (SMZ) and, vinclozolin (VCZ)) was carried out.This study was conducted from May to July 2022. The concentrations of these active substances in water samples were determined by GC/MS. The pollution level of the waters of this lake system was assayed by SEQ-Eau V2. The mean concentrations of these waters in these active substances were all above 0.02 µg/L. The pollution level of these waters by these active substances, especially by PTE, PTM and, SMZ, was very high, with high ecotoxicological and health risks during this period. This study deserves to be conducted over a year to better understand this fact.
Keywords: Côte d'Ivoire, Pesticides, Pollution, San-Pédro city.

1. Introduction

À l'instar des pays en voie de développement, la Côte d'Ivoire connait un usage intensif des pesticides, souvent prohibés ; et cela, surtout dans le domaine agricole [1]. Cette situation impacte tout l'écosystème entier, particulièrement les eaux de surfaces [2].

Bien qu'étant en zone urbaine, le système lacustre a son bassin versant dominé par la pratique agricole à fort usage des pesticides. À cela, s'ajoutent les rejets des deux grandes zones industrielles et de l'hôpital général de la ville de San-Pédro situés à ses abords et susceptible de le polluer par ces composés organiques synthétiques [3]. Cependant, aucune information scientifique relative à ce sujet pour cet écosystème n'est disponible. C'est dans ce cadre que, la présente étude a été réalisée. Elle a eu pour objectif principal l'évaluation du niveau de pollution des eaux de cet écosystème par cinq matières actives (atrazine (ATZ), éthyle parathion (PTE), méthyle parathion (PTM), simazine (SMZ) et, Vinclozine (VCZ)). Les objectifs secondaires ont été l'évaluation des risques d'écotoxicité et sanitaires qui en découlent.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

Situé au centre urbain de la ville de San-Pédro, le système lacustre Déganobo est situé à la longitude Ouest de 6.63775 de la latitude Nord de 4.75046. Il se trouve dans le centre urbain de la ville de San-Pédro. Il est confiné entre les quartiers Poro 1 et Poro 2 à l'Est, par le quartier Sonouko (quartier Lac) au Sud et à l'Ouest et par la zone industrielle au Nord [4] (Figure 1). La superficie de ce système lacustre est passée de 160 ha à 75,72 ha sous la forte pression anthropique. Il est composé de deux lacs: le lac Est et le lac Ouest, reliés par un canal au-dessus duquel passe la route internationale "la côtière". Le lac

Ouest, le plus important de ces deux lacs, a une superficie en eaux libres actuelle estimée à 49,05 ha, pratiquement la moitié de sa superficie en eaux initiale de 100 ha. Il reçoit les eaux du bassin versant alimentant le lac Bardo. Quant au lac Est, sa superficie en eaux libres actuelle est estimée à 29,87 ha, pratiquement le tiers de sa superficie en eaux initiale de 60 ha. Ce site aquatique est très peu profond [5]. Ce système lacustre appartient au bassin versant du fleuve San-Pédro. Ce système reçoit-il les eaux lagunaires de Digboué en saisons des pluies [6]. L'inexistence d'un système d'assainissement véritable dans la ville de San-Pédro depuis plusieurs années fait de ce site aquatique le réceptacle des rejets anthropiques de tous genres sans traitement préalable, surtout ceux de ses deux grandes zones industrielles et de son hôpital général situés à ses abords. Il est aussi le réceptacle des résidus des intrants agricoles, surtout en saison pluvieuse [3-4].

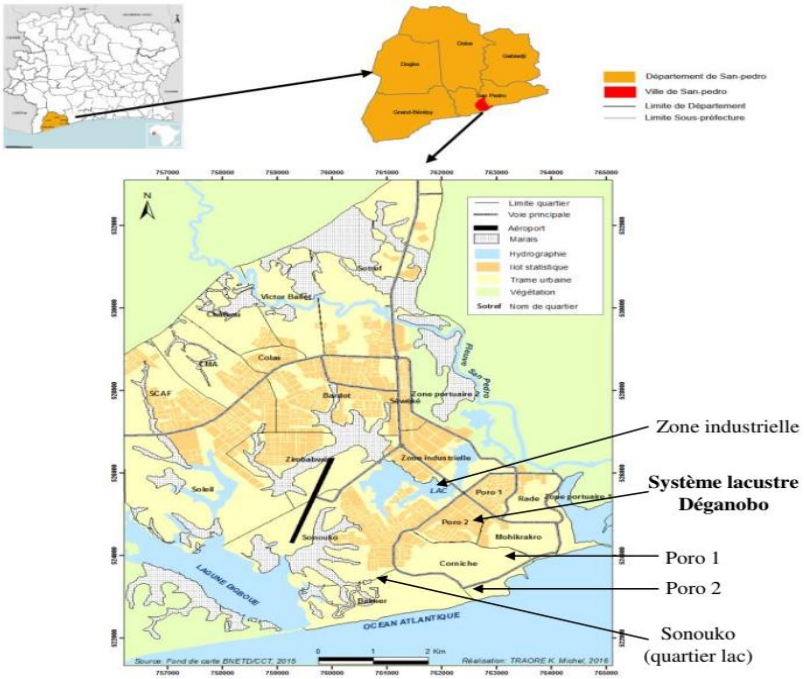


Figure 1 : Situation géographique de la zone d'étude [8].

2.2. Techniques expérimentales

Cette étude a été réalisée sur la période de Mai à Juillet 2022, c'est à dire dans la grande saison pluvieuse terrestre ; saison au cours de laquelle les apports météorites sont les plus importants.

Dans la mise en œuvre de cette étude, les échantillons de la colonne d'eau ont été prélevés mensuellement dans huit sites d'échantillonnage sur cette période (Figure 2), soit une collecte de 24 échantillons d'eau au total. Les teneurs en ATZ, PTE, PTM, SMZ et, VCZ de ces échantillons d'eau ont été par chromatographie en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (GC-SM) conformément à la méthode décrite par Durak et al. [7].

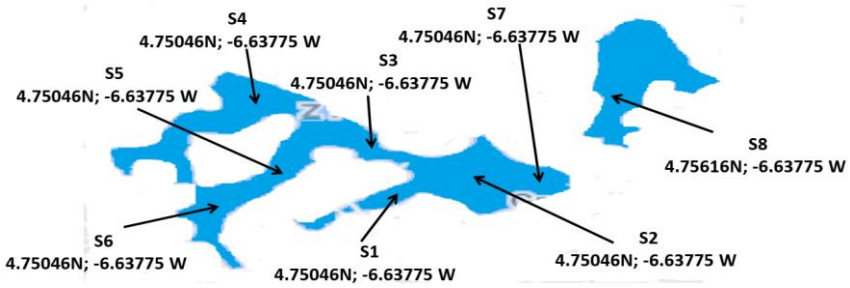


Figure 2 : Sites d'échantillonnage utilisés dans cette étude.

Les évaluations des risques d'écotoxicités et sanitaires ont été évalués avec SEQ-Eau V2 [10]. À cet effet, le test de Student a été utilisé pour la vérification de la significativité statistique des résultats obtenus dans ce cadre. Les hypothèses utilisées ont été:

pour ATZ

Situation 1

- H_0 : μ= 0,02 (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ > 0,02 (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : μ= 0,2 (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ < 0,2 (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour PTE

- H_0 : μ= 0,03 (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ > 0,03 (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour PTM

Situation 1

- H_0 : μ= 0,02 (valeur seuil inférieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ > 0,02 (valeur seuil inférieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : μ= 0,2 (valeur seuil supérieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ < 0,2 (valeur seuil supérieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour SIZ

- H_0 : μ= 2,2 (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ > 2,2 (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour VCZ

Situation 1

- H_0 : μ= 0,4 (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ > 0,4 (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : μ= 4 (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : μ < 4 (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Les teneurs moyennes en ATZ, PTE, PTM et, VCZ de ces eaux ont été respectivement de (0,045±0,001) µg/L, (1,327±0,028) µg/L, (0,069±0,001) µg/L) et, (0,754±0,042) µg/L (Figure 1). Quant à leur teneur moyenne en SIZ, elle a été de (29,299±3,965) µg/L (Figure 2). Ainsi, SMZ a-t-il été la plus importante et, ATZ la moins importante de ces cinq matières dans ces eaux sur cette période.

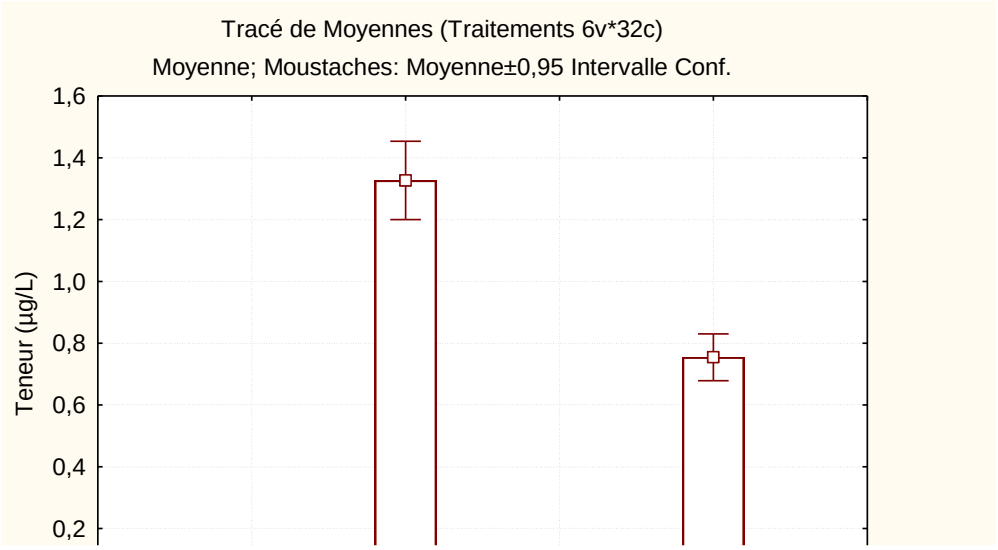


Figure 1 : Teneurs moyennes en ATZ, PTE, PTM et, VCZ des eaux du système Déganobo sur la période de Mai à Juillet 2022.

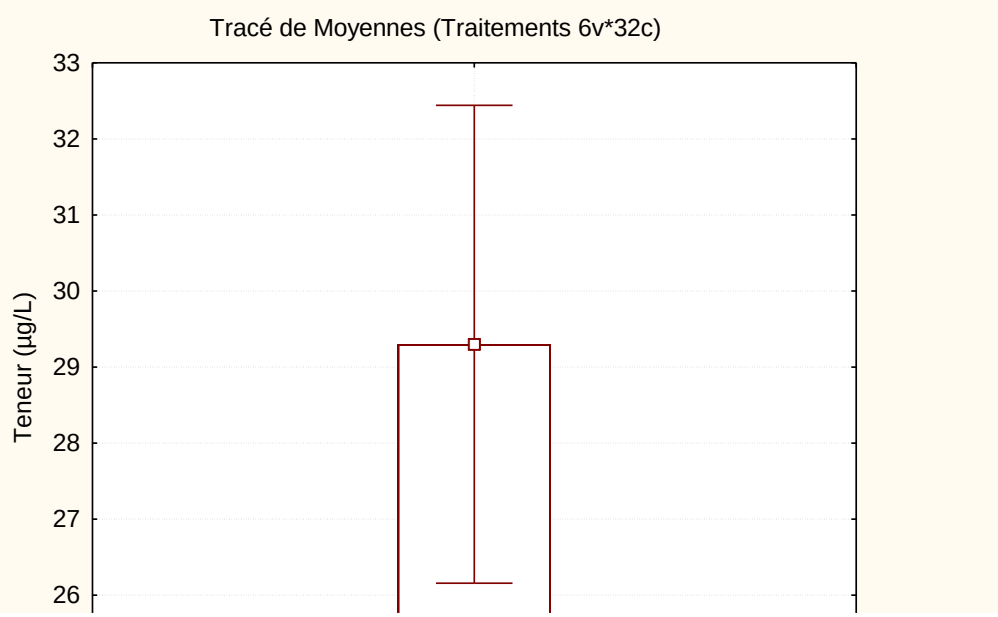


Figure 1 : Teneur moyenne en SIZ des eaux du système Déganobo sur la période de Mai à Juillet 2022.

Les risques d'écotoxicité et sanitaires liés à ATZ et VCZ auraient été faibles. Ceux liés à PTM auraient été importants, tandis que ceux PTE et SMZ auraient été très importants. Cette situation aurait été confirmée par les résultats du test de Student, tous statiquement significatifs ($p < 0,05$) (Tableau 1). Cet écosystème aurait donc présenté dans l'ensemble de très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires liés à leur pollution par les pesticides sur la période d'étude.

Tableau 1 : Résultats des tests de Student obtenus dans la présente étude.

	Matières actives							
	ATZ		PTE	PTM		SMZ	VCZ	
Risques d'écotoxicité et sanitaires	Faibles (valeurs seuils)*		Très importants (valeurs seuils)	Importants (valeurs seuils)		Très importants (valeurs seuils)	Faibles	
	0,02	0,2	0,03	0,02	0,2	2,2	0,4	4
p	$5,2.10^{-6}$	10^{-24}	$2,17.10^{-19}$	10^{-24}	10^{-24}	$2,63.10^{-17}$	10^{-17}	10^{-38}

* valeurs seuils en µg/L

3.2. Discussion

Bien que situé au centre urbain de la ville de San-Pédro [4], cet écosystème est impacté par la très forte utilisation des pesticides dans la pratique agricole sur son bassin versant [3]. Cet état de fait serait favorisé par son important bassin versant représenté par le fleuve San-Pédro et la lagune Digboué [6], surtout dans les saisons pluvieuses. Cela a été aussi noté par Traoré et al. [2] dans les eaux des lagunes Aghien et Potou. La forte présence de SIZ dans ces eaux illustrerait sa forte présence dans les herbicides utilisés sur le bassin versant de ce système lacustre d'une part et, les herbicides représenteraient les matières actives les plus utilisés en Côte d'Ivoire [1]. La forte présence de SIZ dans les eaux de surface ivoirienne a été aussi rapporté par Yao et al. [8] et Ahoussi et al. [9]. C'est aussi le cas de ATZ [8-9]. Cependant, les faibles teneurs en ATZ dans cet écosystème aquatique seraient dues aux caractéristiques physiques chimiques de ces eaux et des apports météorites y favorisant son apport (pH, condition redox, teneur en oxygène dissous, etc.) qui auraient davantage la dégradation de cette matière [10]. Les présences de PTE, PTM et, VIZ dans ces eaux illustreraient de leur usage périodique proviendraient de ces matières actives comme insecticides et fongicides dans les traitements des cultures rentes [1] et des maraîchères [11]. Les relatives importantes présences de ces matières actives, surtout de PTE, PTM et, SMZ, seraient responsables des hauts risques d'écotoxicologie et sanitaires, donc contribueraient aux nombreux risques sanitaires observés au sein de la population de la ville de San-Pédro, surtout celle riveraine de cet écosystème aquatique [4].

4. Conclusion

Cette étude a permis la relative importante pollution des eaux du système lacustre Déganobo. Ce fait serait lié en grande partie à l'usage des pesticides dans la pratique agricole. Ce qui conduit aux hauts risques d'écotoxicité et sanitaires. Des éventuelles études ayant pour but l'étude de la pollution de cet écosystème aquatique incluant d'autres matières actives à long terme méritent d'être menées.

5. Références bibliographiques

[1] N'guessan B. R., Adingra K.B.C., Komena B.K., Ipou I.J., 2019. Les facteurs de risques de la modernisation de l'agriculture à base de Pesticides dans la sous-préfecture de Tapeguia. Eur. Sci. J., 15(15) : 378-400.

[2] Traoré A., Ahoussi K.E., Aka N., Traoré A., Soro N., 2015. Niveau de contamination par les pesticides des eaux des lagunes Aghien et Potou (Sud-est de la Côte d'Ivoire). Int. J. Pure App. Biosci. 3 (4): 312-322.

[3] Ogou A.W.A, Bidi T.J., 2019. Port, aménagement et développement durable à San-Pedro (Sud-ouest de la Côte d'Ivoire). Eur. Sci. J., 15(8): 110-131.

[4] Koko A.T.N., Tuo P., Anoh K.P., 2018. Gestion de l'environnement et santé de la population dans la ville de San Pédro (Sud-Ouest de la Côte d'Ivoire). Regardsuds, 2018(1), article en ligne. https://regardsuds.org/gestion-de-lenvironnement-et-sante-de-la-population-dans-la-ville-de-san-pedro-sud-ouest-de-la-cote-divoire.

[5] PRICI (Projet de Renaissance des Infrastructures en Côte d'Ivoire), 2016. Étude d'impact environnemental et social relative au projet d'aménagement des collecteurs primaires de la ville San-Pédro. Rapport final. Ed. Ministère de la Construction, du Logement, de l'Assainissement et de l'Urnabisme (MCLAU), Côte d'Ivoire, 310 p.

[6] Doumbia M. Y., Tchakam M. G., Terric Jouaillec M., 2021. DINIYO À SAN PEDRO De la cité portuaire à la métropole côtière. Document contexte. AIMU San Pedro 2021, 101 p.

[7] Durak J., Rokoszak T., Skiba A., Furman P., Styszko K., 2021. Environmental risk assessment of priority biocidal substances on Polish surface water sample, Environ. Sci. Pollut. Res.,28:1254–1266.

[8] Yao K.S., Kouamé K.V., Yao M.K., Atsé B.C., Albert Trokourey A., Tidou A.S., 2018. Contamination, distribution et évaluation des risques écologiques par les pesticides dans les sédiments de la lagune Ebrié, Côte d'Ivoire. Afri. Sci.,14(6) (2018) 400 - 412

[9] Ahoussi K.E., Séka A.M.P., Traoré A., 2021. Caractérisation d'un environnement hydrologique influencé par l'usage des pesticides en agriculture en Côte d'Ivoire : cas du bassin versant de la rivière Mé. J. Appl. Biosci., 161: 16652 – 16662.

[10] Mahé I, Gauvrit C, Angevin F, Chauvel B. 2020. Quels enseignements tirer du retrait de l'atrazine dans le cadre de l'interdiction prévue du glyphosate ? Cah. Agric., 29(29): 1-9.

[11] Tiembré I., Aka E.S., Djoman C., Benié J., Ekra D., Gnagne T., 2016. Impact environnemental et sanitaire de l'utilisation des pesticides dans le maraîchage urbain et périurbain dans la zone de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire. Rev. Epidémiol. Santé Publique, 64(4) : S249-S250.

Elimination du colorant rouge Congo dans une solution aqueuse par adsorption sur le phosphate naturel de Tilemsi

Kahirou DIAKITE [1], Venuggopal MUKKU [2], Aminata SANGARE [3]

1. Laboratoire de Chimie appliquée/Faculté des Sciences et Techniques (FST) Bamako, Mali
2. University of Minnesota, Math, Science and Technology: Crookston Campus (us)
3. Direction Nationale de l'Assainissement et du Contrôle des Pollutions et des Nuisances (DNACPN), Bamako

Résumé
Des études d'adsorption du colorant rouge Congo à partir d'une solution aqueuse ont été réalisées sur le phosphate naturel de Tilemsi. Face aux problèmes d'eaux usées rejetées dans la nature par les activités de teinture, notre travail s'est orienté sur la recherche de nouveaux adsorbants de faible coût. L'objectif de cette étude était d'évaluer la capacité d'adsorption du phosphate naturel de Tilemsi(PNT) par élimination du rouge Congo dans une solution aqueuse. Divers paramètres tels que le pH, la quantité de PNT, la température et le temps de contact ont été étudiés pour évaluer l'adsorption en utilisant la méthode statique. Les résultats suivants ont été obtenus : quantité maximale d'adsorption (=5,875 mg/g), temps d'équilibre (= 40 minutes), pH favorable (= 4). Les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich ont été utilisés pour expliquer les résultats expérimentaux. Le procédé d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre et décrit par l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie ΔH°, l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG° indiquent que le procédé d'adsorption est une physisorption spontanée et exothermique. Ces résultats prouvent que le phosphate naturel de Tilemsi peut être utilisé pour adsorber le rouge Congo, éventuellement dépolluer les effluents de teinture.
Mots clés: Adsorption; rouge Congo; phosphate naturel.

Abstract
Adsorption studies of the Congo red dye from an aqueous solution were carried out on the phosphate rock of Tilemsi. Faced with the problems of wastewater discharged into nature by dyeing activities, our work has focused on the search for new low-cost adsorbents. The objective of this study was to evaluate the adsorption capacity of phosphate rock of Tilemsi (PRT) by elimination of Congo red in an aqueous solution. Various parameters such as pH, amount of PRT, temperature and contact time were studied to evaluate the adsorption using the static method. The following results were obtained: maximum amount of adsorption is (5,875 mg/g), equilibrium time (=40 minutes), favorable pH (= 4). Isothermal models of Langmuir, Freundlich were used to explain the experimental results. The adsorption process follows the pseudo-second order model and described by the Langmuir isotherm. Thermodynamic parameters such as enthalpy ΔH°, entropy ΔS° and free enthalpy ΔG° indicate that the adsorption process is a spontaneous and exothermic physisorption. These results prove that Tilemsi phosphate rock can be used to adsorb Congo red, possibly depolluting dyeing effluents
Keywords: Adsorption; Congo red; phosphate rock.

1. INTRODUCTION

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion cohérente et rationnelle. Indispensable à la vie et à toute activité économique, l'eau est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. Depuis l'antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreuses industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. Mais la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries [1].

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : L'adsorption [2], échange ionique [3,4], coagulation-floculation [5], oxydation [6,7] … Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Certainement le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé, de ce fait, au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus sur l'utilisation des adsorbants qui seront à la fois efficace et de faible coût. Bon nombre d'études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels on cite à titre d'exemple : la sciure de bois [8], les coquilles de noix [9], la peau d'oronge [10], ou encore déchets de blé [11], ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix.

Au mali les activités de teintureries artisanales génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants synthétiques. Les colorants utilisés au cours du processus, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement

préalable [12]. Ces effluents nécessitent donc un traitement préalable permettant une diminution de la charge polluante avant d'être déversés dans le milieu naturel.

L'industrie des phosphates absorbe environ 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois son utilisation dans le domaine de la physico-chimie des surfaces devrait constituer une nouvelle approche dans la valorisation de ce type de matériau **[13]**. Dans ce cadre, nous avons proposés de lancer des essais d'adsorption du colorant rouge Congo par le phosphate naturel de Tilemsi de granulométrie inférieure à 100µm. Les objectifs que nous avons fixés sont d'une part, valoriser ce matériau en lui conférant des propriétés d'adsorption de façon à enrichir son domaine d'application et d'autre part contribuer par l'élimination du colorant des eaux usées de teinture à la protection de l'environnement.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Matériel et produits chimiques

2.1.1 Matériel utilisé et Produits chimiques

Une tamiseuse, *un* pH mètre, une Centrifugeuse à 1000 trs/min, une balance analytique, des agitateurs chauffants, un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de l'absorbance A**,** Acide chlorhydrique (HCl) à 36.5-38%. Hydroxyde de sodium (NaOH), de pureté 97%. Rouge Congo de formule chimique , $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ de masse molaire 696,663g.mol ^{1}± 0,04 g/mol .

2.1.2 Adsorbat :

Le colorant considéré dans cette étude est le rouge Congo (RC), de très haut degré de pureté (99 %), il a été utilisé tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. Le numéro du Color Index est le 22 120. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques.

Caractéristiques du colorant rouge Congo

- Longueur d'onde maximale: 498 nm
- Formule chimique: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
- Apparence : poudre rouge-foncé
- Masse molaire: 696,663g.mol^{-1}± 0, 04 g/mol.
- Température de fusion : > 360 °C
- Solubilité: 25 g.l^{-1} dans l'eau à 25°C, très soluble dans l'alcool
- Teintes : Forme acide (bleu) ; Zone de virage (3,0<pH<5,2) ; Forme basique (rouge)
- Toxicité : Dangereux par ingestion, inhalation, ou absorption, provoque une irritation

2.1.3 Adsorbant

L'adsorbant utilisé dans cette étude est le phosphate naturel de Tilemsi. Les gisements de Phosphates sont localisés dans la vallée du Tilemsi à côté d'In-Tassit au nord du Mali. Il se présente sous la forme d'une poudre beige. La poudre a été lavée avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et séchée dans un four à 105°C pendant 48 heures. Afin d'obtenir une bonne homogénéité de poudre, l'échantillon obtenu est broyé puis tamisé. Le choix de ce matériau est basé sur son faible coût, compte tenu de son abondance au Mali

2.2 *Protocole expérimental*

L'étude de l'adsorption du colorant sur le phosphate naturel de Tilemsi, et l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur la figure 1 ci-dessous. Le système permet d'avoir un meilleur contact entre adsorbât-adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant [14]. Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par des bouchons en liège afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Pour chaque temps de contact, une certaine quantité de phosphate est introduite dans un erlenmeyer avec 50 ml de la solution de RC à une concentration donnée C_0 (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant (figure 1). Après un temps d'agitation donné, un volume de 10 ml de la solution est prélevé et centrifugé à 1000 trs/min pendant 5 minutes. La concentration résiduelle en adsorbat(Ce) du surnageant est suivie par spectrophotométrie UV/Visible à 498 nm pour l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres influents sur l'adsorption. Les différents résultats obtenus sont présenté sous forme de quantités adsorbées (Q_{ads}) et de pourcentage d'élimination :

- Quantités adsorbées : $\mathbf{Q_{ads} = (C_0 - C_t) / M}$
- Pourcentage de décoloration : $\mathbf{P\ (\%) = 100 * (C_0 - C_t) / C_0}$ Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en mg/l.
C_t : Concentration à l' instant t du colorant en mg/l
M : masse d'adsorbant en g

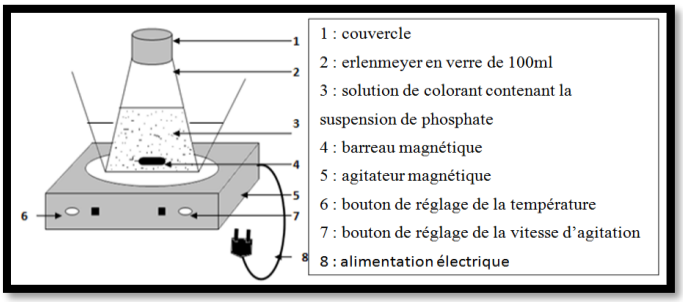


Figure1: Schéma dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques du matériau vis-à-vis du colorant rouge Congo. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde ʎ = 498 nm pour qui correspond à la valeur de la longueur d'onde maximale du colorant.

3.1 Effet du temps de contact

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du RC pour une concentration initiale de 20 mg/l, avec des masses de 1,5 g/l pour le phosphate naturel. Les prélèvements se font en t= {5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 min}

- ✓ Les résultats du tableau 2 ont montré que la vitesse d'adsorption du phosphate était très rapide au début du processus et devienne de plus en plus lente à l'approche de la saturation. La cinétique rapide du processus d'adsorption au début de la réaction peut être expliquée par le nombre important de sites actifs disponibles, et au fur et à mesure que les taux de recouvrement de la surface augmentent, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, en conséquent la vitesse d'adsorption devient lente.
- ✓ Ainsi le temps d'équilibre pour le colorant a été fixé à 40min

Tableau 1 : C_0=100mg/L, m_{pR}=1,5g, v=50ml, pH=6, t^0=25°C, ω=300tr/min

T (mn)	5	10	30	40	60	120
Q_{ads}	4,230	4,413	5,560	5,875	5,638	4,560
R%	96,8	97,1	98,8	99,3	99,1	98,8

3.2 Effet de la masse sur l'adsorption

Sur le tableau 2 nous avons représenté respectivement les variations des quantités adsorbées (exprimées en % de décoloration de la solution) en fonction des masses de phosphate naturel avec un temps de contact de 60 minutes. La concentration initiale en adsorbât utilisée est de 20 mg/L. Il a été constaté que le pourcentage d'élimination du colorant RC augmente avec l'augmentation de la masse du phosphate jusqu'à 2g/L, ensuite on obtient un palier. Le taux d'élimination maximal (98.9%) est atteint pour une concentration en phosphate de 2g/L. L'augmentation est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité du nombre de sites actifs sur l'adsorbant. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse 2 g/l le rendement devient constant (état d'équilibre). Di Toro et al. [15] et Severston et al. [16] ont attribué cette diminution à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaire quand la masse d'adsorbant augmente. D'autre part, Van Hoff et Andreus [17] expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

Tableau 2. C_0 = 20mg/l, ω=300tr/min, T= 60min, pH=6, t=25°C

$m_{PR\ (g)}$	0,8	1	1,5	2	2,5	3
C_t (mg/L)	31,6	21,8	13,5	11,8	12,9	13,6
R%	78,4	88,2	96,5	98,9	96,9	96,6

3.3 Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur est très important dans le traitement des eaux usées. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. Pour cela nous avons représenté sur le tableau 3. Les variations de la quantité adsorbée en fonction des pH initiaux allant de 2 jusqu'à 12, à partir d'une concentration initiale de colorants de 20 mg/l et une quantité de phosphate de 2 g/l. Il a été constaté une grande adsorption du colorant rouge Congo aux pH acide (2-6) par rapport aux pH basiques, en effet, une meilleure rétention (plus de 84 %) a été enregistrée à pH = 4. Le point de charges nulles du phosphate naturel est de pHpzc = 7.9 [17]. Pour des valeurs de pH supérieures à 7.9, la surface des particules du phosphate naturel se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement. Par conséquence, les interactions absorbant-adsorbat pour les colorants anioniques avec les particules de phosphate naturel chargées négativement deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH plus faibles que 7.9. Alors que, l'adsorption du rouge Congo dans les milieux basiques est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements de la molécule du colorant, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface du phosphate naturel chargée négativement. Ce qui explique la diminution des quantités adsorbées.

Tableau 3. Effet de pH sur l'adsorption du rouge Congo (acide) : C_0 = 20mg/l, ω=300tr/min, T= 90min, t° =25°C

pH	2	4	6	8	10	12
Qe (mg/g)	134	142	122	92	88	85
R%	84	88	94	72	69	62

3.4 Effet de la concentration initiale

Dans la perspective d'évaluer l'influence de la concentration initiale du colorant utilisé sur la quantité de chaque colorant adsorbé sur le minerai, on a déterminé la concentration résiduaire en immergeant 1,5 g de minerai dans 100 ml de colorant (rapport optimal minerai/solution) pour chaque concentration initiale de colorant C_0 allant du 4 à 20 mg/l à pH= 4 en fonction du temps de contact variant de 0 à 120 min et à température ambiante. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4. pH=4, v=100ml, m_{PR}=1,5g, t°=24°C, T=60min

Ci ; mg/L	5	10	20	30	40	50
q_e (mg/g)	99,45	74,14	49,52	140,2	149,34	157,31
Taux %	98,91	98,75	99,035	93, 45	74,67	62 ,92

3.5 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de RC adsorbée a été réalisée à différentes températures (20, 25, 30, 35, 40, 50°C), par la mise en contact de 50 ml de solution colorante de concentration initiale de 100 mg/L à pH = 4, avec une masse d'adsorbant de 1,5g. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300trs/min. Sur le tableau 5, nous avons représenté le taux d'élimination de colorant RC en fonction de la température du milieu réactionnel. L'augmentation de la température, accroit la mobilité des molécules de colorant et produit un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Ceci permet aux adsorbats de pénétrer plus loin [18]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées, qui devraient augmenter avec l'augmentation de la température. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores, puisque la diffusion est un processus endothermique [19].

Tableau 5. L'influence de la température, pH=4, m=1,5g, φ=300tr/min, t=90min, C0=20mg

T (°C)	25	30	35	40	45	50
q_e (mg/g)	4,78	4,80	4,85	4,86	4,88	4,90
R%	96,18	96,27	97,54	97,80	98,65	98,88

3.6 *Isotherme d'adsorption :*

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich. Le tableau, ci-dessous rassemble les constantes Kf et 1/nf de Freundlich, K et Qm de Langmuir. La meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.9699. La capacité maximale d'adsorption est de 16.77 mg. Ce résultat montre que, le rouge Congo est adsorbé de manière homogène à l' aide d'interactions ioniques assurées par la surface du phosphate naturel, négativement chargée

Tableau 6. Les constantes cinétiques pour le rouge Congo sur le phosphate.

Adsorbât	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	Qm (mg/g)	K (l/g)	R^2	Kf (mg/g)	1/nf	R^2
Rouge Congo	0.958	10.840	0.9699	4.4136	0.7035	0.6988

Les résultats présentés dans le tableau ci –dessus montrent que le modèle le plus vérifié est celui de Langmuir (Coefficient de régression linéaire proche de 1), Donc isotherme de type L.

3.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux modèles dont le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre ont été appliqués dans cette étude. Le coefficient de corrélation (R2) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles. Les constantes de vitesse K1 et K2 ont été calcules. Les résultats obtenus indiquent que, le coefficient de corrélation déterminé par le modèle pseudo deuxième ordre est supérieur à celle déterminé par le modèle pseudo premier ordre, ce constat indique que la vitesse de l'adsorption est de l'ordre 2. Les régressions linéaires montrent que la rétention du colorant sur la surface du phosphate utilisé dans cette étude est contrôlée par une cinétique de deuxième ordre, cela est confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle.

Tableau 7. Résultats de modélisation de pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre

Cinétique du 1er ordre	
K1 (min-1)	R2
0,144	0,966
Cinétique du 2eme ordre	
K2 (g.mg-1.min-1)	R2
0,0021	0,999

3.8 Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H° < 0$) ou endothermique ($\Delta H° > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption $\Delta H°$ est le principal critère qui permet de différencier la Chimisorption de la physisorption. Si nous portons graphiquement LnKe en fonction de 1/T, nous aurons une droite de pente $-\Delta H° /R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S°/R$.
Les résultats sont donnés dans le tableau

Tableau 8. Résultats de l'analyse des paramètres thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H°$ (kJ $mole^{-1}$)	$\Delta S°$ (J mole-1 K^{-1})	$\Delta G°$ (kJ mole-1)		
			25 °C	40 °C	55 °C
PRT	-8,26	67,79	-11,94	-12,96	-13,97

L'adsorption de rouge Congo par le phosphate naturel est régie par un processus exothermique, car $\Delta H° < 0$. Toutefois, étant donné que les valeurs sont inférieures à 84 kJ $mole^{-1}$, il s'agit d'une physisorption [21]. Les valeurs négatives de $\Delta G°$ montrent que le processus est spontané. Elles diminuent avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui prouve que l'énergie thermique rend l'adsorption de rouge Congo de plus en plus aisée. Les valeurs de $\Delta S° > 0$ suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

CONCLUSION

La rétention du colorant textile (rouge Congo), en régime statique, sur le phosphate naturel. L'influence de certains paramètres pH, température, masse adsorbant, concentration du colorant, isothermes) sur la rétention de l'adsorbât a été vérifiée et discutée. Cette étude a montré que le phosphate naturel peut éliminer le rouge Congo des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que:

- ✓ La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre.
- ✓ La capacité d'adsorption du colorant anionique (rouge Congo) s'est avérée plus importante en milieu acide
- ✓ L'isotherme d'adsorption est de type: Langmuir (L)
- ✓ Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution; il est plus important pour le colorant anionique à faible pH.
- ✓ L'élévation de la température augmente la quantité adsorbée du rouge Congo.

En conclusion, l'utilisation du phosphate naturel montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.
En perspective, il serait important d'élucider l'effet des traitements chimique et physique du phosphate naturel sur ses propriétés affectant sa capacité d'adsorption.

Références

[1] M. Bouhamed, O. Dia, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master, université d'el oued(2012).
[2] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr Agadir(2008).
[3] M. Bagane, ‹‹Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption››, Annal de Chimie Paris(2000).
[4] HELIAS, Aurélie, Rapport Master1 Teinturière, traitement des rejets(2008).
[5] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and L. C. Ridha, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau " Revue des Sciences de l'eau, vol. 24, no. 3, pp. 209–238(2019).
[7] A. Özer, H.B. Pirinççi, «The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, J. Hazard. Mater. B 137 849–855 (2006).
[8] N.Hamouda, I.Zouari, A.Gannouni, A.Bellagi, « élimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé », journal de la Société Chimique de Tunisie, (2007).
[9] Julien REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone », Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).
[10] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, «Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling, Chem. Eng. Sci. 58 4709–4717, (2003).
[11] M.A. Farajzadeh, A.B. Monji, «Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, Sep. Purif. Technol. 38 197–207 (2004).
[12] T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, «Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 148 68–79 (2009).
[13] S, Kennouche, « Adsorption des acides aminés par les phosphates de calcium carbonatés de gisements de Djebel Onk », Mémoire de Magister, l'Université de Bejaia. (2008).
[14] S. Tahiri, Traitement et valorisation des déchets solides industriels, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Ain Choch, Casablanca.
[15] D.M. Di Toro, J.D. Mahony, P.R. Kirchgraben, A.L. O'byne, L.R. Pascal, D.C. Piccirilli, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 55-61.
[16] S.J. Serverston, S. Banerjei, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1690-1692.
[17] [31] P.L. Van Hoff, A.W. Andreus, in: R.A. Baker, (Ed). Organic substances and sediments in water: Processes and analytical, Lewis, Michigan, 2 (1991) p. 149.
[18] M. Tamimi, Adsorption sur charbon actif et sol de certains pesticides, mémoire de DESA, Faculté des Sciences d'Agadir, 2001.
[19] Z. Akzo, Biochem. Eng. J. 7 (2001) 79-84.
[20] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, J.Hazard. Mater. 81 (2001) 167-177.

Contribution au traitement des eaux de puits avec la graine de moringa oleifera à Wawata (Abomey-Calavi) au Bénin

Mickael Vitus Martin Kpessou Saizonou[1], Théodore Atakin[2], Azim Mohamed Abibou[3], Samson Ahognonhou Agossou[3], Sourou Koutchoro Nicéphore Date[4]

[1] *Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée- Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi.*
[2]*Institut National de l'Eau*
[3]*Ecole Doctorale Sciences Exactes et Appliquées*
[4] *Institut de Géographie de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement*
Université d'Abomey-Calavi, Benin 01 BP 2009 Cotonou, Bénin.

Résumé

L'utilisation de méthodes naturelles de désinfection de l'eau de boisson à moindre coût et appropriées, constitue un défi à relever en milieu rural pour nos pays au Sud du Sahara, dont les populations ne disposent pas d'importantes ressources financières. Cette étude a pour but d'améliorer la qualité des eaux de boisson dans 2 villages de Wawata au Bénin. Les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques d'échantillons de ces eaux brutes, prélevées dans des puits traditionnels et des forages modernes (témoins) et après traitement avec de la poudre des graines de *moringa oleifera*, ont été déterminées selon les méthodes standards. Les résultats obtenus révèlent que seules les teneurs en ion nitrate sont supérieures aux directives de l'OMS pour certains échantillons d'eau de puits brute. Par contre les analyses microbiologiques indiquent la présence des germes de contamination fécale dans les eaux brutes des puits. Elles permettent de constater également que le traitement des échantillons d'eau par 1,2g/L de la poudre de la graine de *moringa oleiféra* a éliminé environ 96 % des coliformes totaux, 100 % des staphylocoques *spp* et des coliformes thermotolérants. L'eau obtenue n'est pas totalement potable et une filtration complémentaire sur charbon est préconisée pour affiner le traitement.

Mots clés : graine, moringa oleiféra, puits, Wawata, Bénin

Contribution to the treatment of well water with moringa oleifera seed in Wawata (Abomey-Calavi) in Benin

Summary

African south of Sahara populations due to their low means need natural ways to supply themselves with drinking water in rural regions. This work aim to improve drinking water quality in two villages of Wawata in Benin. To reach this goal, samples of water were carried out from traditional well and drilling (control) and were analyzed to find out their physical, chemical and micribiological caracteristics without treatement ant after being treated with the powder of moringa oleifera seed as indicaded by standard methods . The results obtained reveal that only nitrates contains are higher than WHO recommendation in certain samples of brut water. In contrary microbiological results indicated the presence of faecal germs in brut water. After treatements it is noticed that with 1,2 g of powder of moringa oleifera seed per liter of water 96 % of total coliforms and 100 % of staphylococcus *spp* and thermotolerant coliforms are elimined. This treatment has to be completed with filtration with charbon to ensure total potability of water.

Keywords: seed, moringa oleifera, wells, Wawata, Benin

1. Introduction

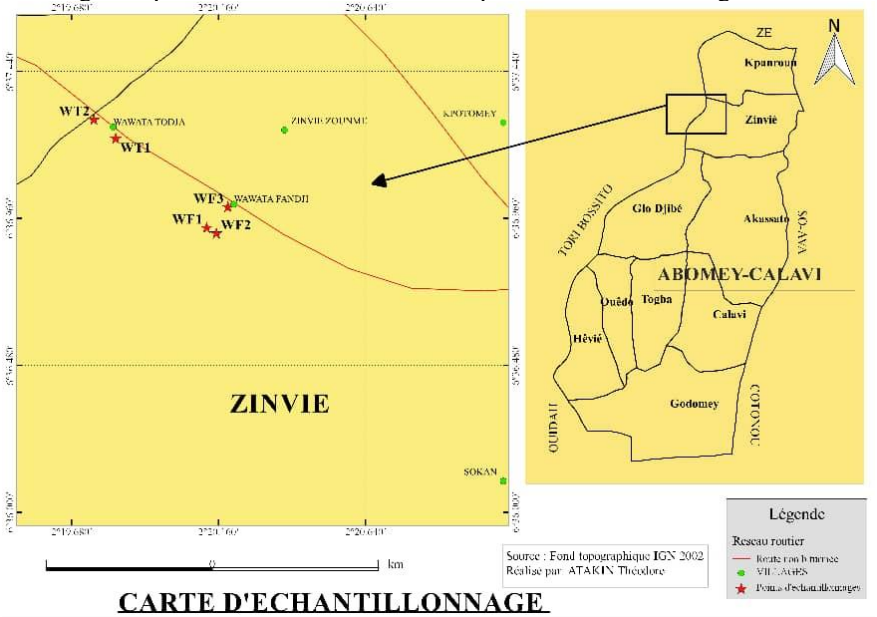
L'eau est un bien vital, indispensable à la vie. Elle peut également être source de maladies. A cause de son implication dans beaucoup de cas de maladies chez l'homme et de la pollution de l'environnement, sa qualité est de plus en plus suivie avec rigueur. La consommation d'eau impropre est l'une des causes de morbidité et de mortalité dans le monde. En effet, 5 millions de décès étaient imputables aux maladies hydro- fécales comme le choléra, la fièvre typhoïde et la diarrhée (OMS, 2010). Si disposer d'une eau potable ne pose pratiquement pas de problèmes majeurs dans les pays occidentaux, ceci constitue un problème crucial qui handicape le développement socioculturel et économique de beaucoup de pays africains. La Société Nationale des Eaux du Bénin (SONEB), en charge de la distribution de l'eau potable aux populations, n'arrive pas à couvrir la demande en eau potable de celles-ci. De plus les performances de ce service public sont pour le moment insuffisantes en milieu rural dans le pays et le faible taux de la mise en place des ouvrages d'approvisionnement d'eau potable conduit les populations à faire recours aux sources telles que les puits traditionnels, les citernes, les points d'eau privés, etc. Ces sources d'eau, ne répondent pas souvent aux normes de qualité des eaux de consommation du pays et exposent les populations aux risques de maladies d'origine hydrique. Face à cette situation, les populations de certaines localités, dont celle d'Abomey-Calavi, utilisent comme eaux de consommation, les eaux souterraines à travers des puits traditionnels sans se rendre compte des grands dangers auxquels elles s'exposent. La présente étude a pour objectif d'apprécier l'efficacité de la poudre de la graine de *moringa oleifera* dans le traitement des eaux de puits de Wawata dans la commune d'Abomey-Calavi au Bénin. En effet les graines ou les tourteaux de *moringa oleifera*

au moyen du floculant polypeptidique basique qui est un ensemble de polyélectrolites cationiques, est capable de neutraliser les colloïdes des eaux troubles grâce à la formation de ponts (Ngbolua, 2020).

2. Matériel et méthodes

2.1 Description du site

Wawata est situé dans Zinvié dans la commune d'Abomey-Calavi. Sa population est de 18157 habitants et sa superficie de 5107 ha. La figure 1 présente la zone d'étude et les points d'échantillonnage.



CARTE D'ECHANTILLONNAGE

Sur les sites d'échantillonnage la lettre "W" est mise pour designer Wawata

2.2 Echantillonnage

Identifiant du site	Raison du choix du site	Coordonnées géographiques
F1	Sa proximité d'un affluent du fleuve Ouémé qui couvre la zone	N 06°37'45'' ; E 002°19'04,1'' Altitude 23 m
F2	Echantillon témoin : forage moderne muni d'une pompe à motricité humaine	N 06°37' 43,9'' E 002°19' 04,9'' Altitude 22,2 m
F3	Sa proximité d'une latrine traditionnelle	N 06'37'47,8'' ; E 002°19'09,6'' Altitude 27,8 m
T1	Présence d'un élevage de porcs, de latrines traditionnelles et d'une zone d'activités agricoles	N 06°37'58,4'' E 002°18'48,9'' Altitude 47,7 m
T2	Localisation à moins de 15m d'une latrine traditionnelle	N 06°38'01,7'' E 002°18'44,5'' Altitude 33,5 m

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des flacons en verre. Des flacons verts ont été utilisés pour ceux destinés aux analyses physico-chimiques afin d'empêcher la pénétration des rayons solaires. Ils ont été rincés trois fois avec l'eau à prélever avant le prélèvement. Les flacons ont été stérilisés et fermés par du papier aluminium également stérilisé, pour les échantillons d'eau destinés aux analyses microbiologiques. Les flacons ont été lestés à l'extérieur avec une contre masse, à l'aide d'une corde également stérilisée et ont été remplis aux 4 /5 pour permettre aux microorganismes de respirer. Tous ces échantillons ont été conservés dans des glacières à une température d'environ 4ºC pour être transportés au laboratoire. Les échantillonnages se sont déroulés pendant la saison pluvieuse et la saison sèche.

2.3 Méthodes d'analyses

Le dosage des ions nitrites a été effectué par la méthode de diazotation dans les eaux de consommation (Méthode 8039_DR 2800), celui des ions nitrates par la méthode de réduction au Cadmium (méthode 8039_DR2800) et celui des ions ammonium par la méthode de Nesler. Les mesures des teneurs des eaux en plomb et en cadmium ont été réalisées en solution basique, par réaction, respectivement entre les ions plomb et les ions cadmium, avec le Dithizone

pour former un complexe Plomb-Dithizone et un complexe Cd-Dithizone, tous deux de couleur spécifique (rouge à rose) mais obtenus différemment. Ce complexe a été extrait par le chloroforme et dosé par colorimétrie au spectrophotomètre d'absorption moléculaire à 515 nm. Le cuivre a été dosé par la méthode 8506_DR2800 au Bicinchroninate (Rodier, 2009)

Les paramètres microbiologiques ont été mesurés selon les méthodes standards à savoir la filtration, la dilution, l'ensemencement et le dénombrement. *Germes banals*, *Coliformes thermo tolérants*, *Escherichia coli*, *Streptocoques fécaux* ou *Entérocoques* ont été dénombrés et identifiés dans tous les échantillons. Les *coliformes* ont été mis en évidence à l'aide du bouillon lactosé au vert brillant et à la bile par la méthode du nombre le plus probable (NPP) selon la norme ISO 4831, leur confirmation et identification ont été réalisées par isolement sur gélose au bleu de méthylène éosine (EMB). *La flore mésophile totale* a été recherchée avec la gélose standard pour dénombrement, plate count agar selon la norme ISO 4830. Les *streptocoques fécaux* ont été recherchés par ensemencement du bouillon contenant du violet d'éthyle et d'azide azothidrate de sodium selon la norme ISO 4832 et leur identification a été faite sur la bile esculine azide (Rodier, 2009).

2.4 Traitement de l'eau par la poudre des graines de *moringa oleifera*

Les gousses mûres et sèches de graines de moringa ont été cueillies puis les enveloppes et « ailes » légères des graines ont ensuite été retirées. Les graines blanches obtenues ont ensuite été finement broyées en poudre. Différentes quantités de la poudre ont ensuite été prélevées pour traiter les eaux de puits et du forage. Pour ce faire, la poudre est d'abord mélangée dans une bouteille propre à de l'eau potable en petite quantité et gardée au repos pendant 5 min pour l'activer. Cette solution est ensuite filtrée et introduite dans l'eau à traiter. L'ensemble est ensuite mélangé vigoureusement pendant 2 minutes puis de 10 à 15 minutes beaucoup plus lentement. Pour les expériences, 0,08 mg, 0,1 mg et 0,12 mg de poudre de graine de *moringa oleifera* ont été utilisés pour traiter 10 mL d'eau de puits et de forage.



Photo 1: Graines de moringa oleifera utilisées

3. Résultats

3.1. Aperçu de la qualité physico-chimique des eaux brutes

Les résultats obtenus révèlent que seules les teneurs en ions nitrates sont supérieures aux directives de l'OMS pour certains échantillons d'eau brute de puits comme cela a été constaté dans certains puits dans la Commune de Pobè, par Lagnika *et al.* (2014) qui ont aussi identifié une pollution azotée se traduisant par des taux élevés en nitrates et en ammonium dans plus de 50% de douze puits étudiés. Les valeurs des autres paramètres mesurées sont inférieures aux normes béninoises indiquées dans le décret n°2001-094 du 20 février 2001 fixant les normes de qualité de l'eau potable en République du Bénin ainsi qu'aux directives de l'OMS pour les eaux de consommation.

3.2. Aperçu de la qualité microbiologique des eaux brutes

3.2.1-. Quantification des germes banals

La figure 1 présente les taux de germes banals dans 1mL d'eau prélevée en fonction des sites.

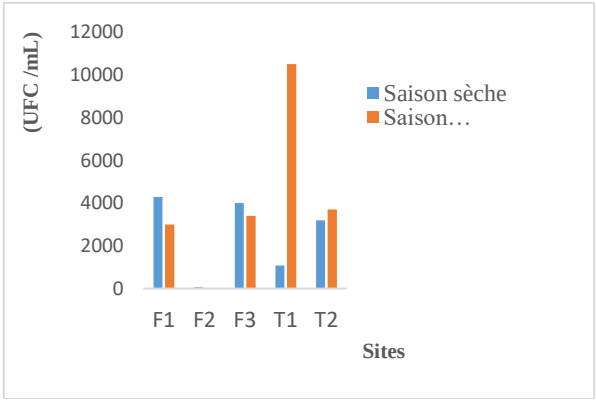


Figure 1 : Variation des teneurs des germes banaux des eaux brutes

L'analyse microbiologique révèle qu'à l'exception de celle du forage (F_2), les teneurs de toutes les eaux des puits en germes banals sont supérieures à la norme qui est de 50 UFC / mL pour les eaux non désinfectées au Bénin. Ces valeurs sont cependant inférieures à celles obtenues par Akodogbo (2005) dans le 5ème arrondissement de Porto-Novo au Bénin. La présence de ces germes banaux dans les eaux de puits pourrait résulter d'un manque d'hygiène caractérisée par une grande insalubrité autour de ces puits.

3.2.2. Quantification des *coliformes thermotolérants*.

La figure 2 indique les teneurs en *coliformes thermotolérants* des eaux prélevées.

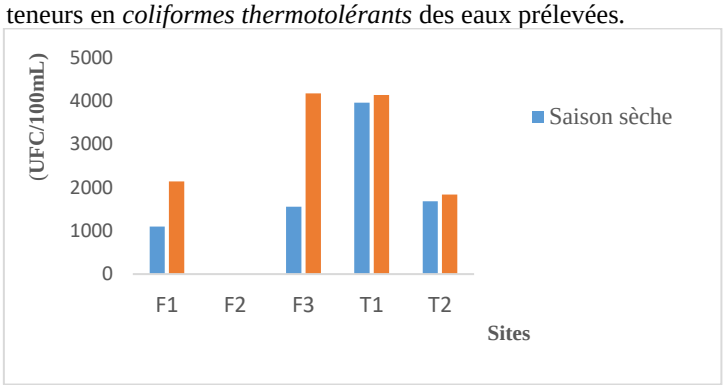


Figure 61 : Variations des taux de germes thermo tolérants des eaux brutes

Toutes ces valeurs sont supérieures à la norme (0 UFC/100mL) au Bénin. Elles sont également supérieures à celles publiées par Assogba, (2020) dans la commune de Zogbodomey au Bénin qui n'a décelé la présence d'aucun microorganisme dans les eaux de puits et corroborent celles de Kpinsoton (2016) obtenues à Togba à Abomey-Calavi au Bénin qui varient de 2 à 4800 UFC /100mL. La présence de ces coliformes thermotolérants dans les eaux des puits signifierait une pollution organique, une dégradation de la qualité bactérienne de l'eau et une vulnérabilité des puits à l'intrusion de matières extérieures.

3.2.3. Quantification *de Escherichia coli*

La figure 3 représente les variations des taux d'*Escherichia coli* des eaux prélevées.

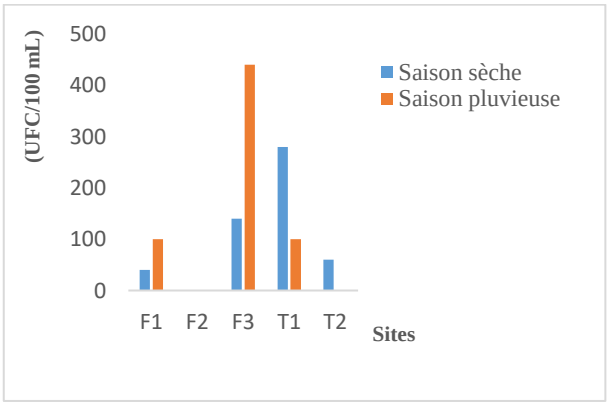


Figure 62 : Variation des taux d'Escherichia Coli dans les eaux brutes

L'eau du forage est exempte *d'Escherichia coli* en saison sèche comme en saison des pluies comme le préconisent les normes de l'OMS, ce qui n'est pas le cas en saison sèche dans T_1 (280 UFC/100 mL) et en saison des pluies, dans F_1 (100 UFC/100 mL) et F_3 (440 UFC /100 mL). Ces valeurs corroborent celles obtenues à Kpomassè au Bénin qui se situent entre 0/100 mL et 320 UFC /100 mL pour les eaux de puits.

3.2.4. Quantification des *entérocoques fécaux*

La figure 4 indique les variations des taux d'*entérocoques fécaux* des eaux prélevées.

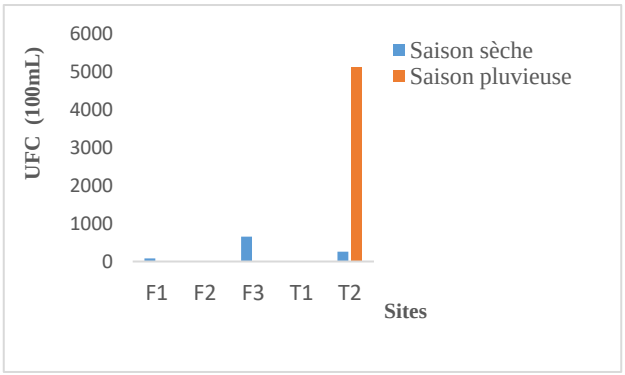


Figure 63: Variations des teneurs des eaux brutes en entérocoques fécaux

Comme dans le cas des *Escherichia Colis* l'eau du forage est exempte *d'*entérocoques fécaux en saison sèche comme en saison des pluies comme le préconisent les normes de l'OMS comme l'échantillon de T_1 et seulement en saison des pluies pour F_1 et F_3.

3.2. Evaluation de l'impact de la floculation de la poudre des grains de *moringa oleifera* sur la qualité microbiologique de l'eau.

3.2.1. Cas de la *flore aérobie mésophile*

Les figures 5 et 6 présentent l'évolution de la *flore aérobie mésophile* après traitement des eaux prélevées par la poudre de la graine de *moringa oleifera.*

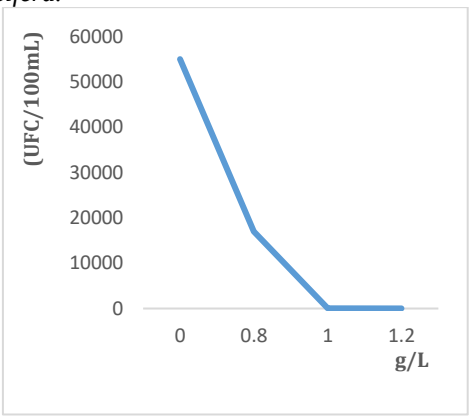


Figure 5: Evolution de la flore mésophile totale dans T_1 en fonction de la quantité de poudre de la graine de moringa oleifera

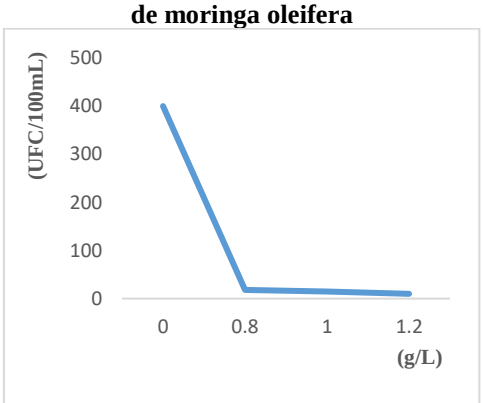


Figure 64: Evolution de la flore mésophile totale dans T_2 en fonction de la quantité de poudre de graine de moringa oleifera.

Il ressort de l'analyse des figures précédentes que la poudre de la graine de *moringa oleifera* a permis la floculation de 97,5% des germes de l'échantillon T_2 et celle de 100% de ceux de l'échantillon T_1.

3.2.2. Cas des coliformes totaux

Les figures 7 et 8 indiquent les quantités de *coliformes totaux* des prélèvements F_1 et F_3 après traitement.

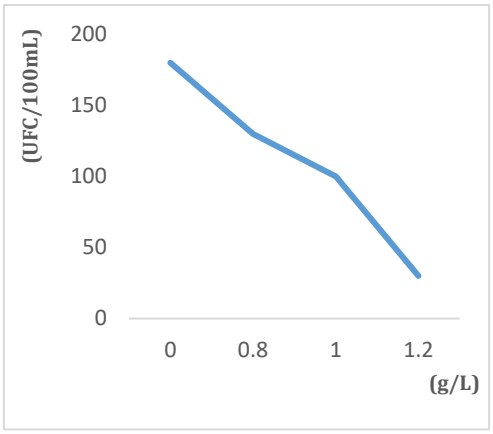


Figure 65: Evolution des taux de coliformes totaux dans F_1 en fonction de la quantité de poudre de graine de moringa oleifera

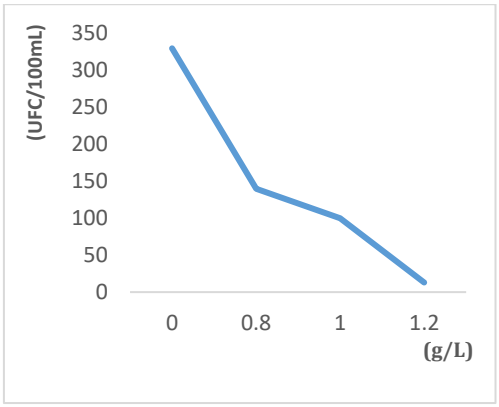


Figure 66: Evolution des taux de coliformes totaux dans F_3 en fonction de la quantité de poudre de graine de moringa oleifera

Les résultats des analyses révèlent une élimination de 84% de *coliformes totaux* dans F_1 et 96% dans F_3.

3.2.3. Cas des *staphylocoques spp*

La figure 9 présente les quantités de *staphylocoques spp* dans F_1, F_3 et T_2 après traitement.

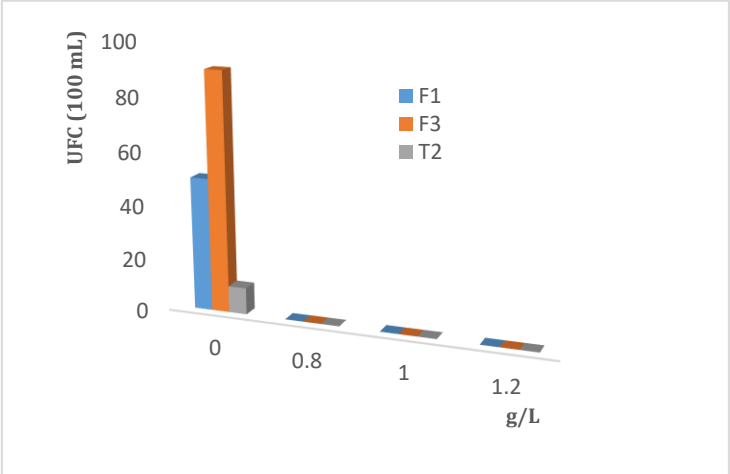


Figure 67 : Evolution des teneurs en staphylocoques spp dans F_1, F_3 et T_2 en fonction de la quantité de poudre de graine de moringa oleifera

L'observation de cette figure révèle une floculation totale des staphylocoques spp des eaux déjà à partir de 0,8 g/L.

4. Discussion

Les normes de qualité microbiologiques pour les eaux de consommation humaine en République du Bénin prescrivent en ce qui concerne les eaux non désinfectées, 0 UFC/100 mL pour les *coliformes totaux*, les *coliformes fécaux* et les *Escherichia coli*. A part l'échantillon F_2 qui provient du forage moderne, les valeurs des paramètres microbiologiques sont majoritairement supérieures de façon significative à ces normes. Ces valeurs sont aussi supérieures à celles, comprises entre 0/100 mL et 6700 UFC /100 mL , des eaux de puits à Aguégués et Porto-

Novo au Bénin. Les valeurs élevées des *germes banaux*, *coliformes totaux* et *coliformes fécaux* pourrait s'expliquer par la présence des dépotoirs sauvages d'ordures de toutes sortes dans le voisinage des puits et la mauvaise gestion des matières fécales dans la localité. En effet la plupart de la population rejette les matières fécales à l'air libre à Wawata et les latrines installées, en nombre insuffisant d'ailleurs, ne respectent pas la distance minimale de 15 m recommandée par l'OMS par rapport aux puits. De plus celles-ci sont mal entretenues et sont en réalité des fosses creusées et dallées dont les profondeurs ne tiennent pas compte du niveau de la nappe phréatique exploitée qui n'est également pas uniforme dans la zone. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Edorh et *al*., (2007) qui ont noté que le non-respect de certaines règles d'hygiène, notamment la distance entre latrines et puits, la mise en place de dépotoirs d'ordures dans les zones inondables, met en cause la qualité des eaux de puits.

L'observation de tous les résultats obtenus indique que les teneurs des eaux en saison sèche sont généralement plus faibles en germes que celles trouvées en saison pluvieuse. Cette différence est due au fait que les eaux de ruissellement drainent une partie des matières fécales humaines déposées en vrac et même celles des latrines ainsi que celles provenant du lessivage de fumiers animaux vers les puits.

Les *coliformes totaux* et *Escherichia coli* servent d'indicateurs pour mesurer le degré de pollution et la qualité de l'eau de puits. La contamination récente par des matières fécales humaines ou animales représente la principale source de pathogènes dans l'eau potable et indiquent clairement que les eaux de consommation des puits traditionnels de Wawata ne sont pas propres à la consommation et justifie la fréquence des maladies hydriques enregistrées dans la localité. Ceci nécessite la prise des précautions pour le traitement des eaux de consommation des puits traditionnels. L'utilisation de la poudre de la graine de *moringa oleifera* respectivement aux concentrations de 0,8g/L, 1g/L, 1,2g/L a permis d'agglomérer 84 %, 96 % ou 100 % des germes de ces eaux souterraines de Wawata. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Kaboré (2020) au Burkina Faso. L'agglomération des germes par la poudre de moringa est due à la présence de protéines cationiques actives qui agissent en tant qu'agents adsorbants, coagulants et désinfectants dans cette poudre. Ces protéines neutralisent les matières colloïdales et provoquent la sédimentation des particules minérales et organiques par le mécanisme du patch électrostatique. Cependant il est important de reconnaitre que cette poudre ne permet pas la floculation-coagulation de tous les germes de contamination à 100% et après décantation il est préconisé une filtration assez poussée sur charbon et sur sable fin bien lavé.

4. Conclusion

L'obtention d'une bonne qualité d'eaux de consommation constitue l'un des soucis majeurs de la population de Wawata. Cette étude a permis de déterminer la qualité microbiologique des eaux souterraines à Wawata à Abomey-Calavi au Bénin et de quantifier la poudre de la graine de *moringa olifeira* nécessaire pour l'amélioration de la qualité microbiologique de ces eaux. Les analyses des échantillons des eaux des puits traditionnels de cette localité indiquent qu'elles sont polluées par les germes d'origine fécale dont la presence relève du mauvais entretien de ces puits généralement non couverts, de la mauvaise gestion des déchets solides et liquides, des excréta et du manque de bonnes pratiques hygiéniques dans les ménages. La poudre des graines de *moringa oleifera* a été utilisée pour éliminer à 84 %, 96 % et à 100 % les germes de contamination microbiologique des eaux prélevées. Ces graines une fois transformées en poudre, facilite la floculation naturelle des microorganismes des eaux polluées. Le *moringa oleifera* s'avère une option non négligeable pour le traitement des eaux de consommation de cette localité.

Références bibliographiques

Ngbolua KN, Pambu A L, Mbutuku LS, Nzapo HK, Bongo GN, Muamba NB, Falanga CM, Gbolo ZB, Mpiana PT. 2016. Etude comparée de l'activité floculante de Moringa oleifera et Vetivera zizanoides dans la clarification des eaux de mare au plateau de Batéké, République Démocratique du Congo. Journal international de l'innovation et de la recherche scientifique. ISSN 2351-8014 Vol. 24 n° 2 juin 2016, p. 379-387. Disponible sur https://www.researchgate.net/publication/304783530_Etude_comparee_de_l'activite_floculante_de_Moringa_oleifera_et_Vetivera_zizanoides_dans_la_clarification_des_eaux_de_mare_au_plateau_de_Bateke_Republique_Democratique_du_Congo#fullTextFileContent [consulté le 18/07/ 2022].

Akodogbo H. 2005. Contribution à l'amélioration de la qualité de l'eau à usage domestique dans le 5ème arrondissement de la commune de Porto-Novo-Bénin. Disponible sur https://www.memoireonline.com/a/fr/cart/show (consulté le 11/11/ 2022)

Assogba CCH. Evaluation de la recharge naturelle d'un aquifère dans la commune de Zogbodomey. Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur 2IE avec grade de Master ; 2020 Disponible en ligne sur http://documentation.2ie-edu.org/cdi2ie/opac_css/doc_num.php?explnum_id=3427 consulté le 23/08/2022

Edorh A, Gnandi K, Elegbede Manou B, Enonhedo SF, Boko M. 2007. Qualité de l'eau des nappes et son impact sur la santé des populations de Kérou. Clim. Dével., 4: 27-37.

Lagnika M, Ibikounle M, Montcho J-PC, Wotto VD, Sakiti NG. 2014. Caractéristiques physico-chimique de l'eau de puits dans la commune de Pobè, Bénin. Journal of Applied Biosciences, 79 : 6887-6897

Rodier J, Legube B, Merlet N. 2009. Analyse de l'eau Water analysis. 9ème édition, Dunod.www.dunod.com
Kpinsoton APD. 2016. Etude de la qualité de l'eau de puits consommée dans la commune d'Abomey-Calavi: Cas du village de Togba Maria-Gleta. EPAC-UAC. Bénin
Kabore A. 2020. La potabilisation des eaux de puits par coagulation-floculation avec les tourteaux de moringa oleifera couplée à la filtration sur sable au Burkina Faso. Ewash&ti journal, 2020. Volume 4 issue1, pp 307-314
OMS. 2015. L'eau pour la santé : Directives l'OMS pour la qualité de l'eau de boisson, recommandations, 3ème éd.
OMS. 2011. Nitrate and Nitrite in Drinking-water. Background document for development of WHO. Guidelines for drinking-water quality. 8p

Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines de la ville de Daloa (Côte d'Ivoire)

Ouattara Tangan Hervé[1*], Kouyaté Amadou[1*], Sanou Ali[2,3], Kouamé Aké Siméon[1], Gauly Légré Paul[3], Kouamé Niamien Alfred[4], Méité Namory[4]

[1]*Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
[2]*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*
[3]*Ecole Normale Supérieure (ENS), Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées (LSPFA), 08 BP 10 Abidjan, Côte d'Ivoire*
[4]*Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB), UFR SSMT, Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

Résumé : L'eau est un élément essentiel pour l'humanité. La qualité de l'eau de consommation est tout aussi importante que sa quantité. En effet, une eau aux caractéristiques chimiques adéquates est essentielle à la santé et à l'épanouissement de la vie humaine. Dans le but d'étudier les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines destinées à la consommation de la population de Daloa, une étude a été menée sur quinze points d'eau dont cinq sources, six puits et quatre forages. Deux campagnes de prélèvements ont été effectuées (saison sèche et saison pluvieuse), suivies d'analyses au laboratoire. Au total dix-neuf paramètres ont été étudiés. L'analyse descriptive de ces paramètres a montré que les eaux ont un pH acide et sont faiblement minéralisées avec des températures au-dessus de 25 °C. Les teneurs en oxygène dissous sont anormales et concernent tous les points d'eau. Tous les échantillons d'eau étudiés sont contaminés par l'ammonium en saison des pluies et 60% en saison sèche. Environ 46,67% des eaux de consommation sont contaminées par les nitrites en saison des pluies et 20% en saison sèche. De façon générale, la qualité physico-chimique des eaux échantillonnées est acceptable mais nécessite dans certains cas, un traitement spécifique avant consommation.
Mots clés : Eaux souterraines, paramètres physico-chimiques, Potabilité, Daloa

Evaluation of the physico-chemical quality of groundwater in the city of Daloa (Côte d'Ivoire)

Abstract: Water is an essential element for humanity. The quality of drinking water is just as important as its quantity. Indeed, water with the right chemical characteristics is essential for the health and development of human life. In order to study the physico-chemical parameters of groundwater intended for the consumption of the population of Daloa, a study was carried out on fifteen water points including five springs, six wells and four boreholes. Two sampling campaigns were carried out (dry season and rainy season), followed by laboratory analyses. A total of nineteen parameters were studied. The descriptive analysis of these parameters showed that the waters have an acid pH and are weakly mineralized with temperatures above 25°C. Dissolved oxygen levels are abnormal and concern all water points. All the water samples studied are contaminated by ammonium in the rainy season and 60% in the dry season. About 46.67% of drinking water is contaminated by nitrites in the rainy season and 20% in the dry season. In general, the physico-chemical quality of the water sampled is acceptable but in some cases requires specific treatment before consumption.
Keywords: Groundwater, physico-chemical parameters, Potability, Daloa

1. Introduction

L'eau constitue un élément indispensable à la vie des êtres vivants, surtout celle de l'homme et des animaux. Alors, disposer de l'eau en quantité suffisante et en qualité contribue au maintien de la santé [1]. Selon le forum mondial de l'eau, plus d'un milliard de personnes dans le monde n'a pas accès à l'eau potable et près de deux milliards et demi de personnes seront confrontées à une pénurie d'eau d'ici à 2025. Parmi les sources d'eau exploitées, celles qui sont souterraines constituent la principale source d'approvisionnement. Elles sont les plus consommées (plus de 70 %) et constituent une ressource naturelle très précieuse pour l'accomplissement de diverses activités [2].

En Côte d'Ivoire, particulièrement à Daloa, ville située au centre-ouest, l'épuisement et la dégradation de ces ressources hydriques sont notables. Ces phénomènes sont dus à la croissance démographique, au développement des activités anthropiques et industrielles [3]. Nous notons également une occupation anarchique de l'espace, une inadaptation ou même une absence

d'assainissement [4]. La qualité de ces eaux demeure une préoccupation majeure pour les populations de cette ville. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'évaluer la potabilité de ces différentes sources d'eau (sources, puits et forages) consommées dans la ville de Daloa (Côte d'Ivoire).

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude et prélèvement des échantillons d'eau

La zone d'étude est située dans la ville de Daloa au centre-ouest de la Cote d'ivoire. Daloa est le chef-lieu de la région du Haut Sassandra. Elle est localisée à 6°53 de latitude Nord et 6°27 de longitude Ouest (**Figure 1**).

Deux campagnes d'échantillonnage des eaux ont été effectuées dont une en saison des pluies et l'autre en saison sèche. Les échantillons d'eau ont été prélevés sur quinze (15) sites à l'aide de flacons en polyéthylène et conservés dans des glacières à une température basse d'environ (4 °C) [5].

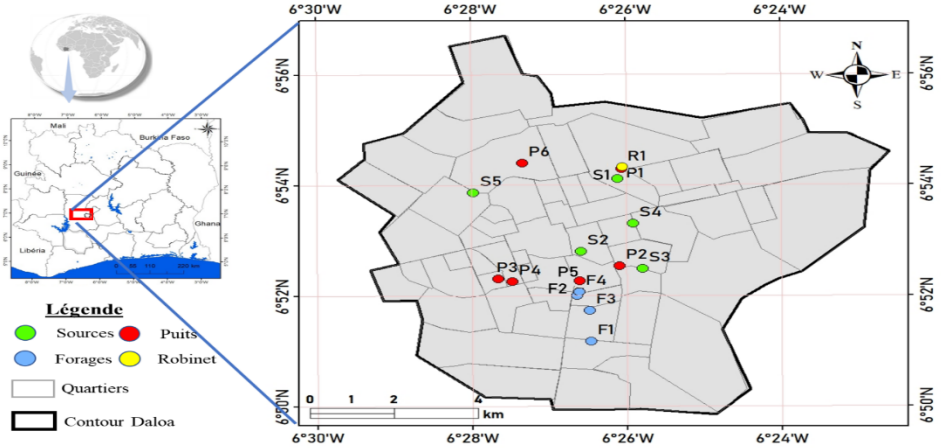


Figure 1 : Localisation des sites de prélèvement des eaux étudiées

2.2. Analyses des paramètres physico-chimiques de l'eau

2.2.1. Paramètres déterminés *in-situ*

Les paramètres tels que la température (T), le potentiel d'hydrogène (pH), la conductivité électrique (CE), le potentiel d'oxydoréduction (ORP), les solides totaux dissous (TDS), la salinité (Sali) et l'oxygène dissous (O_2) ont été mesurés sur le terrain à l'aide d'un multimètre de marque HANNA HI 9829. La turbidité (Turb) a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre de marque HANNA HI 93414.

2.2.2. Paramètres déterminés au laboratoire

Les analyses ont porté sur les principaux ions majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), les sels nutritifs (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}) et les indicateurs de minéralisation (TH, TAC).
Les ions majeurs (HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-) ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire (SAM) et (Ca^{2+}, Mg^{2+}) à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA). Tous les sels nutritifs ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire (SAM). Les indicateurs de minéralisation ont été déterminés par dosage complexométrique par l'EDTA pour le titre hydrotimétrique (TH) et par dosage volumétrique à l'aide d'une solution d'acide sulfurique pour le titre alcalimétrique complet (TAC).

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Les résultats des paramètres physico-chimiques des eaux de consommation durant les deux saisons sont reportés dans le **Tableau I**.

Tableau I : Résultats des paramètres physico-chimiques des eaux

Paramètres	**pH**		**ORP**		**O_2**		**CE**		**TDS**	
Echantillons / Saisons	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**
S1	5,08	4,92	195,5	532,3	0,06	1,62	89	74	45	38
S2	4,99	5,12	300,5	279,0	1,25	2,00	66	30	33	15
S3	4,70	4,93	283,6	281,7	1,02	0,56	132	68	66	34
S4	5,04	5,12	300,7	262,6	0,96	0,39	60	73	31	38
S5	5,12	5,26	290,0	385,2	0,86	1,37	47	53	24	27
P1	5,28	5,45	287,1	428,2	0,04	1,47	162	112	82	58
P2	5,10	5,53	187,9	223,7	0,50	0,27	179	154	60	79
P3	4,62	5,18	244,0	316,5	0,19	0,75	330	348	167	176
P4	5,15	6,23	262,6	320,3	0,55	1,36	208	359	105	180
P5	4,38	5,04	293,6	312,8	1,26	0,42	354	318	177	160
P6	5,70	6,29	236,2	318,3	0,25	1,44	90	104	45	53
F1	6,50	6,73	219,0	149,1	0,92	1,74	177	167	89	84
F2	5,86	6,14	184,1	280,3	0,89	1,16	124	200	64	100
F3	6,35	6,26	284,3	310,8	0,72	1,68	71	200	36	36
F4	6,70	6,84	261,1	161,5	0,31	1,24	240	230	221	116

Paramètres	**Sali**		**T°**		**Turb**		**HCO_3^-**	
Echantillons / Saisons	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**
S1	0,04	0,03	28,49	27,22	3,79	3,27	0,25	1,27
S2	0,03	0,01	29,49	27,68	2,55	7,75	0,35	0,82
S3	0,06	0,03	28,52	27,00	3,17	10,50	0,28	1,12
S4	0,03	0,03	29,46	27,22	4,91	88,10	0,7	1,58
S5	0,02	0,02	29,07	27,05	4,62	24,80	0,3	1,2
P1	0,08	0,05	27,75	27,55	3,25	11,00	0,85	1,2
P2	0,05	0,07	28,17	28,05	5,41	1,73	0,33	1,28
P3	0,16	0,17	28,16	28,05	10,10	16,30	0,23	1,05
P4	0,10	0,17	29,73	27,99	4,00	7,89	0,32	0,7
P5	0,17	0,15	28,12	28,01	27,60	9,54	0,2	1,67
P6	0,04	0,05	27,76	25,38	6,13	3,48	0,45	0,8
F1	0,08	0,08	26,66	25,82	1,37	0,58	1,15	1,3
F2	0,06	0,09	27,68	27,42	1,16	1,21	0,82	0,93
F3	0,03	0,03	27,29	26,39	1,71	0,98	0,67	1,23
F4	0,11	0,11	27,76	25,87	0,71	0,55	1,75	1,22

Paramètres	**NO_3^-**		**NO_2^-**		**NH_4^+**		**PO_4^{3-}**		**TH**	
Echantillons / Saisons	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**
S1	3,07	1,46	0,69	0,33	6,53	10,87	0,04	0,09	1,07	1,90
S2	15,17	11,13	3,42	2,51	9,92	0,61	0,01	0,02	0,77	3,15
S3	25,24	15,12	5,70	3,41	11,51	1,07	0,02	0,03	0,93	2,22
S4	3,88	23,64	0,88	5,34	12,21	0,15	0,02	0,02	1,00	1,10
S5	2,53	10,06	0,57	2,27	11,56	0,27	0,01	0,02	1,12	2,12
P1	14,57	3,17	3,29	0,72	12,01	12,99	0,11	0,19	2,05	2,38
P2	26,09	1,39	5,89	0,31	17,45	11,31	0,04	0,14	1,87	2,03
P3	13,05	0,31	2,95	0,07	80,73	0,26	0,01	0,21	0,67	2,45
P4	65,50	2,84	14,78	0,64	5,38	0,27	0,01	0,17	0,65	4,20
P5	7,58	19,4	1,71	4,38	59,66	19,91	0,05	0,13	1,53	1,15
P6	19,99	0,8	3,09	0,18	12,19	1,40	0,01	0,05	0,93	3,78

F1	5,64	1,23	1,27	0,28	8,60	11,40	0,20	0,14	1,92	2,02
F2	18,98	8,21	4,28	1,85	8,89	3,03	0,27	0,05	1,65	3,17
F3	6,76	1,15	1,53	0,26	12,67	0,24	0,18	0,18	0,93	0,45
F4	7,16	10,34	1,62	2,33	13,84	0,22	0,16	0,27	4,00	2,00

Paramètres	**TAC**		**SO_4^{2-}**		**Cl^-**		**Ca^{2+}**		**Mg^{2+}**	
Echantillons / Saisons	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**	**Pluie**	**Sèche**
S1	0,25	1,27	16,24	42,24	0,30	0,33	0,63	1,82	0,43	0,08
S2	0,35	0,82	7,57	35,62	0,28	0,37	0,43	1,83	0,33	1,32
S3	0,28	1,12	12,17	24,91	0,37	0,30	0,40	1,95	0,53	0,27
S4	0,70	1,58	22,20	16,65	0,78	0,33	0,37	0,32	0,63	0,78
S5	0,30	1,20	15,23	18,79	0,25	0,55	0,45	1,87	0,67	0,25
P1	0,85	1,20	88,88	64,44	0,35	0,32	1,47	1,52	0,58	0,87
P2	0,33	1,28	2,04	21,31	0,37	0,40	0,58	1,50	1,28	0,53
P3	0,23	1,05	5,28	13,08	0,88	0,47	0,37	1,70	0,30	0,75
P4	0,32	0,70	23,48	15,12	0,60	0,27	0,48	2,25	0,17	1,95
P5	0,20	1,67	56,88	526,15	0,83	0,45	1,07	0,42	0,47	0,73
P6	0,45	0,80	17,47	3,39	0,28	0,42	0,52	2,50	0,42	1,28
F1	1,15	1,30	22,81	40,97	0,23	0,45	1,18	1,47	0,73	0,55
F2	0,82	0,93	8,48	1,60	0,28	0,52	1,18	2,80	0,47	0,37
F3	0,67	1,23	9,37	28,12	0,23	0,33	0,50	0,20	0,43	0,25
F4	1,75	1,22	6,91	4,67	0,23	0,32	2,72	1,55	1,28	0,45

3.2. Discussion

Le pH des eaux de consommation étudiées dans la ville de Daloa est inférieur à 7. Cela indique que ces eaux sont acides. Le caractère acide des eaux de consommation étudiées à Daloa pourrait s'expliquer par le fait que la ville soit en zone tropicale humide [6]. Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont toutes positives mais inférieures aux directives de l'OMS (≥ 650 mV) pour l'eau de consommation durant les deux saisons. Les faibles valeurs du potentiel d'oxydo-réduction constatées dans les eaux de consommation de notre zone d'étude pourraient s'expliquer par la forte présence de chlore dans ces eaux [7]. Les valeurs obtenues pour l'oxygène dissous les eaux de consommation de Daloa sont faibles sur les deux saisons. Les faibles teneurs en oxygène dissous pourraient être dues à la présence de matières organiques générées par les activités humaines autour de ces points d'eau. La conductivité électrique des eaux de consommation est faible. Alors, ces eaux sont très faiblement minéralisées. Cette faible minéralisation proviendrait de l'hydrolyse des complexes silicatés et des diverses réactions chimiques de production d'ions qui ont nécessairement besoin d'un temps relativement long pour s'accomplir entièrement [8]. Les faibles valeurs des TDS et de la salinité des eaux étudiées justifient une faible minéralisation de ces eaux. Par contre, les fortes valeurs de salinité observées au niveau de certains points d'eau pourraient être le résultat du lessivage des sols [9]. Les températures élevées sur les deux saisons pourraient s'expliquer par l'influence de la chaleur ambiante sur les eaux prélevées, la température de l'air, l'humidité relative de l'air et aussi par le gradient géothermique de la zone d'étude [10]. Les fortes valeurs de la turbidité en saison sèche de ces points d'eau pourraient s'expliquer par les activités humaines et animales autour de ces points d'eau, les pluies abondantes, les glissements de terrain et aussi l'érosion. Les faibles valeurs de turbidité des forages pourraient s'expliquer par le fait qu'ils sont bien construits et ne sont pas près d'une source de pollution [11].

Les faibles teneurs en bicarbonates pourraient s'expliquer par des faibles valeurs du pH des eaux étudiées [12]. La présence des ions sulfates dans les eaux étudiées pourrait provenir des pluies et du lessivage des sols pendant la saison des pluies [13]. La présence des ions chlorures proviendrait du pluviolessivage des sols et des réactions d'oxydo-réduction de matières organiques liées aux activités humaines ou à la production animale ou végétale [14,15]. Les faibles teneurs en calcium s'expliquent

par le fait qu'elles seraient issues de l'altération des roches et de l'hydrolyse des minéraux silicatés [16, 17]. Les faibles teneurs en magnésium dans les eaux étudiées pourraient s'expliquer par le fait que ces ions soient issus de la décomposition des minéraux ferromagnésiens tels que la biotite présente dans les roches de la région [18].

Les teneurs élevées en nitrates en saison des pluies pourraient s'expliquer par l'effet des eaux de ruissellements chargées en matières fécales animales et humaines, par une pollution anthropique [19]. La pollution de ces points d'eau par les nitrites pourrait provenir des pluies et du lessivage des sols pendant la saison des pluies. La faible contamination des eaux en orthophosphates pourrait s'expliquer par une absence d'activités anthropiques autour de ces points d'eau [20]. Les faibles valeurs du titre hydrotimétrique sur les deux saisons pourraient s'expliquer par une légère alcalinité et une faible minéralisation des eaux de notre zone d'étude [21]. Les faibles teneurs du titre alcalimétrique complet dans les eaux de consommation pourraient provenir de l'agressivité des eaux étudiées car les pH de ces eaux sont acides [22].

4. Conclusion

La présente étude a été entreprise dans le but d'évaluer la potabilité des eaux souterraines de la ville de Daloa (Côte d'Ivoire). L'analyse des eaux de sources, puits et forages indique que ces eaux sont acides et faiblement minéralisées. Par ailleurs, 100% des eaux étudiées sont contaminées par l'ammonium en saison des pluies et 60 % en saison sèche. De plus, 46,67% des eaux étudiées sont contaminées par les nitrites en saison des pluies et 20 % en saison sèche. Toutefois, les activités anthropiques autour de ces points d'eau seraient la cause de la dégradation de la qualité de ces eaux. Alors, une surveillance régulière devrait être effectuée afin d'éviter la consommation d'eau contaminée et leurs effets néfastes sur la santé de la population.

Références

[1] Tamungang N. E. B., Biosengazeh N. F., Alakeh M. N. & Tameu D. Y. (2016). Contrôle de la qualité des eaux domestiques dans le village Babessi au Nord-Ouest Cameroun. *Int. J. Biol. Chem. Sci*., **10** (3): 1382-1402. DOI: 10.4314/ ijbcs.vl0i3.37

[2] Buhungu S., Montchowui E., Barankanira E., Sibomana C., Ntakimazi G. & Bonou C. A . (2018). Caractérisation spatio-temporelle de la qualité de l'eau de la rivière kiyankonge, Affluent du Lac Tanganyika, Burundi. I*nt. J. Biol. Chem. Sci*., **12** (1): 576-595. DOI: 10.4314/ ijbcs.vl2il.44

[3] Hounsou M. B., Agbossou E. K., Ahamide B. & Akponikpe I. (2010). Qualité bactériologique de l'eau du bassin de l'Ouémé : Cas des coliformes totaux et fécaux dans les retenues d'eau de l'Okpara, de Djougou et de Savalou au Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.,* **4** (2) : 377-390.

[4] Ahoussi K.E., Soro N., Koffi Y.B., Soro G. & Biémi J. (2010). Origine de la minéralisation des eaux des aquifères discontinus sous couvert forestier de la zone Sud de la Côte d'Ivoire : cas de la région d'Abidjan-Agboville. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **4** (3) : 782-797.

[5] AFNOR (**Association Française de Normalisation). (1997).** Qualité de l'eau. Tome 1 Terminologie, échantillonnage et évaluation des méthodes. 3e édition. Paris, France. 34p.

[6] Matini L., Moutou J. M. & Kongo-Mantono M. S. (2009). Evaluation hydro-chimique des eaux souterraines en milieu urbain au Sud-Ouest de Brazzaville, Congo, *Afrique Science* 05 *(1) : 82-98.* Sciences de la Terre et Univers, Option: Gestion des ressources en Eau Environnement, Université Djillali Bounaama de khemis Miliana. 94p.

[7] Ahoussi K. E., Keuméan K. N., Kouassi A. M. & Koffi Y. B. (2018). Etude des caractéristiques hydrogéochimiques et microbiologiques des eaux de consummation 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.

[8] Rodier J., Legube B. & Merlet N. (2009). L'analyse de l'eau. 9e edition, DUNOD: Poitier, France, 1579p.

[9] Mpakam H. G., Kouam K. G. R., Tano T. T., Eric M., Jean –Loup B., Ekodeck G. & Bernard D. (2006). Etudes des facteurs de pollution des ressources en eau en milieu urbain : cas de Bafoussam (Ouest- Cameroun). *Larhyss journal, **14** : 1-25.*

[10] Yao K. T., Oga M. S., Fouché O., Baka D., Pernelle C. & Biémi J. (2012) : Evaluation de la potabilité chimique des eaux souterraines dans un bassin versant tropical : cas du Sud-Ouest de la Côte d'Ivoire. *International journal of Biology and chemistry Sciences,* **6***:7069-7086.*

[11] Mbawala A., Abdou. & Martin-Bénoit N. (2010). Evaluation de la pollution physico-chimique et microbienne des eaux de puits de Dang-Ngaoundéré (Cameroun). *Int. J. Biol. Chem, **4** (6) : 1962-1975.*

[12] Ahoussi K. E., Kofffi Y. B., Kouassi A. M., Soro G. M., Soro N. & Biémi J. (2013). Etude Hydrochimique et microbiologique des eaux de source de l'Ouest montagneux de la Côte d'ivoire : Cas du village de Mangouin- Yrongouin (Sous-préfecture de Biankouma). *J. Appl. Biosci., **63**: 4703-4719*
*Appl. Biosci., **63**: 4703-4719.*

[13] Travi Y. & Mudry J. (1997). Méthode pour l'évaluation et la gestion du risqué nitrate dans les aquifers du socle de la zone Sahélienne d'Afrique de l'Ouest. Revue d'Hydrogéologie, **1**: 13-21.

[14] Mathieu P. (1976). Influence des apports atmosphériques et du pluviolessivage forestier sur la qualité des eaux de deux bassins versants en Côte d'Ivoire. *Cah. ORSTOM, sér., Geol.,* **8** (1) : 11-32.

[15] Dakouré D. (2003). Etude hydrogéologique et géochimique de la bordure Sud-est du basin sédimentaire de Taoudéni (Burkina Faso- Mali)- essai de modélisation. Thèse de DoctoratUniversité Paris VI- Pierre et Marie Curie, Paris, p.225.

[16] Savané I. & Soro N. (2001). Caractérisation chimique et isotopique des eaux souterraines du Nord-Ouest de la Côte d'Ivoire: recharge des aquifères discontinus de la région d'Odienné. *Africa Géoscience Review*, 8(4): 379-390.

[17] Guler C. (2004). "Hydrology and geology factors controlling surface and groundwater chemistry in indian Wells-Owens Valley area, Southeaster California, USA. *Journal of Hydrology*, Vol. 285 : 177-198.

[18] Ahoussi K.E., Loko S., Adja M. G., Lasm T. & Jourda J. P. (2012). Etude hydrogéochimique des eaux des aquifers de fractures du socle Paléoprotérozoique du Nord-Est de la Côte d'Ivoire: Cas de la region de Bondoukou. *Afr. Sci*., **08:**51-68.

[19] Kahoul M., Derbal N., Alioua A. & Ayad W. (2014). Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux de puits dans la région de Berrahal (Algérie). *Larhyss Journal*, 18 : 169-178.

[20] Aouissi A. (2010). Microbiologie et physico-chimie de l'eau des puits et des sources de la région de Guelma (Nord-Est de l'Algérie). 128p.

[21] Ould C. M., Kacemi E.I. & Idriss L. (2011). Caractérisation physico-chimique des eaux d'alimentation de la ville de Tijikja (Mauritanie). *Int. J. Biol. Chem. Sci*., **5** (5) : 2133-2139. http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v5i5.33.

[22] Natchia A., Barthelemy B. S., Gbomble S. & Nagnin S. (2013). Etude hydrochimique et microbiologique des nappes d'altérites sous climat tropical humide : Cas du département d'Abengourou (Sud-Est de la Côte d'Ivoire). *Larhyss. Journal.***16** : 31-52.

Optimisation de la formulation de biocarburant à partir de plans de mélange

[1]KOUASSI Konan Edmond, [1]KOUAKOU Kouamé Olivier-Marc, [1]ABOLLE Abollé, [1]BOA David, [2]YAO Kouassi Benjamin

[1]Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, UNA
[2]Laboratoire des Procédés Industriels de synthèse de l'Environnement et des Energies nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro
*kouassikedmond@yahoo.fr

Résumé : La demande énergétique dans le monde étant en pleine croissance, plusieurs études visent aujourd'hui à trouver d'autres sources renouvelables différentes de la source pétrolière. Ainsi, ce travail a pour objectif d'optimiser la formulation de biocarburant à partir de plans de mélange en étudiant les propriétés physiques que sont la densité et la viscosité des différents mélanges formulés. L'optimisation à partir des plans de mélange a révélé que dans le domaine expérimental choisi, les conditions optimales obtenues sont : 40% pour l'huile de friture usagée, 50% pour l'alcool et 10% pour le gazole. Ces conditions expérimentales conduisent à un biocarburant de densité de 0,84 et de viscosité cinématique de 2,97 cSt. Ces valeurs de la densité et de la viscosité ont été déterminées suivant des valeurs de désirabilité respectives de 0,68 et 0,75. En perspective, il est prévu la détermination d'autres paramètres physico-chimiques et thermiques du mélange obtenu dans les conditions optimales.
Mots clés : Biocarburant, optimisation, plan de mélange

Optimization of biofuel formulation by mixtures plans

Abstract: As energy demand in the world is growing, several studies are now aimed at finding other renewable sources other than oil. Thus, this work aims to optimize the formulation of biofuel from mixture plans by studying the physical properties that are the specific gravity and the kinematic viscosity of the different formulated mixtures. The optimization from the mixture plans revealed that in the chosen experimental domain, the optimal conditions obtained are: 40% for used frying oil, 50% for alcohol and 10% for diesel. These experimental conditions lead to a biofuel with a specific gravity of 0.84 and a kinematic viscosity of 2.97 cSt. These density and viscosity values were determined according to respective desirability values of 0.68 and 0.75. In perspective, it is planned to determine other physico-chemical and thermal parameters of the mixture obtained under optimal conditions.
Keywords : Biofuel, optimization, mixture plan

1. Introduction

La demande énergétique dans le monde connaît aujourd'hui une très forte croissance due principalement au développement des secteurs de l'industrie et transport [1]. Aussi les sources pétrolières couvrent 80% de la consommation d'énergie globale [2]. Les pays à faibles réserves pétrolières essayent d'adopter d'autres formes d'énergies pour satisfaire leurs besoins énergétiques.

Aussi, la production et l'usage de ces énergies fossiles favorisent l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre cause principale de la pollution environnementale et des changements climatiques [3]. Les pays à faibles réserves pétrolières essayent d'adopter d'autres formes d'énergies pour satisfaire leurs besoins énergétiques.

Toutes ces raisons ont amené des chercheurs a orienté la consommation énergétique vers de nouvelles ressources, Les biocarburants issus de la biomasse apparaissent comme une solution intéressante particulièrement au cours de ces dernières années [1, 4, 5]. Il existe donc une liste non exhaustive de biocarburants et ceux-ci peuvent se présenter soit, sous forme pure, soit forme de mélange avec des carburants d'origine fossile, soit encore sous divers états : liquide, gazeux, et solide [6]. Parmi les biocarburants liquides deux filières de production existent dans la littérature à savoir la filière bioéthanol et la filière biodiesel.

En effet, les biodiesels sont obtenus par quatre (04) voies qui sont : la pyrolyse, la microémulsion, la transestérification et la dilution [7, 8]. Les biodiesels issus de la dilution sont des mélanges binaires. A cet effet, plusieurs études ont été menées pour montrer que l'huile végétale mélangée de 30% au maximum au Diesel conventionnel, peut être utilisée directement dans les moteurs Diesel à court terme sans aucune modification [8].

Dans l'optique de réduire au maximum le pourcentage du gazole, une augmentation du nombre d'additifs peut être envisagée. Toutefois les méthodes classiques d'ajout d'additifs engendrent plusieurs

essais. Ainsi, ce travail a pour objectif d'optimiser la formulation de biocarburant à partir d'un plan de mélange. Comme objectifs spécifiques, il conviendra de définir le plan de mélange ; de faire les formulations selon ce plan et de caractériser ces mélanges et retenir la meilleure formulation.

2 Matériel et méthodes

2-1 Matériel

2-1-1 Produits de base

Dans ce travail de recherche, l'huile de friture usagée, le bioéthanol et le gazole ont été utilisés. L'huile de friture usagée a été collectée dans les restaurants. Le gazole est un échantillon commercial émanant d'une station-service Shell. Le Bioéthanol (96°) a été produit au laboratoire de procédés industriels de synthèse de l'environnement et des énergies nouvelles (LAPISEN), INP-HB à Yamoussoukro.

2-1-2 Appareillage

L'appareillage utilisé pour ce travail est constitué d'un viscosimètre à chute de bille THERMO SCIENTIFIC HAAKE de type C ; d'une balance numérique DENVER INSTRUMENT S-602 (max 600g, précision d= ±0,01g) ; d'un agitateur magnétique BIOBLOCK SCIENTIFIC.

2-2 Méthodes

2-2-1- Obtention des mélanges

Le domaine expérimental choisi dans le cadre de cette étude est présenté dans le tableau 1

Tableau 1 : Domaine expérimental

Variables	Niveau bas	Niveau haut
Huile de friture	0,1	0,4
Alcool	0,1	0,5
Gazole	0,1	0,8

Ce domaine ont conduit à la matrice d'expériences établies par le logiciel MINITAB.19. A l'aide d'une pipette graduée de 50 mL les mélanges ont été obtenus en fonction des proportions volumiques. Sur chaque flacon a été marqué un code qui correspond à des proportions précises. Ces codes et leurs correspondances sont donnés dans le tableau 2 (Exemple **HAG (5-5-40)** signifie que pour un volume de 50 mL, il y a 5 mL d'huile, 5 mL d'alcool et 40 mL de gazole ou soit 10% d'huile, 10% d'alcool et 40% de gazole.

Mélange huile /alcool / gazole			
Codes	**Huile**	**Alcool**	**Gazole**
HAG(16-10-24)	32,5%	20%	47,5%
HAG(20-5-25)	40%	10%	50%
HAG(9-20-21)	17,5%	40%	42,5%
HAG(9-10-31)	17,5%	20%	62,5%
HAG(5-25-20)	10%	50%	40%
HAG(20-25-5)	40%	50%	10%
HAG(5-5-40)	10%	10%	80%
HAG(13-15-22)	25%	30%	45%
HAG(16-20-14)	32,5%	40%	27,5%

Tableau 2 : Matrice d'expérience

2-2-2 Caractérisation des mélanges

2-2-2-1 Densité

Avant toute mesure, la masse de la fiole à vide a été déterminée (masse m_1). Ensuite nous avons rempli la fiole jaugée du liquide jusqu'au trait de jauge afin d'obtenir un volume de 50 mL. L'ensemble pesé donne une masse m_2. La masse m du liquide est obtenue par la relation suivante :

$$\mathbf{m = m_2 - m_1}$$

Pour déterminer la masse volumique, nous avons mis une quantité du liquide dans une fiole jaugée graduée de 50 mL.

Le principe de la dilatation des liquides a été utilisé pour déterminer leur masse volumique. La fiole jaugée est plongée dans le bac rempli d'eau. Connaissant la variation du volume en fonction de la température et la masse du liquide contenu dans la fiole, nous avons déterminé la masse volumique en appliquant la relation suivante :

$$\rho(T) = \frac{m_{(échantillon)}}{V_{(T)}}$$

Avec m : la masse du liquide supposée constante ;
V(T) : volume du liquide lié à la température thermodynamique ;
ρ(T): la masse volumique du liquide liée à la température thermodynamique.
Enfin, la densité des échantillons a été déterminée en faisant le rapport de cette masse volumique à celle de l'eau distillée dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{\rho_{(échantillon)}}{\rho_{(eau)}}$$

2-2-2-2 Viscosité

Le viscosimètre à chute de bille utilisé est couplé à un bain thermostaté. Le principe de mesure consiste à utiliser comme grandeur de mesure, le temps de déplacement d'une bille pour une distance de chute donnée [9]. La bille est lâchée dans un tube cylindrique en verre contenant le liquide à étudier. Le coefficient de viscosité dynamique de ce liquide est donné par la formule suivante :

$$\eta = K(\rho - \rho')t$$

avec K : une constante donnée par le constructeur ; ρ : la masse volumique de bille ; ρ' : la masse volumique du liquide à étudier ; t : le temps de chute de la bille dans le liquide.
Le coefficient de viscosité dynamique s'exprime en poiseuille (Pl) ou en pascal seconde (Pa.s) qui est une unité normalisée. Tandis que dans le système C.G.S, elle est exprimée en Poise (Po) correspondant au $g.cm^{-1}s^{-1}$. Soit 1 Pa.s = 10 Po. Aussi, cette formule a conduit à la détermination du coefficient de viscosité cinématique qui est donné par le rapport suivant :

$\nu = \frac{\eta}{\rho'}$ Il s'exprime en $m^2.s^{-1}$ en SI et en Stokes (St) ou $cm^2.s^{-1}$ dans le système C.G.S. La détermination des coefficients de viscosité dynamique à l'aide du viscosimètre à chute de bille requiert la connaissance de la masse volumique du liquide à étudier en fonction de la température comme déterminer plus haut.

3. Résultats et discussion

3.1. Diagramme ternaire présentant les différents mélanges dans le domaine expérimental

La Figure 1 présente le diagramme ternaire dans l'espace illustrant l'influence de chaque paramètre de constituant sur le mélange.

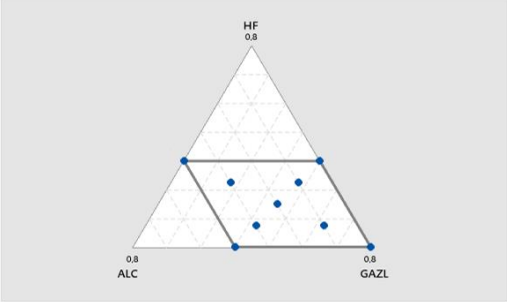


Figure 1 : Diagramme ternaire

3.2. Matrices d'expérience et réponses expérimentales

Le tableau 3 présente les proportions volumiques des constituants utilisés dans la formulation des mélanges et la densité et viscosité cinématique des différents mélanges.
Ce tableau donne les valeurs des densités et des viscosités obtenues pour chaque mélange. Il est à noter qu'il y a une très forte variabilité de la densité et de la viscosité cinématique dans le domaine expérimental choisi. Le domaine expérimental est donc adapté pour cette étude.

Tableau 3 : Matrice d'expérience et réponses

Codes	Huile	Alcool	Gazole	Densité à 15°C	Viscosité à 40°C (cSt)
HAG(16-10-24)	32,5%	20%	47,5%	0,8532	6,22
HAG(20-5-25)	40%	10%	50%	0,8575	9,03
HAG(9-20-21)	17,5%	40%	42,5%	0,8467	2,38
HAG(9-10-31)	17,5%	20%	62,5%	0,8423	5,88
HAG(5-25-20)	10%	50%	40%	0,8319	1,89
HAG(20-25-5)	40%	50%	10%	0,8325	2,76
HAG(5-5-40)	10%	10%	80%	0,8550	4,50
HAG(13-15-22)	25%	30%	45%	0,8425	4,20
HAG(16-20-14)	32,5%	40%	27,5%	0,840	4,78

3.3. Optimisation

3.3.1. Optimisation à partir de la densité comme réponse

Analyse de variance et des coefficients

Le tableau 4 présente l'analyse de variance en considérant la densité comme réponse.

Tableau 4 : Analyse de variance relative à la densité

Source	DL	SomCar séq	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Régression	2	0,000557	0,000557	0,000278	12,39	0,007
Linéaire	2	0,000557	0,000557	0,000278	12,39	0,007
Erreur résiduelle	6	0,000135	0,000135	0,000022		
Total	8	0,000691				

Les valeurs de p présentés dans le tableau 4 sont inférieures au seuil, ces valeurs sont donc significatives. La somme des carrés due à l'erreur résiduelle est faible par rapport à la somme des carrés due à la régression, ce résultat est en accord avec celui de Walter [10]. De plus $\mathbf{R^2=80,50\%}$ ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté. Le modèle mathématique régissant la densité se présente comme suit : $Y_{densité} = 1,215X_1 + 0,8027X_2 + 0,8863\ X_3 – 0,675\ X_1\ X_2 – 0,726\ X_1\ X_3 + X_1\ X_2\ X_3$ **(1)**. D'où il existe une bonne corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. Pour ce plan, le $\mathbf{R^2}$ est élevé et les p plus faibles, il est adapté donc à faire une étude d'optimisation [11].

3.3.2. Optimisation à partir de la viscosité comme réponse

Analyse de variance et des coefficients

Le tableau 5 présente l'analyse de variance en considérant comme réponse la viscosité cinématique.

Tableau 5 : Analyse de la variance relative à la viscosité

Source	DL	SomCar séq	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Régression	3	199,66	199,66	66,554	15,09	0,006
Linéaire	2	144,54	199,66	99,829	22,63	0,003
Quadratique	1	55,12	55,12	55,118	12,50	0,017
HF*GAZL	1	55,12	55,12	55,118	12,50	0,017
Erreur résiduelle	5	22,05	22,05	4,410		
Total	8	221,71				

Les valeurs de p présentés dans le tableau 5 sont inférieures au seuil, cette valeur est donc significative. La somme des carrés due à l'erreur résiduelle est faible par rapport à la somme des carrés due à la régression, ce résultat est en accord avec celui de Walter [10]. Toutefois, la valeur du coefficient de détermination $\mathbf{R^2=93,75\%}$ indique que le modèle est relativement bien ajusté. Le modèle mathématique régissant la viscosité se présente comme suit :

$Y_{viscosité}\ (X_1, X_2, X_3) = 9,8X_1 - 1,20X_2 + 2,95X_3 – 5X_1\ X_2 – 22\ X_1\ X_3 + 24X_1\ X_2\ X_3$ **(2)**

Il existe donc, une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites. Ainsi, la valeur de $\mathbf{R^2}$ de ce plan indique qu'il est donc adapté pour faire une optimisation.

3.3.3 Zones optimales

3.3.3.1 Zone optimale de la densité

La figure 2 montre la zone optimale de la densité

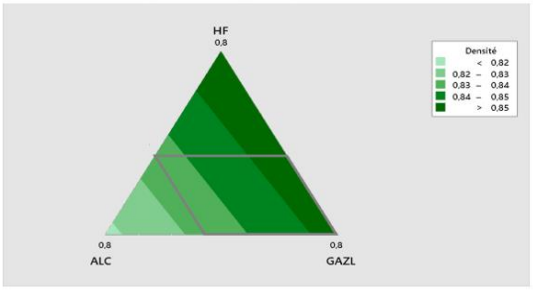


Figure 2 : Graphique de contour de mélange de la densité

Pour les données relatives aux mélanges, le graphique de contour montre les relations entre les proportions des composantes et la densité. Dans tout le domaine expérimental choisi les valeurs de la densité respectent la norme ivoirienne [12]. Dans la zone où les valeurs de la densité sont comprises entre 0,830 et 0,850 la proportion d'huile de friture usagée est de 40%.
Ce mélange ternaire a une densité proche de celle du gazole puisque les valeurs sont comprises entre (0,82-0,88). Ces résultats concordent avec ceux de Barabàs et Todorut [13] et de A. Chotwichien et al [14].

3.3.3.2 Zone optimale de la viscosité

La figure 3 montre la zone optimale de la viscosité

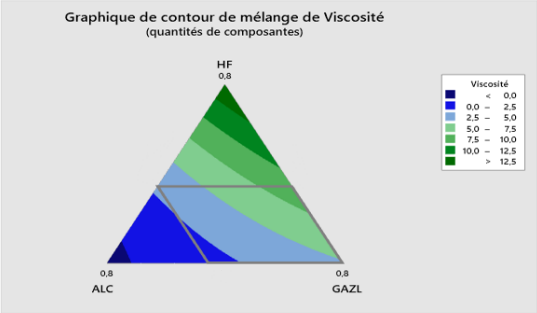


Figure 3 : Graphique de contour de mélange de la viscosité

La viscosité du mélange augmente en fonction du taux d'huile et diminue en fonction du taux d'alcool incorporé. Dans ce mélange ternaire, seuls les échantillons dont les viscosités sont comprises entre 1,6 cSt et 5,9 cSt respectent la norme ivoirienne [12]. La viscosité a été comparées aux normes en vigueur en Côte d'Ivoire selon l'arrêté du 22 mars 2013 portant sur les spécifications ivoiriennes des produits pétroliers, elle est fixée par la spécification à la température de 40°C (1,6 – 5,9 cSt). Dans cette comparaison, il en ressort que quelques mélanges ont une viscosité qui respecte cette norme tels que : **HAG (9-20-21) - HAG (9-10-31) - HAG (5-25-20) -HAG (20-25-5) - HAG (5-5-40) - HAG (13-15-22) - HAG (16-20-14).** Dans la zone où les valeurs de la viscosité sont comprises entre 0,0 cSt et 7,5 cSt la proportion d'huile de friture usagée est de 40%.

3.3.4 Optimisation multi réponse (densité, viscosité)

L'optimisation va se rabattre sur l'étude de la viscosité car au niveau de la densité tous les mélanges ont une valeur comprise dans le domaine expérimental choisi. Les conditions optimales sont ainsi définies en fonction de la viscosité. D'après les résultats obtenus précédemment, la réponse prédite de la viscosité est sous la forme de l'équation **(2)**. Pour déterminer l'extrémum (le minimum dans le cas de cette étude) de cette fonction dans le domaine expérimental choisi, la résolution du système de la relation suivante s'impose :

$$\begin{cases} \text{Min } Y(X_1, X_2, X_3) \\ 0{,}1 \leq X_1 \leq 0{,}4 \\ 0{,}1 \leq X_2 \leq 0{,}5 \\ 0{,}1 \leq X_3 \leq 0{,}8 \end{cases}$$

Cette résolution conduit aux résultats Min Y (X_1, X_2, X_3) = 2,97 cSt avec comme conditions optimales X_1 = 0,4, X_2 = 0,5 et X_3 = 0,1 qui correspondent respectivement aux proportions de l'huile de friture usagée, de l'alcool et du gazole. Dans ces conditions la valeur de la densité est de 0,84. Les réponses (densité et viscosité) obtenues dans les conditions optimales montre que ces valeurs sont conformes à la spécification ivoirienne du gazole. Ces valeurs sont du même ordre que celui de Uzun et al [15]. Dans l'optimisation multi réponse utilisant l'approche de la désirabilité, les valeurs de la densité et de la viscosité cinématique ont été déterminé avec des valeurs de désirabilités estimés à 0,68 et à 0,75.

4. Conclusion

Le but cette étude était d'optimiser la formulation de carburant à partir d'un plan de mélange en étudiant les propriétés physiques que sont la densité et la viscosité des différents mélanges formulés. Ainsi l'optimisation à partir des plans de mélange a révélé que le domaine expérimental choisi conduit aux conditions expérimentales suivant : 40% pour l'huile de friture usagée, 50% pour l'alcool et 10% pour le gazole. Ces conditions expérimentales conduisent à une densité de 0,84 quant à la viscosité cinématique, elle a une valeur de 2,97 cSt. Les valeurs de la densité et de la viscosité ont été déterminé suivant des valeurs de désirabilité de 0,68 et 0,75 ce qui a permis d'avoir une bonne formulation avec le deuxième plan de mélange. En perspective, il est prévu la détermination d'autres paramètres physico-chimiques et thermique du mélange obtenu aux conditions optimales.

5. Références bibliographiques

[1] Ayhan Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management, 50, pp. 14-34, 2009

[2] Fetanat, A., Tayebi, M. et Mofid, H. **2021** Sélection basée sur le lien eau-énergie-sécurité alimentaire de la récupération d'énergie à partir des technologies de traitement des eaux usées. Technologies et évaluations de l'énergie durable, 43, 100937

[3] Ribeiro , P. C. de O., Marçal, T. de S., Oliveira, I. C. M., Schaffert, R. E., Carneiro, P. C. S., Oliveira, A. B. de, & Parrella, R. A. da C **2020** Insight into genetic potential of male sterile sweet sorghum A-lines for agroindustrial traits using tester R-lines. Industrial Crops and Products, 153, 112577.

[4] Akossi Moya Joëlle Carole, Kouassi Konan Edmond, Abolle Abollé, Kouassi Esaie Kouadio Appiah & Yao Kouassi Benjamin (**2023**): Transesterification of vegetable oils into biodiesel by an immobilized lipase: a review, Biofuels,

[5] Kouassi, K. E., Abolle, A., Benjamin Yao, K., Boa, D., Adouby, K., Drogui, P. and Tyagi, R.D. (**2018**) Optimization of Rubber Seed Oil Transesterification to Biodiesel Using Experimental Designs and Artificial Neural Networks. Green and Sustainable Chemi stry, 8, 39-61.

[6] Auby J-M, Schorsch G, **1999,** Formulation- Présentation générale Techniques de l'ingenieur, ref 2110

[7] Borasi, L., Casamenti, E., Charvet, R., Dénéréaz, C., Pollonghini, S., Deillon, L., Bellouard, Y. **2021** 3D metal freeform micromanufacturing. Journal of Manufacturing Processes, 68, 867–876

[8] Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. **2021**. A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines 3rd generation cleaner feedstock. Journal of Cleaner Production, 307, 127299.

[9] Fisher Bioblock Scientific. Manuel d'utilisation du viscosimètre à chute de bille de type C, 15 pp.

[10] Walter.T, **2010**. Plans d'expériences : *Constructions et analyses Statistiques : Mathématiques et Applications*, 67 pp

[11] Lessoued R, Souahi, F.Pelaez, L.C, **2011,** Modelization and Statistical Optimization of Coagulation-*Flocculation Treatment of an Old Leachate*. *Water Environ. Res2136-2141*.

[12] Decret N°2013220 du 22 mars 2013 portant spécification des produits pétroliers **23 Mars 2013**

[13] I. Barabás et A. I. Todoruţ, **juin 2009** « Key Fuel Properties of Biodiesel-diesel Fuel-ethanol Blends », p. 1810.

[14] A. Chotwichien, A. Luengnaruemitchai, et S. Jai-In, sept. **2009** « Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol–diesel and butanol–diesel blends », *Fuel*, vol. 88, no 9, p. 1618-1624

[15] Basak B.U., Murat K., Nurgul O. Ays E.P, **2012**, Biodiesel production from waste frying oils : Optimization of reaction parameters and determination of fluel properties, Energy, 347-351

Diagnostic de la contamination des eaux usées par les éléments traces métalliques dans les zones de Yopougon (Abidjan Sud) et de Marcory, Koumassi (Abidjan Nord) 2020 - 2021

Amon Lydie Nina[1*], Kouakou Lébé Prisca Marie-Sandrine[2], Diaby Aboubakar Sidik[3],Yao Kouamé Eric[4], Sanou Ali[5] , Konan Koffi Léon[2], Andji-Yapi Yao Jonas[2], Coulibaly Kalpy Julien[1], Dosso Mireille[1]

[1]*Institut Pasteur de Côte d'Ivoire, 01 BP 490 Abidjan 01,*
[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Félix Houphouët-Boigny,22 BP 582 Abidjan 22, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[3] *Centre Ivoirien Anti-pollution, 20 BPV 541 Abidjan 04 Abidjan, Côte d'Ivoire*
[4]*Laboratoire d'Hydrobiologie, Université Felix Houphouet Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22 Abidjan, Cote d'Ivoire*
[5]*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
*lydieamon@yahoo.fr

Résumé
La contamination du milieu aquatique par les Eléments Traces Métalliques (ETM) est un problème majeur **[1]** auquel la société est confrontée aujourd'hui. En Côte d'Ivoire, certaines communes de la ville d'Abidjan, constituées de zones résidentielles et industrielles, rejettent des eaux usées d'aspects inquiétants dans les collecteurs d'eaux pluviales qui se déversent directement dans la lagune Ebrié **[2-3].** Afin d'identifier l'origine de la pollution en éléments traces métalliques (ETM) transportés par ces eaux, des échantillons d'eaux usées ont été analysés. L'ICP-MS a été utilisé pour les analyses des ETM (Cu, Fe, Zn, Al, Pb, Cd) et les résultats ont été traités statistiquement sous forme multivariée à l'aide de L'ACP et d'Excel. Les concentrations en métaux ont dépassé la norme américaine **[4],** à l'exception du Cd. La structure typologique représente 85,74 % de l'information totale pour les ETM. Le plan F1 représente 63,90 % de la variance et décrit la surcharge de l'eau par le cuivre (0,95), le zinc (0,90), le fer (0,84) et l'aluminium (0,84). Le plan F2 représente 21,84% et décrit l'enrichissement de l'eau en plomb (0,84). Il apparaît plus que nécessaire de sensibiliser les industriels sur la nécessité d'installer des systèmes de traitement des eaux usées afin d'éviter leurs rejets dans l'environnement. A l'issue de ce travail, des méthodes de traitements seront proposées.
Mot clés : ETM, eau usée, typologie.

Diagnosis Of WastWater Contamination By Metal Trace Elements In The Areas Of Yopougon (Abidjan South) And Marcory, Koumassi (Abidjan North)

Abstract
The contamination of the aquatic environment by TMEs is a major problem **[1],** which society is facing today. In Côte d'Ivoire, some communes of the city of Abidjan, made up of residential and industrial areas, discharge wastewater of worrying appearance into the storm drains that flow directly into the Ebrié lagoon **[2-3].** In order to identify the origin of the TME pollution transported by these waters, wastewater samples were analyzed. ICP-MS was used for the analysis of TMEs (Cu, Fe, Zn, Al, Pb, Cd) and the results were statistically processed in multivariate form using PCA and Excel. Metal concentrations exceeded the American standard **[4],** with the exception of Cd. The typological structure accounted for 85.74% of the total information for TMEs. Design F1 accounts for 63.90% of the variance and describes the overloading of the water with copper (0.95), zinc (0.90), iron (0.84) and aluminium (0.84). Plan F2 represents 21.84% and describes the enrichment of the water with lead (0.84). It appears more than necessary to make the industrialists aware of the treatment of their discharges.
At the end of this work, treatment methods will be proposed.
Key words: ETM, wastewater, typological.

1. INTRODUCTION

La pollution environnementale due aux rejets d'eaux usées constitue une menace pour la santé des êtres vivants **[5]**. En effet, ces eaux constituent un réservoir de contaminants.
Les eaux usées sont déversées dans les lagunes sans traitement préalable **[6-7]**. Pourtant, elles peuvent contenir d'importantes quantités d'éléments nocifs pour la santé à savoir les ETM **[8]**. La bioaccumulation et la toxicité des éléments traces métalliques peuvent à des concentrations élevées ou non, être dangereux pour la biodiversité **[9-12]**. Ce constat est également observé en Côte d'Ivoire plus précisément Abidjan. En effet des travaux antérieurs ont pu montrer la contamination métallique de certaines espèces aquatiques (poissons, crevettes) des eaux lagunaires **[13]**.

Les communes de Marcory, Koumassi et Yopougon qui ont fait l'objet de notre étude, sont caractérisées par des zones industrielles en grand nombre surtout celle de Yopougon. Ces communes ont à leur sein un réseau de gros collecteurs à ciel ouvert d'eaux de ruissellement qui se déversent dans la lagune Ebrié sans traitement. Le constat fait de nos jours est le fait que ces canalisations réalisées pour l'évacuation des eaux de pluies servent aujourd'hui de réceptacle des eaux usées industrielles et domestiques. En effet, des industries de textile, de papeterie, de cosmétique même de savonnerie ont un accès à ces canaux de façon souterraine ou à ciel ouvert. Ce travail sur la pollution environnementale des ETM concerne surtout les eaux usées des canaux communicants directement avec la lagune Ebrié. Il vise à réaliser un suivi du niveau de contamination métallique (Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Al) des sites de rejets urbains et industriels pour mieux comprendre leur provenance et leur risque potentiel sur l'environnement humain et aquatique.

2 Matériel et méthodes analytique

2.1 Matériel

2.1.1 Zone d'étude

Les sites et les points de prélèvements ont été choisis en fonction des activités anthropiques qui se déroulent aux alentours de ces canaux et de leur exutoire naturel la lagune Ebrié.

Les sites d'étude sont :

- Yopougon qui s'étend sur 153,06 km^2, est situé dans l'ouest du district d'Abidjan et est délimité au nord par les communes d'Abobo et d'Anyama ; au sud par la lagune Ébrié ; à l'est par Attécoubé et à l'ouest par Songon. Quatre points ont été choisis sur ce site vu sa proximité avec des industries de textile, papeterie, savonnerie, huilerie et de cosmétique.
- Marcory et Koumassi qui ont des points de prélèvement dominés par des activités anthropiques (garage, hôpital, pêche…) et des usines telles que la société de compagnie et d'électricité, une usine de transformation de cacao. Trois points ont été choisis sur ces deux sites.

Ces zones sont alimentées par des rejets d'eaux usées provenant des industries et des rejets domestiques.

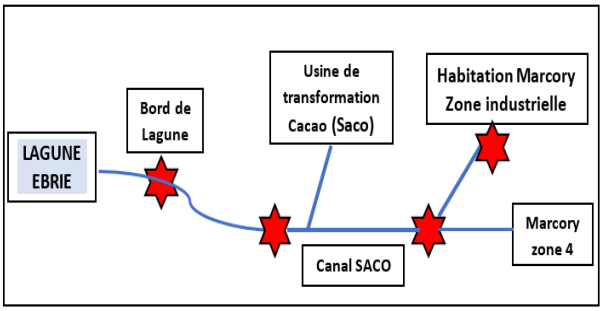


Figure 1 : Site de prélèvement de Yopougon

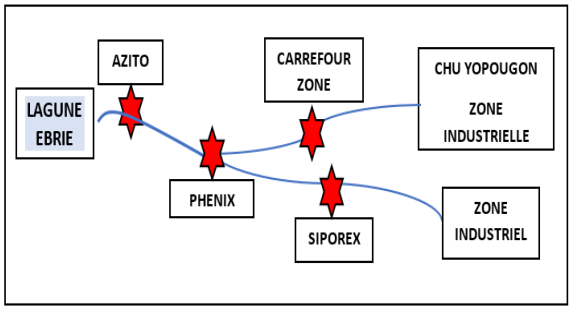


Figure 2 : Site de prélèvement de Marcory

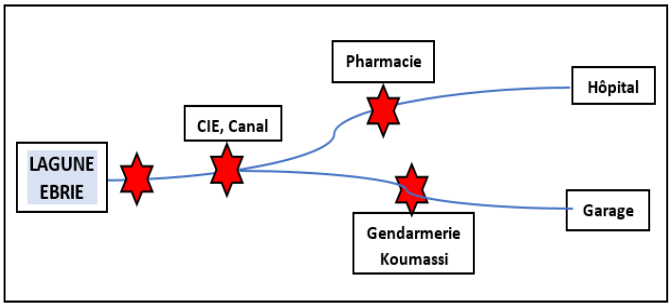


Figure 3 : Site de prélèvement de Koumassi

2.1.2 Repérage des stations

A l'aide d'un GPS de marque MLR SP 12X, différentes stations d'échantillons ont été déterminées (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Coordonnées géographiques des stations de prélèvement

Nom des stations de prélèvements	Coordonnées GPS
CIE	N05°28.268' W003°96.742'
SACO	N05°28.430' W003°98.381'
BORD DE LAGUNE (BL)	N05°28.313' W003°98.458'
SIPOREX (SP)	N05°35.805' W004°07.429'
ZONE	N05°35.578' W004°08.475'
PHOENIX	N05°34.454' W004°07.948'
AZITO	N05°30.429' W004°07.707'

2.1.3 Temps de collecte des données

Pendant cinq mois de mars à juillet 2022, des échantillons d'eaux usées ont été prélevés à l'aide d'une d'eau puisette de capacité 5L, à raison de deux campagnes d'échantillonnage par mois entre 8H et 14H.

2.1.4 Mode de prélèvement des échantillons

- Des flacons stériles de 1,5 L en polyéthylène sont utilisés pour la conservation des échantillons d'eau.
- Un seau propre, équipé d'une corde a servi à collecter des échantillons dans des canaux pluviaux souvent très profonds.
- De l'Acide nitrique (1mL) a été ajouté dans les échantillons pour leur conservation avant toute analyse.

- Une glacière avec des accumulateurs de glace a servi de transporter et de maintenir les échantillons à une température de l'ordre de 4°C **[14].**

2.2 Méthode

2. 2.1 Préparation et lecture de l'échantillon (ISO 11885 :2006)

L'échantillon a d'abord été digéré dans un four à carbone à raison de 40 ml dans 20 ml d'acide nitrique (7 mol/litre) à 120 °C pendant 2 heures. Le mélange a ensuite été filtré à travers du papier filtre plissé sur une fiole volumétrique de 100 ml et complétée par de l'eau distillée à la marque du ballon. Le mélange final a été bien secoué avant d'être soumis à l'ICP-OES (spectroscopie d'émission optique/plasma à couplage inductif) pour lecture en introduisant la rampe d'aspiration dans le ballon.

2.2.2 Analyse statistique

Dans le cadre de cette étude, l'Analyse en Composante Principale (ACP) a été utilisée en vue de faire une typologie des échantillons d'eau usée prélevés dans trois communes de la ville d'Abidjan.
L'ACP est une technique de tri des variables et de constitution de grandeurs permettant de réduire le nombre de paramètres nécessaires à la description des observations, en minimisant la perte d'information. Bien qu'elle soit souvent exploitée à des fins descriptives, c'est paradoxalement l'approche probabiliste qui est utilisée et bien qu'elle soit une technique de tri des variables, elle est assez discriminante (avec des précautions d'usage) pour permettre un tri des observations **[15].**

3. Résultats et Discussion

3.1 Concentrations métalliques des effluents liquides et valeurs normatives

Les concentrations métalliques des effluents liquides de différentes localités du monde et valeurs guides sont données dans le **Tableau 2**.
Les concentrations en fer des eaux usées des différents sites d'étude excepté le site SACO sont 1,5 à 3 fois plus élevées que celles de US EPA (1000 µg/L). Elles sont également 1 à 5 fois plus élevées que la norme New York (600 µg/L).
La concentration du Cu est 5 fois plus élevée que les effluents de US EPA et New York et de 2 à 20 fois plus élevés que la valeur de certains pays africain (Nigeria et Tanzanie).
Les concentrations du Cd observée sur les sites BL et SACO sont supérieure environ 2 à 10 fois aux valeurs guide New Yorkaise et sont inférieures aux valeurs des effluents US EPA, de Tanzanie et de Benin city au Nigéria. Pour les concentrations du plomb elles excèdent les limites de US EPA et New York mais sont inférieures aux limites des pays africains cités dans le tableau 2. Quant à la teneur de Zn tous les points du site de Yopougon et celui de SACO sont au-dessus des valeurs limites du tableau 2.

La présence des métaux étudiés tel que le Fe, Cu, Zn étudiés pourrait provenir des activités anthropiques qui limitent les zones d'études. Par ailleurs, des concentrations très élevées de ces métaux sont observés à Yopougon. En effet, Yopougon renferme des industries tel que des industries de textile, papeterie, cosmétique, des stations de carburant **[16]** d'où pourraient provenir ces derniers. Quant aux zones de Marcory (SACO, BL) et Koumassi (CIE) ont des teneurs en Pb et Cd plus élevées. Les valeurs élevées de Pb et Cd pourraient être dû principalement aux usines de transformation de cacao et de garages.

Site ou Norme	Echantillon	Fe	Cu	Cd	Pb	Al	Zn	Référence
New York	Effluent liquide	600	63	0,6	5		-	**[17]**
Dar es Salaam (Tanzanie)		-	10	40	270		-	**[18]**
Benin City, Nigeria			194	72	125		174	**[19]**
Norme US EPA		1000	50	50	50	-	100	**[4]**
SACO		532,5	278,375	10,95	101,99	344,17	857,05	**Présente étude**
CIE		854,5	262,075	4,81	27,75	227,72	255,9	
BL		884,5	308,05	9,92	18,08	466,65	427	
SP		3026	2148,5	1,08	79,92	1126,5	2146,5	
ZONE		2418	245,25	0,8	34,85	224,25	566,75	
PHOENIX		2050	1984,5	2,03	53,75	1685,25	1282,5	
AZITO		1905	2157,5	2,29	61,45	1652,5	1170	

Tableau 2 : Concentrations métalliques (µg /L) des effluents de quelque localités dans le monde et collectés à Abidjan

3.2 Typologie des eaux usées des sites de prélèvement (Yopougon, Marcory-Koumassi)

Les variables, leurs codes et leurs corrélations avec les axes F1 et F2 sont présentés dans le tableau 2. Les deux axes pris en considération pour décrire les corrélations entre les métaux détiennent à eux seuls 85,74% de l'information totale. Dans le cercle de corrélation (**Figure 4 et Tableau 3**), l'axe 1 contribue à 63,90% d'inertie. Il est défini par le cuivre (0,95), le zinc (0,90), le fer (0,84) et l'aluminium (0,84) du côté positif et par le cadmium (-0,74) du côté négatif. Avec une inertie de 21,84%, le deuxième axe est défini par le plomb (0,84) du côté positif (Tableau 5).

Tableau 3 : Répartition de l'inertie entre les deux axes (F1xF2) des ETM mesurés dans les eaux usées étudiées

	F1	**F2**
Valeur propre	3,83	1,31
Variabilité (%)	63,90	21,84
Pourcentage cumulé (%)	63,90	85,74

D'après la matrice des corrélations (Tableau 4), on observe que les corrélations entre les variables (Zn -Cd), (Fe - Cd), (Cu - Cd), (Al-Cd) avec des coefficients de corrélation respectives de (- 0,47), (- 0,88), (- 0,60) et (- 0,48) sont négatives donc décroissantes respectivement. On remarque également que parmi ces quatre couples de variables, deux sont négativement décroissants mais fortement corrélés qui sont (Fe-Cd) de coefficient - 0,88 ainsi que (Cu-Cd) avec pour coefficient - 0,60.

Par contre on remarque qu'il existe une corrélation croissante et forte entre les couples (Al-Cu) avec le coefficient de corrélation est (0,95), ensuite (Cu-Zn) dont le coefficient de corrélation est (0,84), suivie de (Fe-Zn) avec un coefficient de corrélation 0,72. On observe également des corrélations moyennes dont (Al-Zn), (Cu-Fe), (Pb- Zn) enfin (Al- Fe) dont les coefficients de corrélation respectifs sont 0,67 ; 0,66, 0,62 et 0,49.

On remarque aussi qu'il existe une corrélation croissante mais faible entre (Pb- Cu (0,35)), (Pb- Al (0,26)), (Pb- Fe (0,1)) et (Pb-Cd (0,1)).

On constate alors qu'on a une corrélation importante entre le cuivre, l'aluminium, le zinc et le fer. Ce qui explique que ces éléments pourraient provenir de la même origine.

Tableau 4 : Matrice de corrélation entre les ETM mesurés sur l'ensemble des stations étudiées.

	Cd	Zn	Fe	Cu	Al	Pb
Cd	**1**					
Zn	-0,47	**1**				
Fe	-0,88*	0,72*	**1**			
Cu	-0,60*	0,84*	0,66*	**1**		
Al	-0,48	0,67*	0,49	0,95*	**1**	
Pb	0,10	0,62*	0,10	0,35	0,26	**1**

Les valeurs en * sont différentes de 0 à un niveau de significatifs à p < 0,005.

Tableau 5 : Corrélations entre les variables et les facteurs

Composantes	F1	F2
Cd	-0,74*	0,59
Zn	0,90*	0,31
Fe	0,84*	-0,38
Cu	0,95*	0,08
Al	0,84*	0,09
Pb	0,40	0,84*

Les valeurs en * sont significatifs à $p < 0,005$.

La carte factorielle des sites d'échantillonnage (**Figure 5**) associée au cercle de corrélation des variables (**Figure 4**), définit quatre groupes. Le groupe I composé d'AZITO, PHOENIX et SP est caractérisé par une forte contamination en zinc, cuivre, fer et aluminium dans la partie positive de l'axe 1. Le groupe II composé de BL et CIE est caractérisé par une forte contamination en cadmium. Le groupe III constitué de SACO est caractérisé par une forte contamination en plomb dans la partie positive de l'axe 2. A ces trois groupes s'oppose un quatrième groupe (IV) constitué uniquement de ZONE et caractérisé par une contamination très faible des métaux.

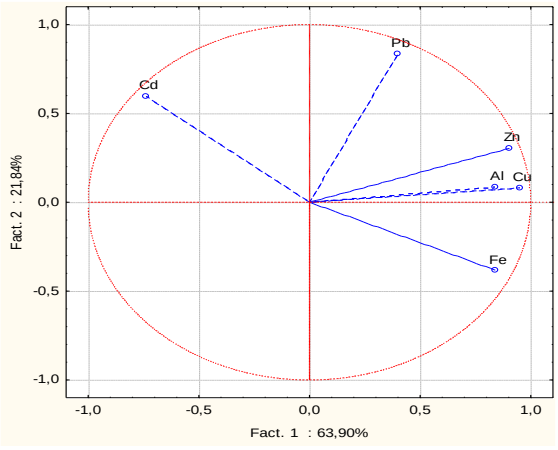


Figure 4 : Cercle de corrélations des variables dans le plan factoriel F1 et F2

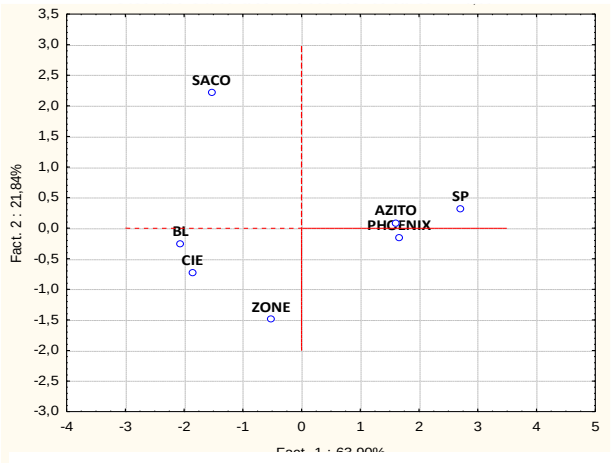


Figure 5 : Carte factorielle des sites d'échantillonnage dans le plan factoriel F1 et F2

Les variables, leurs codes et leurs corrélations avec les axes F1 et F2 sont présentés dans le tableau 5. Les deux axes pris en considération pour décrire les corrélations entre les métaux détiennent à eux seuls 85,74% de l'information totale. Dans le cercle de corrélation (Figure 4 et Tableau 5), l'axe 1 contribue à 63,90% d'inertie. Il est défini par le cuivre (0,95), le zinc (0,90), le fer (0,84) et l'aluminium (0,84) du côté positif et par le cadmium (-0,74) du côté négatif. Avec une inertie de 21,84%, le deuxième axe est défini par le plomb (0,84) du côté positif.

4. Conclusion

Les eaux de la lagune Ebrié continuent d'être polluées par les métaux provenant des effluents urbains d'eaux usées qui s'y déversent. La pollution par les eaux usées est devenue de plus en plus inquiétante pour la majorité des grandes villes des pays en voie de développement, particulièrement à Abidjan. La

lagune Ebrié, considérée comme la plus grande superficie d'eau saumâtre de l'Afrique de l'ouest, demeure et reste toujours sous la menace de la pollution par le rejet des eaux usées. En effet, cette étude réalisée sur la teneur métallique (Fe, Pb, Cu, Cd, Zn, Al) contenu dans des échantillons d'eaux usées, à l'aide d'un ICP OES a permis au travers de l'outils statistique ACP de montrer que les points de prélèvements de la commune de Yopougon, ont des teneurs en Fe, Cu, Zn et en Al très élevé que les points d'étude de Marcory et Koumassi qui présentent des taux élevés en Pb et Cd.
Cette étude confirme d'une part, l'état de pollution des eaux de la lagune en ETM tel que mentionné par d'autres auteurs et, d'autre part, montre que les zones à forte activités industrielles sont soumises à des teneurs élevées en ETM.

5.Bibliographiques

[1] Ayénan Marc Olivier Togbe, Kouamé Victor Kouame, Koffi Marcellin Yao, Ahmed Ahbeauriet Ouattara, Abiba Sanogo TIdou et Boua Celestin Atsé, : Évaluation de la contamination des eaux de la lagune Ebrié (Zones IV et V), Côte d'Ivoire en arsenic, plomb et cadmium : variations spatio-temporelles et risques sanitaires (2) Int. J. Biol. Chem. Sci.: (2019) p 1162-1179.
[2] Burgos-Nunez S, Navarro-Frometa A, Marrugo-Negrete J, Enamorado-Montes G, Urango-Cardenas I., : Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispata Bay, Colombia : a marine tropical ecosystem. Mar. Pollut. Bull., 120(1-2) : (2017) p379-386.
[3] Kouassi, NLB, Yao KM, Trokourey A, Soro B., : Distribution, Sources, and Possible Adverse Biological Effects of Trace Metals in Surface Sediments of a Tropical Estuary. Environmental Forensics, 16 : (2015) p 96-108.
[4] US EPA., Appendix C, N.J.A.C., 7(1994)14A-11
[5] Kalay, M., Canli, M.,. Elimination of essential (Cu and Zn) and non-essential (Cd and Pb) metals from tissue of a freshwater fish, Tilapia zilli. Tr. J. Zool., vol 24, (2000) pp. 429–436.
[6] Soro G., Metongo S.B., Soro N., Ahoussi K.E., Kouamé K.F., Zade S.G.P., Soro T., Int. J. Biol. Chem. Sci., 3 (2009) 1408.
[7] Marchand M., Martin J.L., Journal. Ivoir. Océanol., (1985) 33.
[8] Sörme L., Lagerkvist R., Sci Total Environ., 298, (2002) 131.
[9] Kadouche S.. utlisation des biomatriaux dans le traitement des eau,université mouloud mammri tizi ouzou. (2016)
[10] Ochieng E. Z, Lalah J. O., Wandiga S. O., Bull. Environ. Contam. Toxicol., 79 (2007) 570.
[11] Nhari F., Sbaa M., Vasel J. L., Fekhaoui M., El Morhit M., J. Mater. Environ. Sci. (2014) 1477
[12] INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques , Cobalt et ses dérivés (2006).
[13] Traore A., Ahoussi K. E., Aka N., Traore A., Soro N., (2015) : Niveau de contamination par les pesticides des eaux des lagunes aghien et potou (sud-est de la côte d'ivoire). Int. J. Pure App. Biosci., 3(4), 312-322.
[14] AFNOR (Association française de normalisation).**: Qualité** de l'Eau : Terminologie, Echantillonnage et Evaluation des Méthodes (Tome 1, 2e édn). AFNOR : Paris, France ; (1997**)** 376p
Oguzie F.A., Okhagbuzo G.A., Afri. Jour. Biotechnol., (2010) 319.
[15] Andji Y. Y, J. : Contribution à la caractérisation minéralogique et physico-chimique des argiles du gisement de « Gounioubé » (Côte d'Ivoire). Thèse de Doctorat 3ème cycle, Université de Cocody Abidjan 227p. (1998)
[16] Bensaha , S. La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Thése de magistère en chimie,université Abou Bekr Blkaid, Tlemcen,p.17 (2010).
[17] Takashi A., Franklin L.B., Harold L. L., McGRAW Hill, NY, U.S.A (2007).
[18] Kihampa C., Inter. Jour Envir Sci., (2013) 1407
[19] Oguzie F.A., Okhagbuzo G.A., Afri. Jour. Biotechnol., (2010) 319

Problématique d'approvisionnement en eau dans les localités non couvertes par les structures de distribution d'eau potable au TOGO : Cas de la préfecture de l'Avé

Josué Iwessan Yawovi, Moctar Limam Bawa, Ibrahim Tchakala, Tomkouani Kodom

Laboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement, Faculté des Sciences, Université de Lomé, B.P. 1515, Lomé, Togo.
Département de Chimie, Faculté Des Sciences, Université de Lomé, B.P. 1515, Lomé, Togo.
Auteur correspondant, E-mail : iwessanjosue@gmail.com ; Tél. (00228) 91849926/99869198

RESUME

L'accès à l'eau potable est l'un des objectifs du millénaire en matière de gestion et de partage ; pour faciliter sa disponibilité à tous. Il est d'ailleurs le principal objectif de l'ODD6. Malgré cette lutte pour garantir l'approvisionnement en eau potable (AEP), nombreux sont les pays dont le TOGO qui sont en crise d'insatisfaction totale de leurs populations. C'est dans cet optique que prend place ce travail en vue de contribuer à l'atteinte de l'ODD6. Ainsi à travers les enquêtes de terrains, les campagnes de prélèvements, des analyses basées sur les méthodes AFNOR aux laboratoires, les questions d'AEP de la préfecture de l'Avé ont été abordées. Les enquêtes de terrains ont révélé mise à part l'insuffisances des infrastructures d'AEP, mais aussi l'état embryonnaires des pratiques d'hygiènes. Cette situation entraine donc la prolifération des maladies et aussi la contamination des points d'eau que s'y trouve. Malgré que la physico-chimie soit acceptable pour la majorité des eaux suivies ; les résultats des analyses microbiennes quant à elles montrent une pollution bactérienne, révélant ainsi une mauvaise qualité des eaux. Il en résulte que la consommation brute de ces eaux pourrait être source de malaises ou de maladies.

Mots Clefs : Eau, qualités physico-chimiques, microbiologies, maladies hydriques, hygiène, pollution.

ABSTRACT

Access to drinking water is one of the Millennium Development Goals (MDG 6) in terms of management and sharing, to facilitate its availability to all. It is also the main objective of MDG6. Despite this struggle to guarantee the supply of drinking water, many countries, including Togo, are experiencing a crisis of total dissatisfaction among their populations. It is against this backdrop that this study is being carried out with a view to contributing to the achievement of MDG6. Through field surveys, sampling campaigns and analyses based on AFNOR methods in laboratories, water supply issues in the Avé prefecture were addressed. The field surveys revealed not only the inadequacy of the water supply infrastructure, but also the embryonic state of hygiene practices. This situation is leading to the proliferation of disease and contamination of the water sources. Although the physico-chemical quality of most of the water monitored is acceptable, the results of microbial analyses show bacterial pollution, revealing poor water quality. As a result, raw consumption of these waters could be a source of illness or disease.

Key words: Water, physico-chemical qualities, microbiologies, water-borne diseases, hygiene, pollution.

1.Introduction

Breuvage le plus consommé au monde, et entrant dans la composition de tout être vivant, l'eau fait partie des substances indispensables à la vie sur notre planète. De ce fait, sans eau, pas de vie [1]. Elle fait partie des premiers éléments responsables de l'apparition, de l'évolution, du maintien, du développement et de la vie sur terre. « L'eau c'est la vie », dit-on souvent ; elle est alors à l'origine du fonctionnement de tout écosystème, entre dans les secteurs d'activités de l'homme (agricoles, industriels ,élevages , …) et même dans ses plaisirs et loisirs [2]. Ainsi, dans l'histoire de l'humanité, la vie s'installe toujours autour de l'eau, c'est-à-dire le long des côtes et des rivières ou les bords des lacs. Même en ces moments des grandes explorations spatiales où les recherches sont tournées vers la quête des vies extra-terrestres ou la possibilité de vivre sur ces planètes lointaines, le principe de base est la recherche de l'eau ou des traces d'eau [1]. Malgré cette dépendance totale et incontournable vis à vis de l'eau, triste est de constater que plus d'un tiers (1/3) de la population mondiale souffre de problème d'approvisionnement en eau et que cet effectif connaitra des hausses dans les années à venir [3]. Le TOGO n'en ai malheureusement pas épargné et lutte pour solutionner définitivement cet état de crise [4]. Au TOGO, c'est la TdE soutenue par la SP-Eau et certaines organisations nationales et internationales qui s'occupent de la distribution d'eau potable mais la couverture n'est pas totale et certaines localités étant très éloignées ne sont pas couvertes et sont en perpétuelles crises d'approvisionnement. Dans ces localités, la disponibilité et la qualité de l'eau n'est toujours pas conforme aux normes [5], [6]. Par conséquent pour combler ce manque d'eau, la population se tourne vers les diverses sources comme des forages, des puits, des eaux de surfaces (barrages) et aussi des eaux

de pluies récupérées dans les jarres ou dans les citernes. Ainsi entre eaux de surfaces, de pluies, de puits ou de forages sommairement aménagés, non conventionnels et aux qualités douteuses, se résument les moyens d'AEP des habitants de ces localités éloignées. Le présent travail s'intéresse à l'étude de la disponibilité en quantité et en qualité c'est-à-dire la qualité physico-chimie et microbiologique des eaux disponibles dans ces localités plus précisément la préfecture de l'Avé.

2.Matériel et méthodes

2.1. Zone d'étude

La préfecture de l'Avé (figure 1) se situe à une latitude de 6°25'60" Nord et une longitude de 0°55'60" Est. Elle est limitée au nord par la préfecture d'Agou, au sud par la préfecture du Golfe, à l'Est par la préfecture du Zio et à l'Ouest par le Ghana. Structurée en deux communes à savoir Avé 1 et Avé 2, elle compte environ 93812 habitants selon les résultats définitifs détaillés du RGPH4-novembre 2010 et est composée de neuf (9) cantons : Aképé, Noepé, Badja, Kévé , Assahoun, Zolo , Tovégan , Edji et Ando (Gabinho, 2019) (figure1). La préfecture de l'Avé a un relief monotone et très peu contrasté. Ces formations géologiques vont de sable argileux au sud et gneisseuses magnétiseuse vers le nord. Les sols de la préfecture sont faiblement ferrallitiques sur un sédiment sablo-argileux. On y rencontre aussi des sols hydromorphes, organiques et semi-tourbeux. Une partie des sols sont gneisseux et granito-gneisseux[8]. On note une absence totale des cours d'eaux même ceux saisonniers et les rivières naturelles sont quasi-inexistants. Jouissant d'un climat subéquatorial de type guinéen à quatre saisons, la préfecture de l'Avé a deux saisons sèches alternées avec deux saisons pluvieuses. La grande saison des pluies a une durée moyenne de cinq mois et débute souvent en mars. Quant à la deuxième saison pluvieuse, très courte d'ailleurs, elle va de septembre à novembre. La saison sèche est caractérisée par ses débuts en novembre et sa fin en mars avec le début de la grande saison des pluies : il s'agit de la grande saison sèche. Plus sec et accueillant souvent l'harmattan, le mois de janvier est le sommet de la grande sècheresse. La petite saison sèche, très brève, est centrée sur le mois d'août, elle est moins chaude et avec des coups de vents frais fréquents [6]. Observée en mars, la température maximale moyenne mensuelle la plus élevée est de l'ordre de 33,6 °C et la minimale est de 22,8 °C en août. L'amplitude thermique moyenne mensuelle n'est pas très élevée et varie entre 10,8 °C en janvier et 6,6 °C en juillet. Comme le nom l'indique : Avé qui équivaut à la forêt en langue Mina et Ewe, elle était entièrement couverte de forêt. Actuellement on note une diminution exponentielle de cette couverture végétale et les forêts sont quasi-inexistantes. Cette détérioration de la couverture végétale et la disparition des forêts doivent leurs causes d'une part à la dégradation de l'environnement, a l'explosion démographique et d'autre part à l'exploitation excessive des ressources forestières[9]. Malgré cette détérioration de la couverture végétale, la vie socio-économique d'Avé est majoritairement dominée par l'activité agricole. L'agriculture constitue l'activité principale des populations de la préfecture et couvre la majorité des emplois et revenues des habitants. Les cultures vivrières dont les céréales couplées aux maraichères souvent les légumineux sont les plus cultivés. A côté de l'agriculture, l'artisanat occupe aussi une place importante. Parmi les artisans, les tisserands sont ceux qui dominent le plus. La population d'Avé est l'une des plus artisanale avec le tissage des pagnes traditionnels.

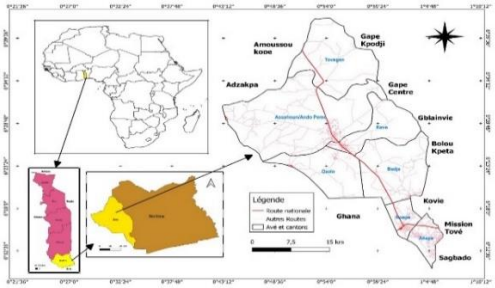


Figure 68:Présentation géographique d'Avé

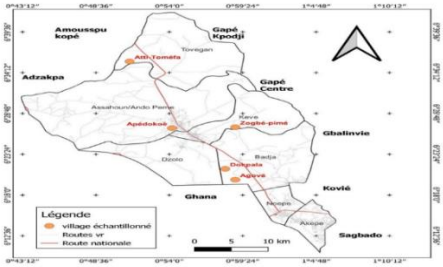


Figure 69: Les points d'échantillonnages

2.2. Méthodologie

2.2.1. Approche de terrain

Cette étude nous a permis non seulement d'approfondir nos connaissances sur la préfecture de l'Avé et ces localités mais aussi de confirmer l'originalité de notre étude et de faire le tour de la problématique liée à l'approvisionnement en eau potable comme : sa disponibilité, son accessibilité et sa gouvernance

dans les localités concernées. Les enquêtes se sont déroulées les 06 et 07 Mars 2022 et porté sur 600 ménages dans les localités de : ATTI-TOMEFA (100 ménages), APEDOKOE (150 ménages), ZOGBEPIME (150 ménages) au niveau de la commune Avé1 et DOKPLALA (100 ménages), AGOVE (100 ménages) au niveau de la commune Avé2. Sur le terrain, un GPS de l'application MAPS.ME pour la géolocalisation des points d'eau (figure2), des adhésifs pour celer les bouchons des bouteilles de 1,5L en PET (polyéthylène téréphtalate), des flacons de 500ml stériles en verre pour la microbiologie et une glacière pour le transport des échantillons. L'échantillonnage s'est effectué en trois campagnes. La première s'est déroulée en février 2022 au cours de la saison sèche et a pris en compte dix (10) échantillons qui constituent les sources permanentes les plus utilisées. La seconde s'est déroulée en juin 2022 lors de la saison des pluies et a pris en compte les 10 permanentes de la saison sèche plus d'autres sources (6) apparues lors des précipitations et quelques structures (5) endommagés au cours de la première campagne. Le troisième échantillonnage pour les analyses microbiologiques bien qu'indépendant des saisons se positionne bien dans la chronologie puisque se situant après toutes les saisons permettant ainsi de réunir toutes caractéristiques bactériologiques que peut avoir les sources. Les échantillons juste après prélèvement sont directement conservés dans de meilleures conditions dans une glacière contenant du thermos et de la glace à environs 4°C avant d'être transportés rapidement au laboratoires LHAE de la Faculté des Sciences et LAMICODA de l'ESTEBA de l'Université de Lomé

2.2.3. Analyses de laboratoire

Les analyses physico-chimiques des échantillons ont été réalisées au Laboratoire LHAE (Laboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement) alors que celles bactériologiques ont été effectuées au laboratoire LAMICODA (Laboratoire de Microbiologie et de Contrôle de Qualité des Denrées Alimentaires) de l'Université de Lomé. Les méthodes et le matériel d'analyses utilisés sont celles normalisés, tirés de l'AFNOR.

2.2.4. Traitement des données

Pour traiter les données obtenues des enquêtes sociales sanitaires et des analyses physico-chimiques ainsi que microbiologiques, nous avons eu recours à plusieurs techniques et logicielles. Pour le contrôle de la cohérence des résultats d'analyses physico-chimiques, le logiciel « Diagrammes» [5], [6] a été utilisé pour le calcul de la balance ionique. Les résultats des analyses physico-chimiques ont été jugés satisfaisants, lorsque l'erreur commise sur la balance ionique est inférieure à plus ou moins 5%.

3.Résultats et discussion

3.1. Résultats et discussion des enquêtes auprès des ménages

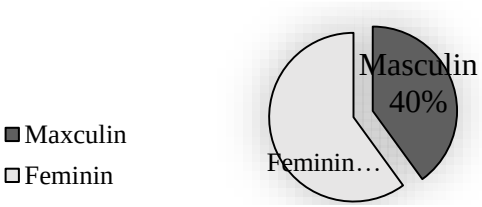


Figure 70: Répartition des enquêtés selon le sexe d'étude

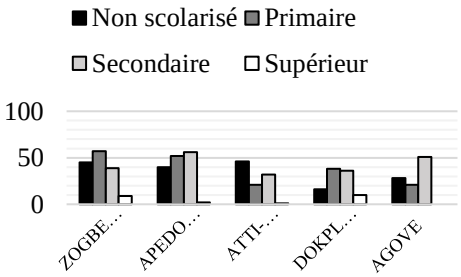


Figure 4 : Répartition suivant le niveau

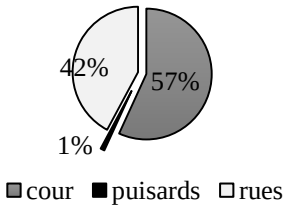


Figure 5 : Lieux de rejet des eaux usées

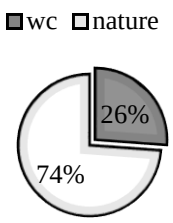


Figure 6 : Lieux de défécations

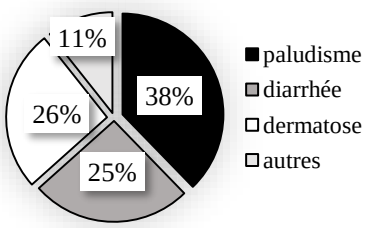


Figure 7 : Les maladies les plus fréquentes

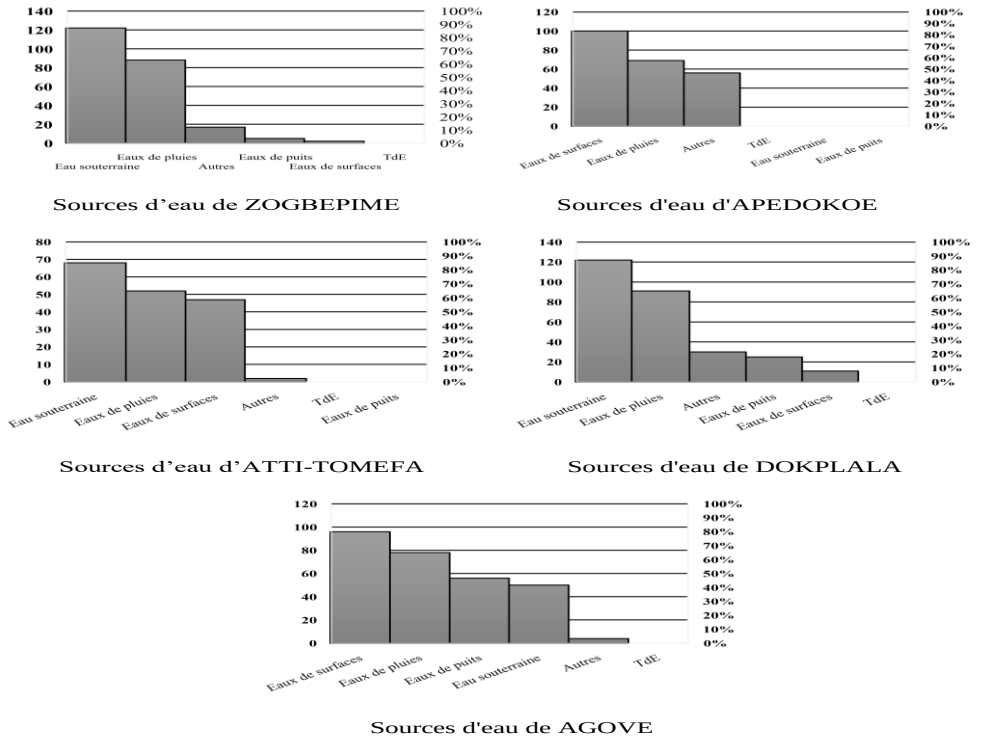


Figure 8 : Les sources d'eaux de boisson

La figure 3 fournie des informations sur le sexe des enquêtés. Dans la gestion de l'eau, les femmes occupent une place très importante [10]. Ainsi l'avis receuilli venant majoritairement de femmes prouve la fiabilité des reponses obtenues. Les niveaux d'instruction des enquêtés sont représentés sur la figure 4. Les données du niveau d'instruction révèlent que les enquêtes ont touché tous les niveaux même si c'est à des taux différents. Les niveaux "non scolarisé", "primaire" et "secondaire" sont les plus rencontrés lors de nos enquêtes de terrain, cela nous donne une idée sur la composition des populations villageoise entièrement touchées par les problèmes de l'exode rural [11] ; c'est alors que la partie instruite jusqu'aux études supérieurs de la population quasi inexistante à cause des raisons d'emploi et d'études. Les quelques niveaux supérieurs sont soit les retraités, ou les fonctionnaires d'état en mission dans les localités. Les figures 8 nous fournissent les informations sur les sources d'eau dans les localités. L'enquête sociale ainsi conçue explique les différents types de sources utilisées dans nos villages. C'est ainsi que dans le village de ZOGBEPIME, l'enquête révèle que 91% des ménages utilisent les eaux souterraines comme source d'AEP suivit des eaux de pluies 65% et d'autres sources qui sont souvent les eaux en sachets communément appelée « pures waters (PW) ». Pour la localité d'APEDOKOE ; nous avons 90% des ménages utilisent les eaux de surfaces comme source d'eau contre 55% pour les eaux de pluie et 49% pour les PW. On note l'absence totale des eaux souterraines dans les sources d'AEP. C'est alors que le barrage est la principale source d'eau relayée par les eaux de pluie recueillies en saison de pluies. Utilisé par 88% des ménages, les eaux souterraines constituent la principale source d'eau des populations d'ATTI-TOMEFA. Elle utilise en alternatif les eaux de surface 58% et en temps des pluies les eaux pluviales 62%. A DOKPLALA, l'enquête met en évidence la présence de toutes les sources possibles. Seulement l'AEP est dominées par les eaux souterraines 91% suivit des eaux de pluie 86% et des autres formes de sources. AGOVE se distingue également par la présence de toutes les formes de sources. L'eau de barrage constitue la principale avec un pourcentage de 89% complété par les eaux de pluie 69%, les puits 48% et l'eau de forage 46% moins appréciés à cause de sa dureté. D'après les enquêtes, on note une irrégularité dans la disponibilité des sources d'eau ; même celles des eaux souterraines qui sont souvent permanentes. Cette indisponibilité peut être expliquée par les moments de pannes ou aussi par l'insuffisance en nombre des infrastructures. C'est alors que la population se tourne vers les autres sources s'il y en existe dans le milieu. Cette stratégie d'adaptation sociales développées par les communautés rurales de la préfecture en se tournant vers les autres sources d'eaux pour faire face à la précarité hydrique confirme encore une fois que le problème d'eau est toujours d'actualité dans nos pays[12]. Les pratiques d'hygiènes dans les localités ont été évaluer. Il en résulte donc le lieu

d'évacuation des eaux usées est la nature. Seul quelques ménages (1%) possèdent les puisards figure 5. Le lieu de défécation des enquêtés fait partie des questionnaires qui ont fait objet de notre étude. Ainsi, sur les 600 personnes questionnées, seul 26% se soulagent dans un WC contre 74% dans la nature. On peut dire que l'assainissement est toujours à l'étape embryonnaire dans nos villages (figure 6). Les maladies qui se manifestent fréquemment dans les localités ayant fait l'objet de nos études sont recueillies et traduites par la figure 7. Ainsi, dominé par le paludisme qui peut être lié aux mauvaises pratiques d'hygiènes qui favorisent la prolifération des moustiques vecteurs du paludisme ; les habitants de la préfecture ne sont pas à l'abris des autres maladies hydriques. La diarrhée est la deuxième cause de mortalité chez les enfants de moins de cinq ans [13]. Elle peut durer plusieurs jours, déshydratant l'organisme et le privant des sels minéraux nécessaires pour la survie. Elle est en général le symptôme d'une infection intestinale pouvant être causée par divers micro-organismes, bactéries, virus ou parasites. L'infection se transmet par le biais de l'eau ou d'aliments contaminés, ou d'une personne à l'autre en cas d'hygiène insuffisante[13]. La dermatose est aussi liée aux mauvaises pratiques d'hygiène et à l'utilisation des eaux impropres comme eau de toilettes[14]. La fièvre typhoïde, la dysenterie et l'Hypatie virale … sont les autres formes de maladies citées par les enquêtés qui ont aussi des origines hydriques.

3.2. Qualités Physico-chimiques des eaux

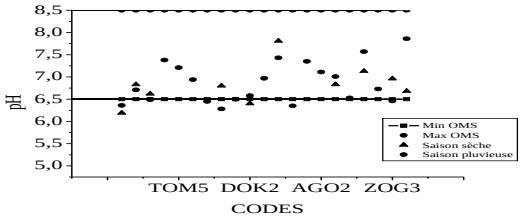


Figure 9 : Potentiel hydrogène (pH)

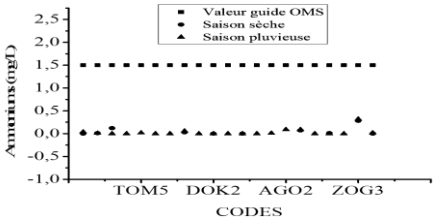


Figure 10 : Les ammoniums

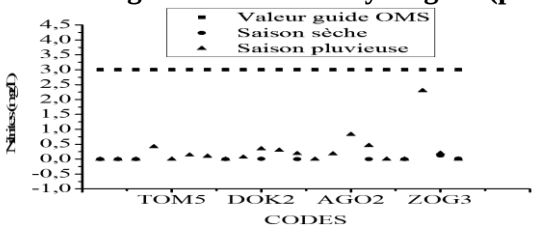


Figure 11 : Les nitrites

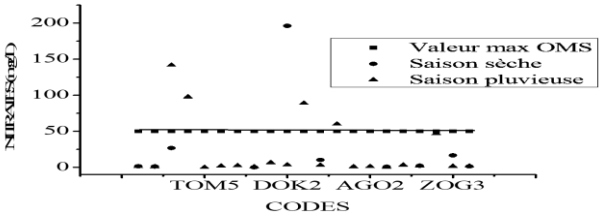


Figure 12 : Les nitrates

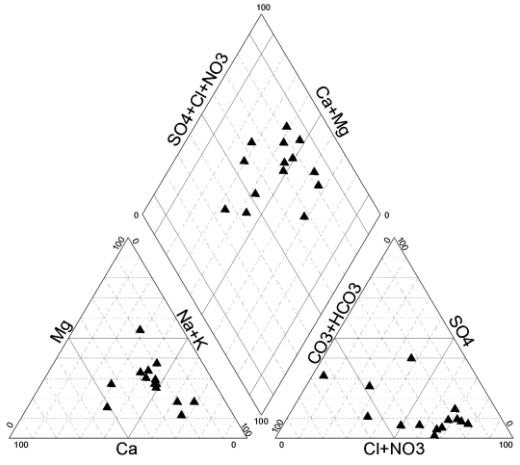


Figure 13 : Diagramme de Piper des eaux souterraines

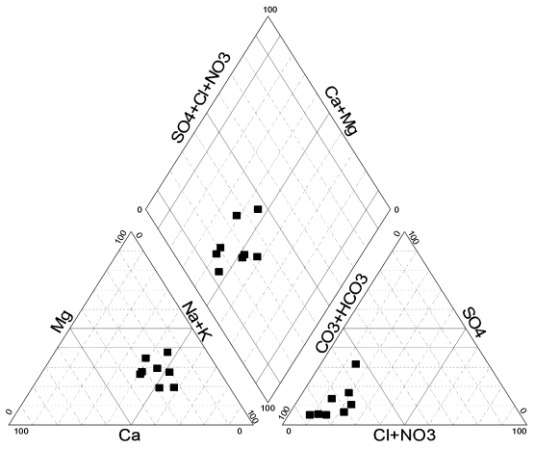


Figure 14 : Diagramme de Piper des eaux de surfaces

Les résultats obtenus montrent que la majorité des eaux analysees ont un pH compris entre les valeurs guide de l'OMS (figure 9). Les composés azotés évalués dans notre étude sont les nitrites NO_2^-, les nitrates NO_3^- et l'ammonium NH_4^+. Leur s présences dans une eaux nuit gravement à sa qualité et ils proviennent dans la plupart des cas des activités anthropiques. Les figures 10,11 et 12 montrent les concentrations en ions ammoniums, nitrites et nitrates des eaux échantillonnées. Les teneurs en

ammoniums et nitrites, très faibles à nulles et toutes inférieures à la norme OMS, laissent prédire que ces éléments ne constituent pas un risque. Contrairement aux teneurs en nitrates qui montrent des concentrations oscillantes entre 0 et 196.23 mg/L. Bien que la majorité des teneurs enregistrées restent inférieure à la valeur admissible par les normes OMS (50 mg/L), quelques échantillons en font exception avec des teneurs largement supérieures à la valeur seuil (50 mg/L). De ce fait, les eaux étudiées sont assujetties à un risque de pollution par les nitrates. Ainsi leur consommation peut nuire à la santé des populations. Les résultats de l'application du diagramme de minéralisation de Piper a mis en évidence au niveau de la préfecture de l'Avé, trois familles d'eau pour les eaux souterraines (figure 13) dont les faciès dominants sont les eaux chlorurées et sulfatées calciques et magnésiennes (64.28%) suivies de des sulfatées sodiques (21.43%) et des bicarbonatées calciques et magnésienne (14.29%). Quant aux de surfaces (figure 14), dominées par la famille des bicarbonatées calciques et magnésiennes (62.5%) et celle des bicarbonatées sodiques et potassiques.

Tableau 45: : Résultats des analyses bactériologiques

Villages	GERMES / CODES	Nombre de germes en UFC/ml d'échantillon				
		Flore Aérobie Mésophile Totale (NF EN ISO 4833-1 30°C)	Coliformes totaux (NF EN ISO 4832)30°C	Coliformes Thermotolérant (NF V08060) 44°C	Streptocoques fécaux (NF EN ISO 7899-2) 37°C	Anaérobies sulfito-réducteurs (NF EN ISO 15213) 44°C
ATTI-TOMEFA	TOM3	4000	<1	<1	<1	<1
	TOM2	8000	20	15	1	<1
	TOM1	25000	30	25	4	<1
APEDOKOE	APE3	310	<1	<1	<1	<1
ZOGBEPIME	ZOG4	1600	<1	<1	<1	<1
	ZOG1	4000	4	3	6	<1
	ZOG3	4800	3	2	4	<1
DOKPLALA	DOK2	700	<1	<1	<1	<1
	DOK4	4000	10	9	15	6
AGOVE	AGO1	19000	500	420	95	<1

Les résultats indiquent qu'une contamination aux flores aérobies mésophile totale, Coliformes totaux, Coliformes Thermotolérant, Streptocoques fécaux et Anaérobies sulfito-réducteurs même à des taux différents. Ces contaminations peuvent provenir de la négligence des règles élémentaires d'hygiène, la pollution avoisinante (terres agricoles, élevage des bétails, existence des fausses septiques et des latrines) et l'absence d'un assainissement liquides autours des points d'eau.

4.Conclusion

La thématique d'approvisionnement en eau potable n'est pas une question récente, elle a été abordée de plusieurs manières et divers points de vue ont été dégagés. Ainsi nos travaux qui se sont intéressés aux localités très éloignées avec peu de possibilité de couverture d'une structure de distribution collectives d'eau potable étatique ou non a permis de dégager les grandes lignes liées à cette problématique d'importance vitale. Il en résulte de nombreux résultats. Les analyses physico-chimiques sont acceptables pour la majorité des échantillons à l'exception de quelques nitrates. La microbiologie quant à elle met tous les échantillons analysés dans la catégorie des eaux impropres pour la consommation bruite. De ce fait, la population dispose donc rarement d'une eau de bonne qualité.

4. Bibliographie

[1] Gerard Marcou, *Introduction. L'eau, enjeu global et gestion locale - Persée*, Droit et Gestion des collectivités territoriales., vol. 30. 2010. Consulté le: 1 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.persee.fr/doc/coloc_2111-8779_2010_num_30_1_2134

[2] I. Mokeddeme, M. Belhachemi, T. Merzougui, N. Nabou, et F. Merzougui, « Caractérisation physico-chimique des eaux de surfaces de la region de Béchar (Sud. Ouest Algérien) », *Algerian J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 3, nº 3, 2017.

[3] A. Boretti et L. Rosa, « Reassessing the projections of the World Water Development Report », *Npj Clean Water*, vol. 2, nº 1, p. 15, juill. 2019, doi: 10.1038/s41545-019-0039-9.

[4] Esaie EDOH, « Accès à l'eau potable : un nouveau projet lancé dans la région maritime », *Togofirst*, 18 février 2022. https://www.togofirst.com/fr/gestion-publique/1802-9456-acces-a-l-eau-potable-un-nouveau-projet-lance-dans-la-region-maritime (consulté le 3 avril 2022).
[5] A. A. Dougna, M. D.-T. Gnazou, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, et M. L. Bawa, « Physico-chimie et qualité des eaux des forages d'hydraulique villageoise dans la région centrale au Togo », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 9, nº 4, p. 2249-2262, 2015.
[6] M. D. T. Gnazou, K. Assogba, B. E. Sabi, et L. M. Bawa, « Qualité physico-chimique et bactériologique des eaux utilisées dans les écoles de la préfecture de Zio (Togo) », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 9, nº 1, p. 504-516, 2015.
[7] Gabinho, « Télégramme228-Voici comment les 394 cantons du Togo sont répartis sous les 117 communes », *Télégramme 228*, 22 mai 2019. https://www.telegramme228.com/voici-comment-les-394-cantons-du.html (consulté le 6 octobre 2022).
[8] J.J. DROUET, I. OUASSANE, R. POSS et K. M. UKOH, « carte géologique du togo », 1988. https://www.pdfprof.com/PDF_Image.php?idt=7336&t=25 (consulté le 6 octobre 2022).
[9] R. Gansaonré, « Dynamique du couvert végétal et implications socio-environnementales à la périphérie du parc W/Burkina Faso », *VertigO Rev. Électronique En Sci. L'environnement*, vol. 18, nº 1, 2018.
[10] K. Sangbana, « La gestion intégrée des ressources en eaux partagées et les organismes de bassin en Afrique: le cas de l'Autorité du bassin du Niger et de l'Autorité du bassin de la Volta », in *Actes du colloque de la Société française pour le droit international*, Pedone, 2011, p. 235-244.
[11] Y. Lawrence *et al.*, « Psy Cause ».
[12] M. H. Grelle, K. Kabeyne, K. Kenmogne, T. Tatietse, et G. E. Ekodeck, « L'accès à l'eau potable et à l'assainissement dans les villes des pays en développement: cas de Basoussam (Cameroun) », *VertigO- Rev. Électronique En Sci. Environ.*, vol. 7, nº 2, 2006.
[13] E. W. Vissin, H. S. Aimade, L. D. Dougnon, M. Sohounou, E. Y. Atiye, et G. A. Atchade, « Qualité de l'eau et maladies hydriques dans la commune de Toffo (Bénin, Afrique de l'ouest) », *J. Appl. Biosci.*, vol. 106, p. 10300-10308, 2016.
[14] Y. Ofouémé-Berton, « L'approvisionnement en eau des populations rurales au Congo-Brazzaville », *Cah. D'Outre-Mer Rev. Géographie Bordx.*, vol. 63, nº 249, p. 7-30, 2010.

La phyto-remédiation des zones d'emprunts affectées par les activités minières à Loulo au Mali.

DJIRE Siaka[1], BOUARE Yaya*[2], TOLOFOUDYE Adama[3]. YARO Alpha Seydou[4].

[1]*Mine aurifère de Gounkoto-Barric*
[2]*Laboratoire Microbiologie Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques/Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako*
[3]*Laboratoire Entomologie er Parasitologie, Faculté des Sciences et Techniques/Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako*
[3]*Laboratoire Centre de mesure, Faculté des Sciences et Techniques/Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako*

RESUME
La mine d'or de Loulou est fonctionnelle depuis 2005 et plus de 1800 hectares ont été déblayés au démarrage. Son programme de fermeture vise à restaurer le site à un état d'avant exploitation progressivement en cours d'exploitation par la phyto-remédiation des zones d'emprunts affectées par les activités minières. La phyto-remédiation repose sur les interactions entre les plantes, le sol et les micro-organismes chimiotrophes. L'objectif était de restaurer par la phyto remédiation des zones d'emprunts affectées par les activités minières à Loulo au Mali. La méthode consistait la sélection des graines de 5 espèces : *senegalensis, birrea, biglobosa, leucocephala,* et *Nilotica,* végétales indigènes des sites de phyto-restauration. Des variables en compost à 10%, du sol végétal à 20%, deux pots témoins contenant respectivement 100% de stériles et 100% de latérite des zones d'emprunts ont été utilisées pour semer les graines et suivre l'etat végétatif après germination. Les résultats révèlent qu'à 3 mois la croissance était plus élevée pour *leucocephala* (42 cm) et *nilotica* (48 cm). *leucocephala* et *nilotica* conviennent mieux à restaurer les zones perturbées par les activités minières à Loulo au Mali. Notre perspective est de restaurer par phyto-remédiation toutes les zones d'exploitation minière du Mali.
Mots clés : Phytoremédiation, Mine, Aurifère, LOULO.

Abstract
The Loulou gold mine has been operational since 2005 and more than 1800 hectares were cleared at start-up. Its closure program aims to restore the site to a pre-mining state gradually during mining by phyto-remediation of borrow areas affected by mining activities. Phyto-remediation is based on interactions between plants, soil and chemotrophic microorganisms. The objective was to restore, through phytoremediation, borrow areas affected by mining activities in Loulo, Mali. The method consisted of the selection of seeds from five species: *senegalensis, birrea, biglobosa, leucocephala*, and *Nilotica* plants native to phyto-restoration sites. Variables in compost at 10%, topsoil at 20%, two control pots containing respectively 100% waste rock and 100% laterite from the borrow areas were used to sow the seeds and monitor the vegetative state after germination. The results reveal that at 3 months the growth was higher for *leucocephala* (42 cm) and nilotica (48 cm). *leucocephala* and *nilotica* are best suited for restoring areas disturbed by mining activities at Loulo in Mali. Our perspective is to restore all mining areas in Mali through phytoremediation.
Keywords: Phyto-remediation, Mine, gold, LOULO.

1.Introduction

La phytoremédiation aux origines est un évènement majeur de 1986 en Ukraine après la terrible catastrophe nucléaire de Tchernobyl ou tout le monde était convaincu que ce territoire serait inhabitable à jamais **[1].** C'est en observant les repoussent naturelles des plantes terrestres ou aquatiques sur ce territoire que les chercheurs ont mis en évidence les caractéristiques de certaines espèces de plantes. Plus de800 espèces **[2]** se prêtent à la phytoremédiation à cause de sa grande versatilité **[3]**. La phytoremédiation représente un ensemble de techniques qui utilisent les caractéristiques de certaines plantes naturelles ou génétiquement modifiées pour dépolluer les sols et l'eau. Elle consiste à << répare>> les sols et à purifier l'eau vers un état naturel proche **[4]** dans le but d'atteindre la réhabilitation **[5]**, entière de l'écosystème naturel originel, du sol aux communautés végétales. Dans chaque mine, les minerais métalliques sont enfouis sous une couche de sol ordinaire ou de roches (appelée « roches stériles » ou « déchets de roche ») qui doit être déplacée ou creusée pour permettre l'accès au gisement de minerai métallique **[6]**. Cette exploitation, malgré son impact positif sur l'économie a des incidences sur l'environnement et sur les biotopes associés. La société des mines de Loulo en exploitation depuis 2005, avec une production de cinq cents milles (500 000) onces d'or par an. Plus de 1800 hectares de couvert végétal ont été dégagés du démarrage de la mine à nos jours. Dans le processus décisionnel **[7]** de réhabilitation et fermeture de la mine, qui vise à restaurer le site à un état qui ressemble le plus

possible à la condition d'avant exploitation, procède à une réhabilitation progressive en cours d'exploitation. Face à la nécessité grandissante de diminuer les impacts anthropiques sur l'environnement nous avons opté à réaliser la phytoremédiation dans la zone minière de loulou. L'objectif de l'étude est de contribuer à la sauvegarde de l'écosystème des zones perturbées par les activités de la Mine d'Or de Loulo au Mali. Parmi les formes de phytoremédiation **[8]** nous avons choisi la phytorestauration **[9]** qui consiste à apporter des espèces végétales couramment utilisées pour la phytoremédiation.

2.MATERIEL ET METHODES

2.1 MATERIEL

. Les matériels techniques utilisés:

-Un multiparamètre pH metre – conductimetre WTW, -Un spectrocolorimètre UV-visible Cary 6
-Un conductimètre Hanna Instruments HI 8633 -Un turbidimètre Hanna Instruments HI 98703
-Un appereil XRF Niton XL3t Gold+ thermoscientific -Des pots en polyethylene

. Les échantillons de phytorémediation de la zone minière aurifère de Loulo

-Echantillons de matières pédologiques





Figure1 : 1-a- la latérite 1-b - compost 1-c -stérile

-Echantillons de matières végétales





Figure 2: 2-a-Fruit et Graine .de kaya senegalensis ***[10]*** 2-b-Fruit et Graine de sclerocarya ***[11]*** 2-c- Fruit et graines acacia nilotica ***[12]***





2-d-fruits et Graines de parkia biglobosa ***[13]*** *2-e* Graines leuceaa leucocephala ***[14]***

METHODE

L'étude s'est déroulée dans le Centre de mesure de la Faculté des Science et Techniques (F.S.T). Elle était prospective qui consiste à la phytoremédiation, précisément la restauration des zones d'emprunts affectées par les activités minières à Loulo au Mali, transversale (2020) et analytique en faisant une déduction à partir de nos observations et de nos tests.

2.2.1-Echantillonnage : Sites d'échantillonnage

(5) espèces dont *Khaya senegalensis, Sclerocarya birrea, , Leuceana leucocephala et Acacia Nilotica* ont été sélectionnées non seulement à leur aptitude au milieu écologique mais aussi à cause de leur utilité.



Figure 3 : site d'échantillonnage

2.2.2-Caracterisation des échantillons et préparation des pots de semence

Tableau I : Mélange et répartition des substrats pour la formation des essais (pots)

Pot	Poids total du pot P_i = 5000 g			
	Terre végétale %)	Compost %	Zone d'emprunt %	Stérile %
P1	20	10	70	0
P2	20	10	60	10
P3	20	10	50	20
P4	20	10	40	30
P5	20	10	30	40
P6	20	10	20	50
P7	20	10	10	60
P8	20	10	0	70
P9 (temoin)	0	0	100	0
P10 (temoin)	0	0	0	100

La composition des échantillons de terre et celle de l'eau d'arrosage ont été déterminée avec les matériels techniques méthode de spectrometrie. Pour chaque espèce végétale donnée, les pots de P1 à P10 sont remplis en privilegeant le pourcentage de terre végétale par rapport au compost. En plus de ces substrats l'ajout en terre de la zone d'emprunt a été privelegé en pourcentage d'une part et d'autre part en terre stérile. Ces pots ont été arrosés pendant une semaine avant le semis. Les semences ont été trempées dans de l'eau froide pendant vingt-quatre heure avant de semer puis arrosées trois mois après semis.

3.RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Résultats :

3.1.1.Résultats de caractérisation des échantillons de terre :

Tableau II: caractéristiques des échantillons de la latérite, de la terre végétale, du compost et du stérile En fonction des normes des sols [15]

Parametres	Zone d'emprunt	Terre vegetale ou top-soil	Compost	Roche sterile	**Normes des sols**
PH	4.52	6.3	9,8	7,2	**-**
Conductivité	185	215	2800	209	**-**
Fe_2O_3	19,03	0,83	7,36	5,99	**1.085**
CaO	0,59	0,35	**1,94**	1,26	**1.91**
K_2O	0,91	0,3	1,47	1,9	**2**
Na_2O	1,58	**2,38**	**5,23**	**2,73**	**1.72**
MgO	0,91	0,32	**1,01**	**1,53**	**0.83**
CO	1	1	1	1	**8**
Cu	28	1	1	1	**30**
Pb	**15**	1	1	1	**10**
Cr	**281**	23	**119**	**148**	**100**
Mn	**785**	1	**665**	**1714**	**438**
Ni	**69**	1	1	**75**	**40**
Zn	35	1	86	40	**50**

Les caractéristiques des échantillons répondent aux normes à part la teneur en légère hausse de CaO, Na_2O, MgO, Pb, Cr, Mn, Ni.

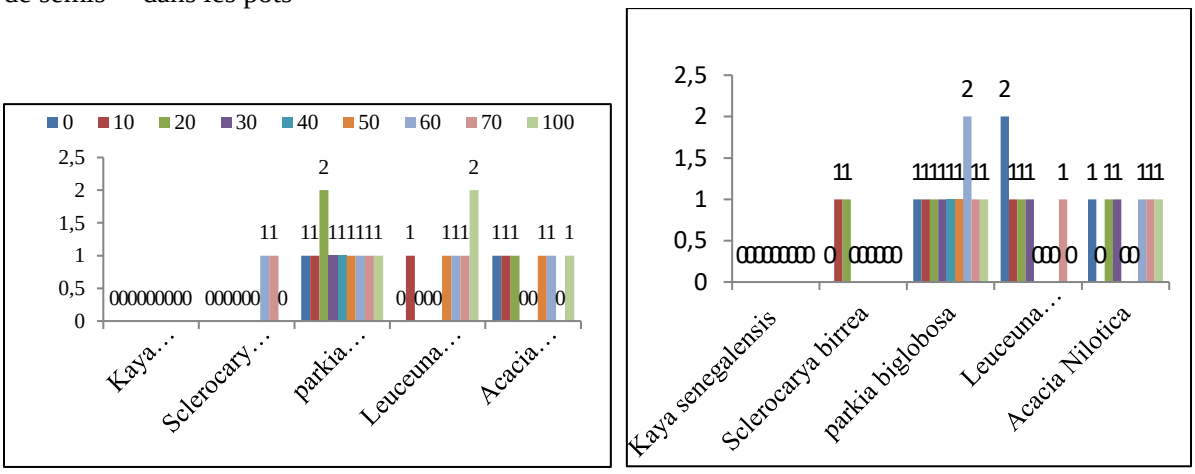
3.1.2. Résultats de caractérisation de l'eau d'arrosage des pots

Table III : Propriétés physico-chimiques de l'eau d'arrosage des pots

paramètres	Unit	Resultats	Normes maliennes pour l' Irrigation
PH	-	7.9	5,5-9
Temperature	^{O}C	22.7	≤40
CE	□s/cm	1441	3000
DO	mg/L	7.31	6-8
NO_3^-	mg/L	1.79	≤ 30
SO_4^{--}	mg/L	97.09	≤240
AL^{3+}	mg/L	0.16	≤5
Fe^{2+}	mg/L	0.11	≤1.5
Mn^{2+}	mg/L	0.07	≤0.01
Ca^{2+}	mg/L	49.21	≤120
Mg^{2+}	mg/L	**29.19**	≤25
Na+	mg/L	58.58	≤
K+	mg/L	5.39	-
Huiles et graisses	mg/L	<0,001	-
Turbidité	NTU	69.5	-

Cette eau covient à l'arrosage suivant les normes maliennes des eaux destinées à l'irrigation [16]

3.1.3. Résultat des taux de germination des espèces végétales sélectionnées après quinze (15) jours de semis dans les pots



a b

Figures 3 (a, b): Diagrammes des taux de germination des espèces après quinze (15) jours de semis dans les pots en fonction de la fraction en stérile

Les diagrammes : a (taux de germination par fraction en stérile) et b (taux de germination fraction en latérite dans la zone d'emprunt) montrent que le taux de germination est variable.

Khaya senegalensis <Sclerocarya birrea < Acaccia nilotica < Leuceua leucocephala< Parkia biglobosa. Le parkia biglobosa et le leuceuna donnent des taux de germination les plus élévés.Ces deux plantes poussent bien sur les stériles que sur les zones d'emprunt latéritique.

3.1.4. Taille des espèces sur différents mélanges en pourcentage élevé de stériles

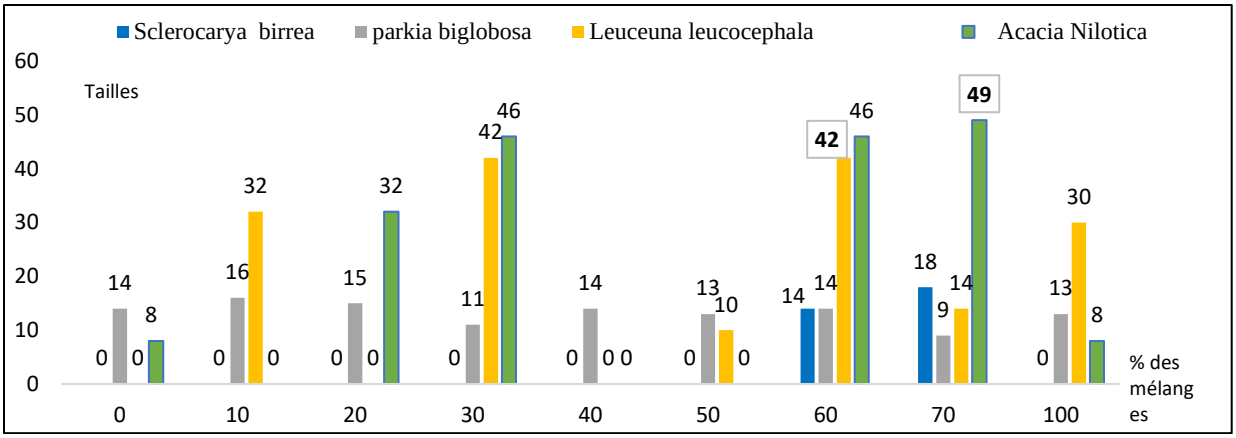


Figure 4 : Evolution de la taille des espèces après 3 mois de semis sur différents mélanges en pourcentage élevé de stériles

En classement la taille de Acaccia nilotica 49> Leuceuna leucophala 42> Sclerocarya birrea 18> Parkia biglobosa 16> Khaya senegalensis 0. Acaccia nilotica et leuceuna sont les mieux adaptées sur les steriles

3.1.5. Taille des espèces dans les zones d'emprunt

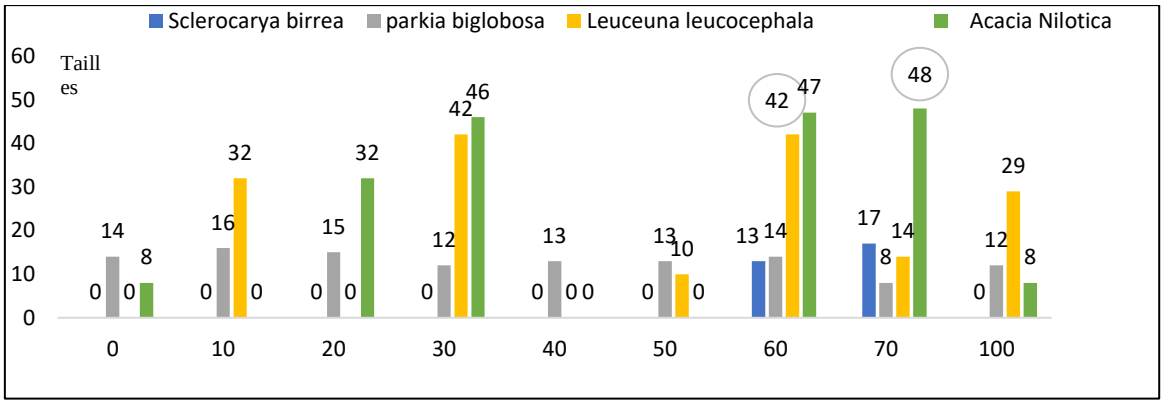


Figure 5 : Taille des espèces dans la latérite des zones d'emprunt en pourcentage élevé

Le classement en taille des espèces, en fonction des pourcentages de latérite des zones d'emprunts contenues dans les pots, montre que la taille de Acaccia nilotica > Leuceuna leucophala > Sclerocarya birrea >Parkia biglobosa > Khaya senegalensis.
Les deux espèces nilotica et leucephala sont les mieux adaptées sur les zones d'emprunts

3.2. Discussions

Les espèces d'arbre pour cette technique de phytoremédiation étaient des plantes indigènes et figurent parmi les 800 espèces consignées par **(**ADIT,2006) à cause de leurs feuilles qui tombent augmentant le taux de matières organiques du sol, de leur système racinaire protégeant le sol contre l'érosion hydrique, l'adaptation et de leur développement durable, comme décrit **(**Labrecque, 2014). La technique utilisée exige peu d'investissement. La phytoremédiation des zones d'emprunts affectées par les activités minières avec les plantes reste une solution à long terme limité par la croissance ou l'efficacité des végétaux utilisées selon (Chevrier2013). et leuceuna donnent des taux de germination les plus élévés mais en croissance les deux types de plantes Acaccia nilotica et Leuceuna leucophala s'adaptent mieux aux sols des zones d'emprunts ou stériles. La difference en croissance est minime (1cm)

CONCLUSION

La technique de phytorémediation utilisée, le taux de germination et de croissance des espèces selectionnées et testées dans les pots contenant des stériles et de la latérite des zones d'emprunt montrent que les zones affectées par les activités minières de Loulo (region de Kayes au Mali

peuvent etre réhabilité en utilisant les resultats de cette recherche. L'usage des plantes indigènes et de la latérite des zones d'emprunts de phytoremédiation peuvent aussi accomplir plusieurs services écosystémiques.

Références :

[1] N Victorova,O voitesekhovitch Boris V. Sorochinsky, Hildgardegarde Vandenhove. Novembre 2000. Radiation Protection Dosimetry 92(200) :59-64 DOI:10.1093/oxfordjournals.rpd.a033285; . Phytorémediation of Chernobyl contaminated Land.

[2] A DIT. 2006.Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, 92p.

[3] Glass, D. J., 1999.Current market trends in phytoremediation. International Journal of Phytoremediation, 1, (1), 1-8.

[4] Pilon-Smits, E., 2005.Phytoremediation. Annu. Rev. Plant Biol. 2005, 56, 15-39

[5] Origo, N.,2009. Approche socio-spatiale de la réhabilitation des sites industriels pollués Paris. Thèse de doctorat, Université Paris IV-Sorbone. 393p.

[6] [1 ELAW 2010]. Evironmental Law Aliance Worldwide (ELAW). Juillet2010. Eugene OR 97403. Guide pour l'évaluation des EIE de projet de miniers 130 P

[7] Labrecque, M.; Pitre, F.2014. Choisir la phytoremédiation. Une alternative végétale durable pour la décontamination des sols. Fiche technique produite pour le compte du Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche, de la Science et de la Technologie. Projet 11-12-PSVT2-21940. Institut de Recherche en Biologie Végétale, Ed. p 2

[8] Chevrier, É. 2013. La phytoremédiation, une solution d'avenir pour le Québec. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada.

[9] Nadia Origo, 2012. Stanislas Wichherek et Micheline, << Réhabilitation des sites pollués par la phytorémediation>>, DOI : 10.4000/vertigo.12633

[10] *Adanhousode S.N.S, 2012.*

11] O. Eyog Matig, O. Ndoye, J. Kengue et A. Awono (dir.), « Sclerocarya birrea (A. Rich.) Hochst. », in Les fruitiers forestiers comestibles du Cameroun, IPGRI, 2006, p. 24-25

[12] O. Eyog Matig, O. Ndoye, J. Kengue et A. Awono (dir.), A. Awono (dir.), « Sclerocarya birrea (A. Rich.) Hochst. », in Les fruitiers « *Acacia nilotica* (Linn.) Willd ex Delile », in Les fruitiers forestiers forestiers comestibles du Cameroun, IPGRI, 2006, p. 24-25 comestibles du Cameroun, IPGRI, 2006, p. 103-104

[13] O. Eyog Matig, O. Ndoye, J. Kengue et A. Awono (dir.), « Parkia biglobosa (Jacq.) Benth. », in Les fruitiers forestiers comestibles du Cameroun, IPGRI, 2006, p. 105-10

[14] Hughes, Colin E. (1998). *Monograph of Leucaena* Awono (dir.), « Parkia biglobosa (Jacq.) Benth. », *(Leguminosae-Mimosoideae)*, Systematic botany monographs v. 55 in Les fruitiers forestiers comestibles du Cameroun, IPGRI, 2006, p. 105-10

[15] René Flisch , Reto Neuweiler. 2017. Agroscope, 8046 Zurich, Suisse

[16] Direction Nationale du Génie Rural Décembre 2016. Expérience en matière d'irrigation au Mali. 133 P.7 Mo

Distribution spatio-temporelle et flux de l'azote et du phosphore intensifiant l'eutrophisation dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia de Côte d'Ivoire

Soro Maley-Pacôme [1*], N'goran Koffi Martin [2], Ouattara Ahbeauriet Ahmed [3], Yao Koffi Marcellin [4], Kouassi N'Guessan Louis Bérenger [5], Thomas Diaco [2]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière, Université Felix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[3]*Département de Sciences et Techniques, Université Alassane Ouattara, BP V 18 Bouaké 01, Côte d'Ivoire*
[4]*Centre de Recherches Océanologiques, 29, rue des pêcheurs, BP V18 Abidjan, Côte d'Ivoire*
[5]*Département de Mathématiques Physique Chimie, Université Peleforo Gon Coulibaly, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire*
*Auteur Correspondant : soropacome.sfa@univ-na.ci

Résumé : Des évaluations de l'impact de la distribution et des flux des nutriments azote et phosphore dans les trois fleuves tropicaux de Côte d'Ivoire : Comoé, Bandama et Bia ont été réalisées de Mars 2016 à Mars 2018. Cinq stations par fleuve ont été échantillonnées. Les distributions spatio-temporelles des nutriments ont été cartographiées et ont montré que les concentrations d'azote (nitrite 0,001 à 0,025 mg/L NO_2^--N, et nitrate 0,26 à 3,60 mg/L NO_3^--N) augmentaient significativement avec les précipitations contrairement à celles du phosphore (0,01 à 0,12 mg/L P). Les valeurs de la chlorophylle-*a* (Chl-*a*) et de l'indice trophique (TSI_{tsr}) [1-3] ont révélé l'état hypereutrophe des fleuves. Par ailleurs, le rapport de masse N:P suggère que l'azote est le principal facteur limitant la production primaire pendant les périodes d'étiages (Mars) et des crues (Octobre-Novembre), tandis que le phosphore est le facteur limitant l'eutrophisation en Juin, au début des crues. Les utilisations des terres le long des bassins versants étaient les principales sources de phosphore et d'azote contribuant à l'eutrophisation des fleuves. Les flux d'azote et de phosphore étaient liés au lessivage des bassins versants des fleuves durant les épisodes pluviométriques et constituaient des sources importantes de nutriments pour l'Océan Atlantique.
Mots-clés : Eutrophisation ; nutriments ; Chl-*a* ; TSI_{tsr}.

Nitrogen and phosphorus spatio-temporal distribution and fluxes intensifying eutrophication in the Comoé, Bandama and Bia rivers of Côte d'Ivoire

Abstract: Nutrient N&P distribution and fluxes assessments in the three tropical rivers of Côte d'Ivoire: Comoé, Bandama and Bia were performed from March 2016 to March 2018. Five stations per river were sampled. Nutrients spatio-temporal distributions were mapped and showed nitrogen concentrations (nitrite 0.001 to 0.025 mg/L NO_2^--N, and nitrate 0.26 to 3.60 mg/L NO_3^--N) increased significantly with rainfall contrary to phosphorus (0.01 to 0.12 mg/L P). The chlorophyll-*a* (Chl-*a*) and the trophic state index (TSI_{tsr}) data [1-3] revealed the hypereutrophic status of rivers. Moreover, N:P mass ratio suggests nitrogen as the main limiting factor of primary production during the low (March) and high flow periods (October-November), while phosphorus is the limiting factor in June, at the high flow beginning. The land uses around watersheds were the main sources of phosphorus and nitrogen enhancing the rivers' eutrophication. Phosphorus and nitrogen fluxes were related to leaching river catchments during rainfall events and were significant sources of nutrients to the Atlantic Ocean.
Keywords: Eutrophication; nutrients; Chl-*a*; TSI_{tsr}.

1. Introduction

L'eutrophisation des eaux continentales telles que les fleuves est l'un des problèmes environnementaux les plus répandus dans le monde en termes de qualité de l'eau [1]. Les principales conséquences de ce processus sont l'hypoxie/l'anoxie, l'augmentation de la production primaire suivie d'une turbidité élevée et d'une diminution de la diversité du phytoplancton. Il est bien connu que l'utilisation des terres le long des bassins hydrographiques a un impact sur l'enrichissement en nutriments (N&P). Les fleuves transportent les nutriments vers les habitats en aval et certains des effets des nutriments dans les grands fleuves atteignent les eaux côtières. En général, la chlorophylle-*a* (Chl-*a*) est le principal indicateur de suivi de l'eutrophisation [2-3]. Cependant, il n'y a pas de consensus sur les mécanismes régulant les relations entre les nutriments et la chlorophylle-*a* dans les masses d'eau situées dans différentes régions climatiques. Yasin et al. [4] ont estimé qu'entre 1970 et 2000, les exportations totales de nutriments des fleuves africains vers les eaux côtières ont augmenté de manière spectaculaire de 10 à 80 %, et que les formes dissoutes totales d'azote et de phosphore augmenteront au cours des périodes 2000-2050. Cette augmentation résulte de la croissance démographique associée à l'agriculture intensive, à l'urbanisation

et au nombre croissant de personnes raccordées aux systèmes d'égouts [5]. Il est donc nécessaire de surveiller l'évolution de l'eutrophisation pour préserver la qualité de l'eau douce. Bien qu'il existe de nombreuses bases de données pluriannuelles sur la qualité de l'eau pour un grand nombre de fleuves dans le monde, des études plus pertinentes sont nécessaires dans les régions d'Afrique de l'Ouest. Par exemple, en Côte d'Ivoire, les études sur l'eutrophisation ont jusqu'à présent porté sur les lagunes et les lacs de Côte d'Ivoire [6]. Cependant, ces études ne prennent pas beaucoup en compte le drainage des nutriments en amont des principaux fleuves vers l'océan Atlantique et les lagunes Ebrié, Aby et de Grand Lahou qui reçoivent respectivement les eaux des fleuves Comoé, Bia et Bandama. Les activités de pêche (poissons, crevettes...) dans ces cours d'eau représentent une source importante de revenus financiers pour les populations locales. Compte tenu de l'importance de la zone, très peu de publications ont apporté des informations nouvelles ces dernières années, alors que, depuis deux décennies, des changements drastiques liés aux pressions anthropiques se sont produits dans l'écosystème de ces fleuves [7-8]. Par conséquent, ce travail tente de combler ces lacunes en étudiant le phénomène d'eutrophisation des fleuves Comoé, Bandama et Bia.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'état d'eutrophisation des eaux continentales de la Côte d'Ivoire et leur apport en nutriments à l'Océan Atlantique. Pour atteindre cet objectif, la dynamique saisonnière et spatiale des nutriments a été étudiée en relation avec les régimes hydrologiques et les pressions anthropiques. Une base de données fournissant des informations sur les concentrations d'oxygène dissous, de nutriments et de Chl-*a* dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia a été établie. Les facteurs influençant les charges de nutriments et les sources d'apport de nutriments ont été examinés par des analyses statistiques multivariées. Les flux de N & P vers les lagunes/l'Océan Atlantique ont été estimés et les facteurs limitant l'eutrophisation ont été discutés. Ces résultats pourraient être d'une importance capitale pour les décideurs en ce qui concerne la gestion de l'eau douce des fleuves en Côte d'Ivoire.

2. Matériel et méthodes

La zone d'étude concerne les fleuves Comoé, Bandama et Bia qui irriguent le Sud-Est de la Côte d'Ivoire (Fig. 1). Cette zone couvrant trois districts (Abidjan, Comoé et Lagunes) a connu une croissance démographique rapide ~ 9,9 millions d'habitants selon le recensement de 2021. Elle est soumise à une agriculture intensive (cultures de rente et de subsistance) et à l'exploitation sauvage de l'or au cours des 20 dernières années, ce qui affecte la qualité de l'eau des fleuves.

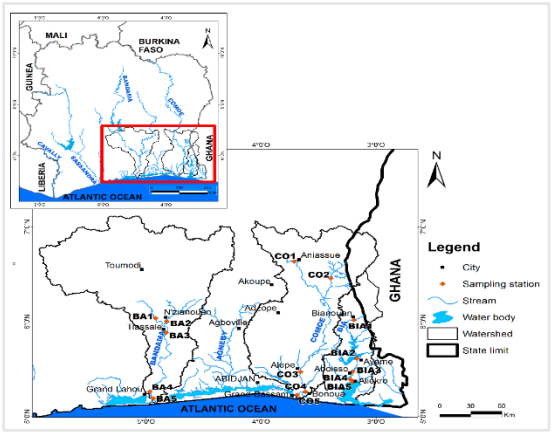


Figure 1 : Stations d'échantillonnage le long des fleuves Comoé, Bandama et Bia

Les trois bassins versants des fleuves sont soumis à quatre saisons climatiques, dont une longue saison sèche (Décembre - Mars), une longue saison des pluies (Avril - Juillet), une courte saison sèche (Août - mi-Septembre) et une courte saison des pluies (mi-Septembre - Novembre). Six campagnes d'échantillonnage dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia ont été menées entre Mars 2016 et Mars 2018, pendant les saisons sèches, des pluies et des crues. La répartition des stations sur les fleuves suit une stratégie visant à mieux comprendre le phénomène d'eutrophisation dans les différents cours d'eau. L'échantillonnage de l'eau a été réalisé selon les méthodes de référence pour l'échantillonnage en milieu continental [9]. Pour chaque échantillon, l'eau de surface (0 - 30 cm sous la surface) a été prélevée à

l'aide d'une bouteille Niskin de 2,5 L au milieu du fleuve depuis un canoë. Des mesures *in situ* des paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH, la conductivité électrique (EC), la salinité, l'oxygène dissous (DO) et les solides totaux dissous (TDS) ont été réalisées par un multiparamètre (HANNA HI 9828) dans les cours d'eau. Les échantillons d'eau prélevés sont mis dans des bouteilles en polyéthylène pour l'analyse des nutriments et en ambre pour la chlorophylle-*a*, stockés dans de la glace à 4 °C, puis transportés au laboratoire pour les analyses en moins de 72 h.

Au laboratoire, des échantillons d'eau filtrés à travers un filtre Whatman GF/F (porosité 0,45 µm) sont utilisés pour l'analyse des nutriments dissous (PO_4^{3-}, NO_3^-, NO_2^- et NH_4^+) et de la chlorophylle-*a* selon la norme AFNOR [9]. Après digestion d'échantillons d'eau non filtrés à l'aide d'une unité de digestion Kjeldahl automatique (DKL Series VELP® SCIENTIFICA), il a été déterminé le phosphore total (PT) et l'azote total Kjeldahl (NTK). L'azote total (NT) a été obtenu en additionnant les teneurs d'azote total Kjeldahl et des formes oxydées de l'azote. Un spectrophotomètre portable (HACH modèle DR/2400) a été utilisé pour l'analyse des paramètres chimiques dans les échantillons.

La qualité et la précision des résultats ont été vérifiées par des mesures en triple. Les limites de détection étaient de 0,004 mg/L pour PO_4^{3-}, 0,002 mg/L pour NH_4^+, 0,005 mg/L pour NO_3^- et 0,1 µg/L pour la Chl-*a*. Les erreurs d'analyse en termes d'écart-type des mesures en triple sur les échantillons se sont révélées être de 0,001, 0,005, 0,02 mg/L et 0,38 µg/L respectivement pour PO_4^{3-}, NH_4^+, NO_3^- et Chl-*a*.

L'état trophique des fleuves Comoé, Bandama et Bia a été évalué à l'aide du schéma de classification de la biomasse Chl-*a* [2] et de l'indice d'état trophique pour les réservoirs tropicaux/subtropicaux TS_{Itsr} [3] présentés au tableau I.

Avec $TSI_{tsr} = [TSI(\mathrm{Chl}a)_{tsr} + TSI(PT)_{tsr}]/2$ (1)

où $TSI(\mathrm{Chl}a)_{tsr} = 10\,[6 - ((-0.2512 \ln \mathrm{Chl}a + 0.842257)/\ln 2)]$ (2)

et $TSI(PT)_{tsr} = 10\,[6 - ((-0.27637 \ln PT + 1.329766)/\ln 2)]$ (3)

en utilisant les concentrations moyennes géométriques annuelles de PT et de Chl-*a* (µg/L).

Tableau I : Outils méthodologiques et plages utilisés pour l'évaluation de l'eutrophisation des fleuves

Chl-*a* [a*]	TSI_{tsr} [b]	Qualité de l'eau	Niveau d'eutrophisation	État trophique
0 - 1,6	≤ 53,1	Excellente	Faible	Oligotrophe
1,6 - 10	53,2 - 55,7	Bonne	Moyen	Mésotrophe
10 - 26	55,8 - 58,1	Modérée	Haut	Légèrement eutrophe
26 - 64				Eutrophe
64 - 160	58,2 - 59,0	Médiocre	Élevé	Très eutrophe
> 160	≥ 59,1	et dégradée		Hypereutrophe

* Moyenne arithmétique (µg/L) [a] [2] [b] [3]

La distribution spatio-temporelle de PO_4^{3-} et NO_3^- (cartes) a été réalisée par ArcGIS/ArcMap® (méthode Kriging), les graphiques à barres et linéaires, la corrélation de Pearson, l'analyse de variance et les clusters ont été générés à l'aide de Sigmaplot® 14.0.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques hydrologiques

La température de l'eau (Comoé 26,5 - 31,0 °C, Bandama 28,3 - 33,4 °C et Bia 24,9 - 30,9 °C, Fig. 2a) était significativement plus élevée pendant la saison sèche, suivie de la saison des pluies et de la saison des crues dans les trois fleuves ($p < 0,05$). Cela peut être dû à l'insolation [10] plus élevée en saison sèche. Dans le fleuve Comoé, le pH de l'eau (6,5 - 7,9) était plus élevé pendant la saison des pluies ($p < 0,05$) en raison du lessivage des terres fortement chargées en phosphate et en azote provenant de l'agriculture et des écosystèmes forestiers [11]. En revanche, le pH de l'eau a montré de faibles fluctuations au cours des trois saisons dans les fleuves Bandama (6,7 - 8,0) et Bia (6,5 - 8,4) (Fig. 2b). Une augmentation de l'activité algale (photosynthèse) alimentée par des apports plus importants de nutriments d'origines agricole et anthropique semble être la cause de l'augmentation progressive du pH pendant la période de fort débit. Des distributions similaires de la conductivité électrique (Fig. 2c) et de TDS (Fig. 2e) dans les fleuves Comoé et Bandama indiquent que les apports pluviaux ont légèrement modifié la force ionique dans ces cours d'eau. En outre, de faibles niveaux de salinité (< 500 psu, Fig. 2f) et de TDS (< 500 mg/L) favoriseraient également une augmentation de la productivité algale dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia [12]. Les trois fleuves étaient bien oxygénés pendant la saison des

crues (Fig. 2d). En revanche, de faibles niveaux d'oxygène dissous, proches de l'hypoxie, ont été observés dans la plupart des stations du fleuve Comoé pendant la saison sèche. Ceci serait le résultat d'une augmentation de la charge en nutriments et de la décomposition de la matière organique (feuilles, débris et déchets animaux), qui se produit généralement pendant les périodes de très faible débit ou dans les cours d'eau avec des taux de rinçage limités [13]. Vaquer-Sunyer et Duarte [14] ont établi un seuil de DO (≤ 1,4 mg/L) pour désigner les eaux hypoxiques, qui peuvent impacter la vie des poissons et des crustacés. Ce seuil n'a pas été atteint dans notre étude (valeur minimale > 2 mg/L). Il n'y avait pas de risque apparent de mortalité pour les espèces aquatiques dans les trois fleuves.

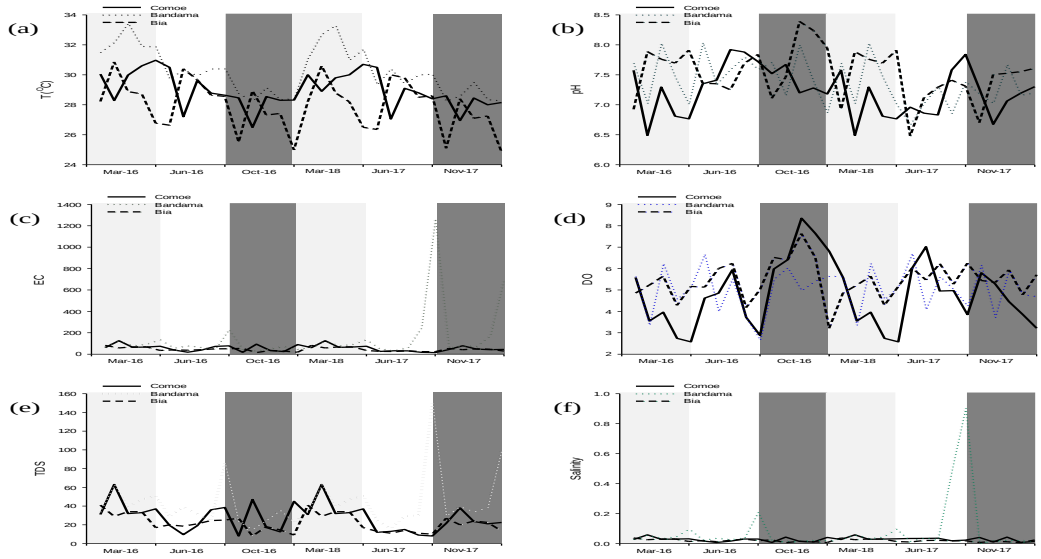


Figure 2 : Variations saisonnières (a) de la température (°C), (b) du pH, (c) de la conductivité électrique (µS/cm), (d) de l'oxygène dissous (mg/L), (e) des solides totaux dissous (mg/L) et (f) de la salinité (psu) dans les fleuves. Bandes grises : saisons sèches, blanches : saisons des pluies et noires : saisons des crues

3.2. Distributions spatio-temporelles des nutriments dans les fleuves

Les concentrations de phosphore réactif PO_4^{3-} ont montré des valeurs significativement plus élevées en saisons sèches et des crues par rapport à la saison des pluies dans les fleuves Comoé et Bia ($p < 0,05$, Fig. 3a). De faibles niveaux d'oxygène dissous proches de l'hypoxie dans la plupart des stations du fleuve Comoé en saison sèche pourraient entraîner une libération excessive de phosphore à partir des sédiments et favoriser la prolifération des algues [15]. Les faibles valeurs de PO_4^{3-} obtenues en saison des pluies reflètent le rôle régulateur des précipitations dans la charge de phosphore dans le fleuve Bia (Pearson $r = 0,39$). Quant au fleuve Bandama, les concentrations de PO_4^{3-} ont fluctué légèrement sans saisonnalité évidente. L'utilisation des terres autour du bassin versant (agriculture/pâturage et activités urbaines) n'a pas eu un grand impact sur l'apport de phosphore dans le fleuve Bandama, pendant les saisons sèches et pluvieuses. En outre, des effets de dilution et de transport dus aux forts courants des eaux de surface semblent se produire d'amont en aval et créent des pics élevés de PO_4^{3-} aux embouchures des trois fleuves [16]. Les valeurs de PO_4^{3-} dans les fleuves Comoé, Bandama et Bia coïncident avec les résultats rapportés par Mbaye et al. [17] (0,00 - 0,130 mg/L P) dans le fleuve Sénégal, et par Arimoro et al. [18] (0,05 - 0,14 mg/L P), dans le fleuve Orogodo (Nigeria) impacté par les effluents d'abattoirs. Par conséquent, les apports en PO_4^{3-} aux fleuves Comoé, Bandama et Bia sont impactés par l'activité humaine agricole et urbaine. Les concentrations des ions nitrate NO_3^- étaient plus élevées pendant la saison sèche dans les fleuves Comoé et Bia et pendant la saison des pluies dans le fleuve Bandama ($p < 0,05$, Fig. 3b). Le ruissellement des engrais azotés provenant des terres agricoles et les transformations organiques *in situ* peuvent être considérés comme des sources de nitrates en saison sèche [19]. Un effet de dilution progressif est perceptible lors des crues surtout dans le fleuve Bandama. Aussi, NO_3^- semble limiter la croissance des algues, d'où leur faible disponibilité durant cette saison des crues dans ce fleuve. Les bassins versants des fleuves Comoé, Bandama et Bia ont été soumis à une agriculture d'exportation intensive (hévéa, cacao, café, ...) au cours des deux dernières décennies, nécessitant davantage d'engrais pour augmenter la productivité. Cela a contribué à enrichir les eaux en amont en nitrates, en particulier

aux stations CO2-Manzan, BA1-Bafécao, et BIA1-Bianoua, pendant les saisons sèches et des pluies. Les concentrations en NO_3^- des trois fleuves étudiés (0,26 à 3,60 mg/L NO_3^--N) étaient plus élevées que celles de la plupart des fleuves tropicaux comme au Brésil (Guaxindiba 0,04 - 0,28 mg/L NO_3^--N [13]), en Chine (Jaune 0,03 - 0,91 mg/L NO_3^--N [20]), en RDC (Congo 0,00 - 1,24 mg/L NO_3^--N [21]), et au Sénégal (Sénégal 0,00 - 0,35 mg/L NO_3^--N [17]).

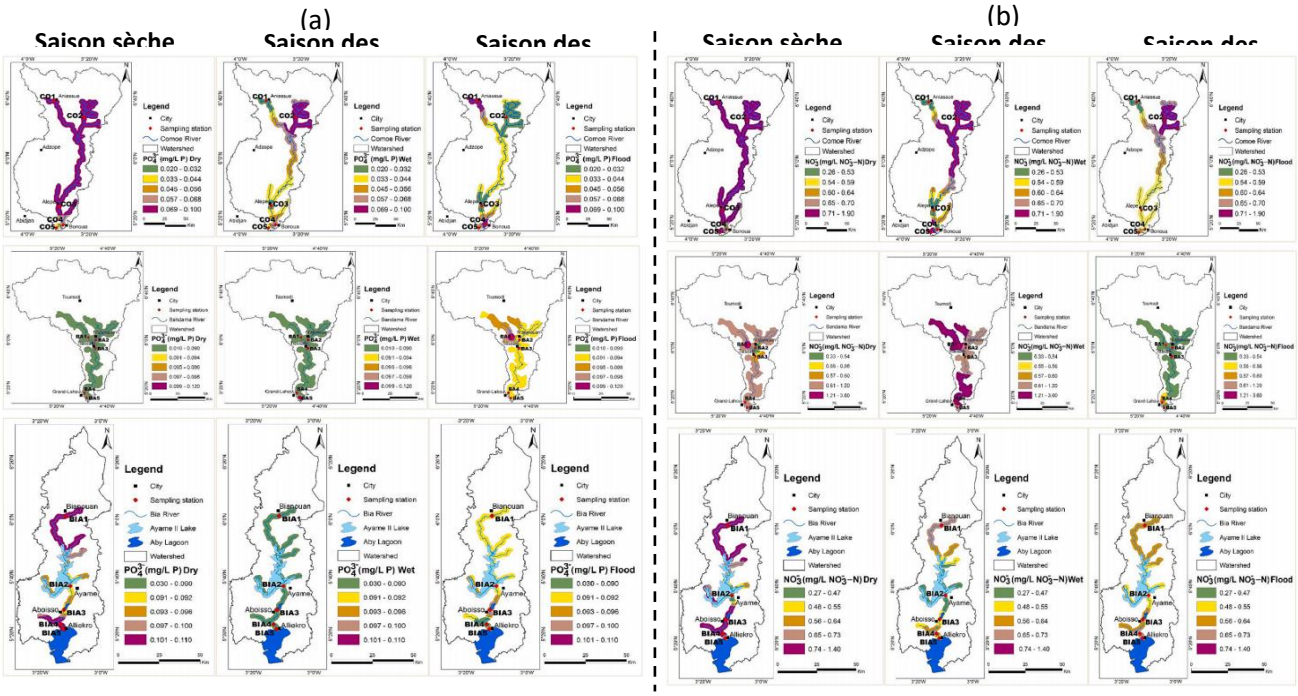


Figure 3 : Dynamiques spatio-temporelles du phosphore réactif (a) et des ions nitrate (b) dans les fleuves

NO_2^- nutriment azoté dissous le moins abondant pendant la période d'étude (0,001 à 0,025 mg/L NO_2^--N), a enregistré des concentrations plus élevées durant la saison des pluies suivi de la saison sèche ($p < 0,05$, Fig. 4a). Des teneurs élevées dans les eaux des fleuves (> 0,01 mg/L NO_2^--N seuil de toxicité pour la vie aquatique [22]), notamment pendant les saisons sèches et pluvieuses traduisent des fleuves pollués par des ions nitrites. De nombreux rejets d'effluents, y compris les eaux usées, sont riches en ammoniac, ce qui peut entraîner une augmentation des concentrations de nitrites dans l'eau des fleuves. Les concentrations en NH_4^+ ont présenté une augmentation significative ($p < 0,05$), pendant la saison des pluies dans le fleuve Comoé 0,19 ± 0,24 mg/L NH_3-N en moyenne, et pendant la saison sèche dans le fleuve Bia 0,09 ± 0,04 mg/L NH_3-N en moyenne (Fig. 4b). En revanche, la saison des crues a enregistré les concentrations de NH_4^+ les plus faibles dans tous les fleuves. Cela peut être attribué à l'effet de dilution généré par l'augmentation du volume d'eau des cours d'eau, suite aux précipitations. Ce phénomène a également été observé par Schenone et al. [23] dans la partie inférieure du fleuve Salado qui se jette dans la baie de Samborombón.

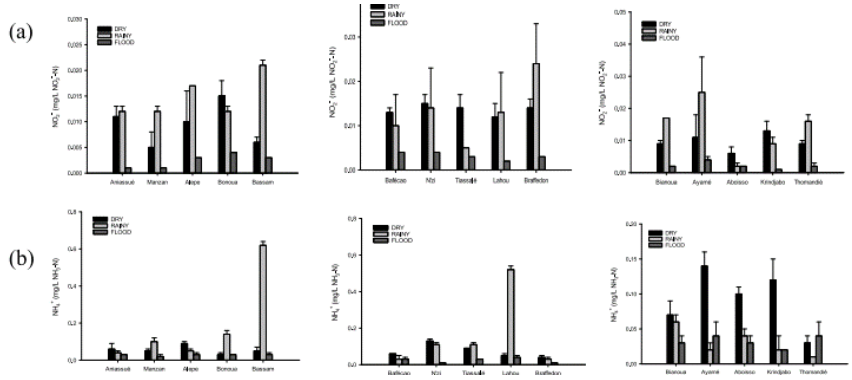


Figure 4 : Variations saisonnières des (a) ions nitrites et (b) des ions ammonium dans les fleuves

3.3. Dynamique de la chlorophylle-*a*

Les plages des teneurs de chlorophylle-*a* (Chl-*a*) étaient de 6,2 - 164,2 µg/L pour le fleuve Comoé, de 9,5 - 96,4 µg/L pour le fleuve Bandama et de 9,2 - 92,6 µg/L pour le fleuve Bia (Fig. 5a). En général, les embouchures des trois fleuves ont présenté des concentrations élevées de chlorophylle-*a* au cours des trois saisons hydrologiques. Les profils hydrologiques et les activités le long des bassins versants des fleuves en amont en font des sources importantes de nutriments pour les habitats en aval [4]. Chl-*a* était positivement corrélée avec PO_4^{3-} dans les fleuves Bandama (r = 0,30) et Bia (r = 0,43), puis avec NO_3^- dans le fleuve Comoé (r = 0,37). De plus, Chl-*a* était négativement corrélée avec le débit du fleuve Bandama (r = - 0,24), et DO (r = - 0,18) dans le fleuve Bia. Ces corrélations significatives de Pearson suggèrent que l'abondance de la chlorophylle-*a* dans les trois fleuves a augmenté avec l'apport de PO_4^{3-} dans les fleuves Bandama et Bia. De même, les apports de NO_3^- ont augmenté avec les concentrations de chlorophylle-*a* dans le fleuve Comoé, principalement pendant la saison des pluies. Ces résultats pourraient indiquer une limitation de la production primaire par l'azote dans le fleuve Comoé, et par le phosphore dans les fleuves Bandama et Bia, respectivement, pendant la saison des pluies. Globalement, les distributions cartographiques (PO_4^{3-} et NO_3^-), la présence d'associations entre l'abondance de la chlorophylle-*a* et les paramètres environnementaux mesurés montrent que la dynamique de la chlorophylle-*a* dans les fleuves pourrait être dictée par la disponibilité des ions nitrate et du phosphore réactif, provenant de sources ponctuelles (rejets urbains) et diffuses (agricoles), ainsi que par le débit des fleuves [1]. Les teneurs en Chl-*a* de cette étude, étaient beaucoup plus élevées que celles d'autres zones tropicales (Guaxindiba, Brésil 7,63 - 8,21 µg/L [13] ; Mara, Kenya 6,10 - 37,5 µg/L [24] ; Congo, RDC 0,01 - 7,68 µg/L [21]) signe d'une forte prolifération des algues dans les fleuves de Côte d'Ivoire.

3.4. Évaluation de l'eutrophisation des fleuves

L'évaluation de l'eutrophisation des eaux fluviales en Côte d'Ivoire est devenue indispensable compte tenu des enjeux d'utilisation, de gestion et de potabilisation de l'eau. Le schéma de classification de la biomasse Chl-*a* [2] indique le plus souvent des états eutrophe et hypereutrophe des eaux des fleuves Comoé, Bandama et Bia au cours des trois saisons de 2016 à 2018 (Fig. 5a). En outre, l'indice TSI_{tsr} [3] plus adapté pour évaluer l'état trophique des systèmes tropicaux/subtropicaux (fortes précipitations et températures élevées) a montré que tout au long de la période d'échantillonnage, les eaux des fleuves étaient majoritairement hypereutrophes (Fig. 5c). Cela peut indiquer des apports anthropiques, principalement par le biais du ruissellement agricole et des eaux usées domestiques, comme l'ont montré Aguiar et al. [13]. L'état trophique des fleuves Comoé, Bandama et Bia selon l'indice TSI_{tsr} est donc en accord avec la classification de la Chl-*a*. Il s'avère être un outil utile pour le suivi de l'eutrophisation des fleuves tropicaux. Mieux, des concentrations moyennes dramatiquement élevées du phosphore total dans les trois fleuves (0,11 - 0,95 mg/L P > 0,10 mg/L P) et d'azote total (Comoé 1,46 - 1,99 mg/L N > 1,2 mg/L N, Bandama et Bia 1,60 - 2,33 mg/L N saisons sèches et des pluies > 1,2 mg/L N) se situant dans la plage des fleuves hypereutrophes, selon le système de classification trophique de Nürnberg [25], étayent les résultats de l'indice TSI_{tsr}. Par ailleurs, les rapports de masse N:P de 2016 suggèrent que l'azote est le principal facteur limitant la production primaire pendant les périodes d'étiages (Mars) et des crues (Octobre-Novembre) *i.e*, N:P ~ 5,3 < 10 [26], tandis que le phosphore est le facteur limitant l'eutrophisation en Juin, au début des crues (Fig. 5b). Les fortes crues des fleuves semblent favoriser l'enrichissement des eaux en phosphore réactif au détriment des ions nitrate.

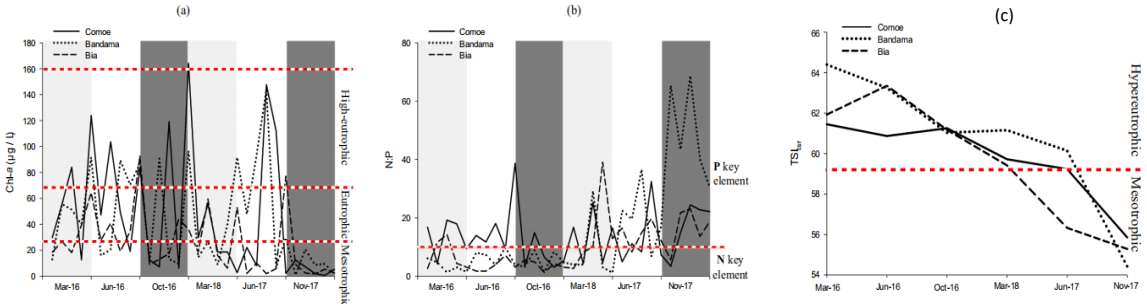


Figure 5 : Variations saisonnières de l'état trophique (a), de N:P (b) et TSI_{tsr} (c) dans les fleuves. La ligne en pointillée rouge délimite les plages d'état trophique. Bandes grises : saisons sèches, blanches : saisons des pluies et noires : saisons des crues

En revanche, le phosphore est devenu le nutriment le moins disponible dans l'environnement aquatique l'année suivante, en particulier pendant la période de montée des eaux (juin-17 à novembre-17, Fig. 5b). Les eaux des fleuves ont été soumises à des apports compétitifs d'azote et de phosphore au cours des saisons hydrologiques. Cette situation est tout à fait raisonnable si l'on considère qu'autour des bassins versants des fleuves se trouvent des zones urbaines et davantage de terres cultivées qui rejettent de l'azote et du phosphore dans les eaux, ce qui entraîne l'eutrophisation de ces écosystèmes naturels [27].

3.5. Sources des apports en nutriments

L'analyse hiérarchique (Fig. 6) a permis d'identifier trois groupes statistiquement significatifs par saison.

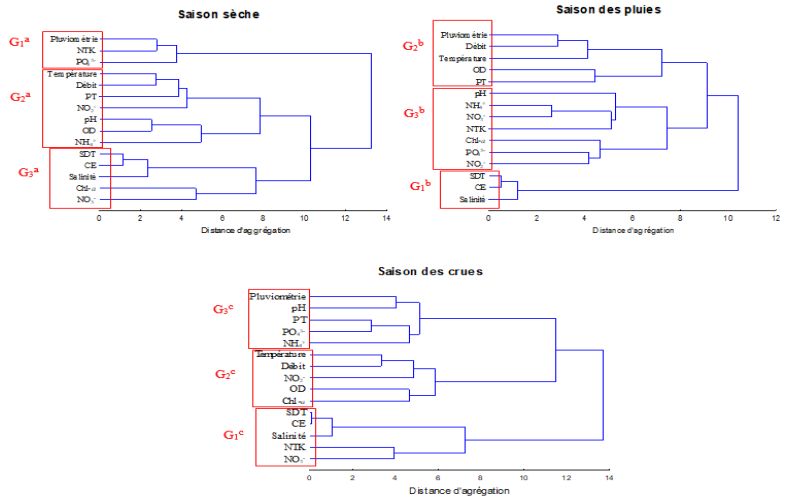


Figure 6 : Clusters des variables étudiées dans les fleuves ([a]Saison sèche, [b]Saison des pluies et [c]Saison des crues)

Les concentrations de nutriments dans les groupes G_3^a, G_3^b et G_1^c étaient principalement attribuables à des sources externes. Ces sources étaient principalement d'origine agricole comme les apports d'engrais et dans une moindre mesure les apports urbains. Cela pourrait s'expliquer par la proximité fréquente de plantations le long des bassins versants des fleuves. Ainsi, la disponibilité des ions nitrate dans l'eau des trois fleuves a eu un impact sur la prolifération des algues [20]. Les concentrations en nutriments des groupes G_2^a, G_1^b et G_2^c étaient principalement attribuables aux sources internes. La température de l'eau et le débit des fleuves influaient fortement sur la décomposition organique aquatique et les teneurs en nitrite NO_2^-. Les facteurs tels que l'adsorption/désorption des particules de phosphore et la libération des nutriments des sédiments doivent être pris en considération. En outre, la teneur élevée en phosphore organique (~ 93,7% du PT) dans les eaux, pouvait se déposer au fond des fleuves et former un important réservoir de phosphore dans les sédiments [28]. Les concentrations en nutriments des groupes G_1^a, G_2^b et G_3^c étaient principalement attribuables aux sources externes. Les précipitations ont favorisé le lessivage des sols enrichis en engrais (azotés et phosphatés) le long des bassins versants des fleuves, le ruissellement agricole et l'érosion naturelle [29]. En outre, elles influaient fortement sur les apports de phosphore (PT, PO_4^{3-}) au milieu aquatique, suggérant que la croissance des algues était principalement contrôlée par ce nutriment en période pluvieuse.

3.6. Flux d'azote et de phosphore

Les flux de nutriments échangés par les trois fleuves de Mars 2016 à Mars 2018, variaient de 5,80 à 454 $g.s^{-1}$ pour NO_3^-, de 0,76 à 74,4 $g.s^{-1}$ pour PO_4^{3-} et de 0,05 à 2,95 $g.s^{-1}$ pour NO_2^- (Tableau II). Les apports en nutriments aux milieux aquatiques liés aux activités humaines augmentent significativement avec la montée des eaux ($p < 0,05$). Les flux de phosphore et d'azote étaient liés à la fluctuation du ruissellement le long des bassins versants [30]. Les flux de nitrites étaient équivalents au cours des saisons hydrologiques des fleuves Bandama et Bia ($p > 0,05$). Il apparaît que ni la période d'étiage, ni même les apports pluviométriques n'ont eu d'impact significatif sur la dynamique des ions nitrites dans ces deux fleuves. Cependant, les faibles niveaux d'ions nitrite pendant les saisons de crue suggèrent une nitrification plus importante avec la montée des eaux, car les conditions aérobies (DO > 4 mg/L) étaient

réunies [31]. Une partie des ions nitrite a été convertie en ions ammonium et nitrate et a contribué à augmenter le processus photosynthétique dans les fleuves Bandama et Bia.

Tableau II : Flux de nitrate (NO_3^-), du phosphore réactif (PO_4^{3-}) et de nitrite (NO_2^-) dans les fleuves

		Saison sèche			**Saison des pluies**			**Saison des crues**		
	Stations	NO_3^- ($g.s^{-1}$)	PO_4^{3-} ($g.s^{-1}$)	NO_2^- ($g.s^{-1}$)	NO_3^- ($g.s^{-1}$)	PO_4^{3-} ($g.s^{-1}$)	NO_2^- ($g.s^{-1}$)	NO_3^- ($g.s^{-1}$)	PO_4^{3-} ($g.s^{-1}$)	NO_2^- ($g.s^{-1}$)
Comoé	CO1	$13,3^{a'*}$	$0,76^{a}$	$0,10^{a''}$	$32,1^{a'}$	$1,44^{a}$	$0,83^{b''}$	$288^{b'}$	$57,5^{b}$	$0,80^{b''}$
	CO2	$9,03^{a'}$	$0,81^{a}$	$0,05^{a''}$	$59,8^{a'}$	$5,05^{a}$	$0,83^{b''}$	$454^{b'}$	$46,5^{b}$	$0,80^{b''}$
	CO3	$10,9^{a'}$	$0,98^{a}$	$0,10^{a''}$	$27,1^{a'}$	$1,98^{a}$	$1,14^{b''}$	$328^{b'}$	$49,2^{b}$	$1,60^{b''}$
Bandama	BA1	$101^{a'}$	$1,97^{a}$	0,90	350	$6,51^{a}$	1,94	$306^{b'}$	$74,4^{b}$	2,69
	BA2	$24,1^{a'}$	$0,91^{a}$	1,06	152	$2,70^{a}$	2,70	$358^{b'}$	$65,7^{b}$	2,93
	BA3	$39,8^{a'}$	$3,05^{a}$	0,99	96,8	$5,33^{a}$	0,88	$327^{b'}$	$66,3^{b}$	1,96
Bia	BIA1	14,9	$1,83^{a}$	0,15	87,7	$10,7^{b}$	2,06	82,5	$12,3^{c}$	0,23
	BIA2	5,80	$1,55^{a}$	0,17	32,4	$4,99^{b}$	2,95	64,0	$12,6^{c}$	0,54
	BIA3	23,2	$1,54^{a}$	0,09	60,5	$3,42^{b}$	0,24	79,1	$13,7^{c}$	0,23

* Des lettres différentes indiquent une différence statistiquement significative ($p < 0,05$)

Les flux de nutriments échangés dans le fleuve Bia sont liés à son régime hydrologique particulier avec deux pics de crues équivalents (Juillet et Octobre) et à ses deux barrages (Ayamé 1 et 2). Les apports en nutriments ont été influencés par l'application d'engrais phosphatés et/ou azotés agricoles et les apports urbains [32]. Dans la plupart des cas, les flux de phosphore et d'azote étaient liés à des bassins versants lessivés et constituaient des sources importantes de nutriments pour l'Océan Atlantique.

4. Conclusion

Le suivi de l'état d'eutrophisation des eaux fluviales en Côte d'Ivoire représente un défi majeur pour les dirigeants car ces cours d'eau sont vitaux pour la subsistance des populations. Cette étude a permis d'évaluer l'eutrophisation des eaux des fleuves Comoé, Bandama et Bia impactés par les activités humaines (agricoles et urbaines). Il en ressort que les contaminations en nutriments (N&P) des fleuves sont essentiellement liées aux apports internes de sédiments pendant la saison sèche, et aux apports pluviométriques pendant les périodes de montée des eaux, notamment pendant les saisons des pluies et des crues. De plus, la dynamique de la chlorophylle-*a* a montré des niveaux plus élevés aux embouchures des trois fleuves pendant les trois saisons ainsi qu'en amont pendant la saison des pluies. Les concentrations élevées de la chlorophylle-*a* dans les fleuves résultent principalement d'apports anthropiques tels que le ruissellement agricole et urbain, entraînant une détérioration progressive de la qualité des eaux. Les trois fleuves semblent agir comme des sources de transport de nutriments, provoquant l'eutrophisation en aval, car les embouchures sont plus touchées par l'activité algale (hypereutrophes), au cours des saisons hydrologiques. Les faibles niveaux d'oxygène, parfois proches de l'hypoxie, les températures élevées et le caractère légèrement acide des eaux pendant la saison sèche étaient une conséquence du processus de minéralisation de la matière organique dans les cours d'eau et ont entraîné la libération de phosphore et d'azote à partir des sédiments. Les fleuves Comoé, Bandama et Bia ont été fortement impactés par l'activité humaine le long de leurs bassins versants, étant donné que les teneurs en nutriments (N&P) de ces fleuves sont parmi les plus élevées dans les zones tropicales du monde. En fin de compte, la qualité médiocre de l'eau des fleuves combinée à l'utilisation habituelle de ces eaux par les populations rurales indigènes, sans traitement préalable, pourrait constituer un risque réel pour la santé.

5. Bibliographie

[1] Hao, Q., Chai, F., Xiu, P., Bai, Y., Chen, J., Liu, C., Le, F., Zhou, F. Estuar. Coast. Shelf Sci. (2019) 220, 220-231.
[2] EEA, (European Environment Agency), 2001. Eutrophication in Europe's coastal waters (No. 7). Copenhagen.
[3] Cunha, D.G.F., Calijuri, M. do C., Lamparelli, M.C. Ecol. Eng. (2013a) 60, 126–134.
[4] Yasin, J.A., Kroeze, C., Mayorga, E. Glob. Biogeochem. Cycles (2010) 24.
[5] Cruz, M.A.S., Gonçalves, A. de A., de Aragão, R., de Amorim, J.R.A., da Mota, P.V.M., Srinivasan, V.S., Garcia, C.A.B., de Figueiredo, E.E. Environ. Earth Sci. (2019) 78, 68.
[6] Adon, M.P., Niamien-Ebrottie, J.E., Ouattara, A., Gourene, G. Larhyss J. (2019) 39, 183-200.
[7] Soro, M.P., Yao, K.M., Ouattara, A.A., Diaco, T. Wetlands. (2020) 40(5), 939-956.
[8] Soro, M. P., N'goran, K. M., Ouattara, A. A., Yao, K. M., Diaco, T. Mar. Pollut. Bull. (2023) 186, 114391.

[9] Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. L'analyse de l'eau. 9ème édition edn, Dunod. 2009, Paris, 1579 p.
[10] Ota, M., Takenaka, M., Sato, Y., Jr., R.L.S., Inomata, H. Biotechnol. Rep. (2015) 7, 24–29.
[11] Osaka, K., Kugo, T., Komaki, N., Nakamura, T., Nishida, K., Nagafuchi, O. J. Geophys. Res. Biogeosci. (2016) 121, 2030–2048.
[12] Sorensen, D.L., McCarthy, M.M., Middlebrooks, E.J., Porcella, D.B., 1977. Suspended and dissolved solids effects on freshwater biota: A review. U.S. Environmental Protection Agency, Report 600/3-77-042, Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR: 64 p.
[13] Aguiar, V.M. de C., Neto, J.A.B., Rangel, C.M. Mar. Pollut. Bull. (2011) 62, 1915–1919.
[14] Vaquer-Sunyer, R., Duarte, C.M. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. (2008) 105, 15452–15457.
[15] Cao, X., Liu, X., Zhu, J., Wang, L., Liu, S., Yang, G.. Mar. Pollut. Bull. (2017) 114, 277–284.
[16] Amano, Y., Sakai, Y., Sekiya, T., Takeya, K., Taki, K., Machida, M. J. Environ. Sci. (2010) 22, 1666–1673.
[17] Mbaye, M.L., Gaye, A.T., Spitzy, A., Dähnke, K., Afouda, A., Gaye, B., Limnologica (2016) 57, 1–13.
[18] Arimoro, F.O., Ikomi, R.B., Iwegbue, C.M.A. Ecol. Indic. (2007) 7, 541–552.
[19] Han, J.Y., Kim, D.-H., Oh, S., Moon, H.S. Sci. Total Environ. (2020) 703, 134741.
[20] Wang, Y., Liu, D., Lee, K., Dong, Z., Di, B., Wang, Yueqi, Zhang, J. Estuar. Coast. Shelf Sci. (2017) 198, 92–105.
[21] Descy, J.-P., Darchambeau, F., Lambert, T., Stoyneva-Gaertner, M.P., Bouillon, S., Borges, A.V. Freshw. Biol. (2017) 62, 87–101.
[22] Corriveau, J. Étude des concentrations toxiques de nitrite dans les cours d'eau d'un bassin versant agricole. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique. 2009.
[23] Schenone, N., Volpedo, A., Fernández Cirelli, A. Limnetica (2008) 27, 143–150.
[24] Masese, F.O., Salcedo-Borda, J.S., Gettel, G.M., Irvine, K., McClain, M.E. Biogeochem. (2017) 132, 1-22.
[25] Nürnberg, G.K. Lake Reserv. Manag. (1996) 12, 432–447.
[26] Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A. The influence of organisms on the composition of sea-water. In: Hill, M.N. (Ed.), The Sea, vol. 2. Wiley, 1963, New York, pp. 26–77.
[27] Fachrul, M.F., Rinanti, A., Hendrawan, D.I., Salsabil, M. A., Alreekabi, N.K. Earth and Environ. Sci. (2021) 754(1), p. 012028. IOP
[28] Boukemara, L., Boukhalfa, C., Azzouz, S., Reinert, L., Duclaux, L., Amrane, A., Szymczyk, A. Int. J. Sediment Res. (2017) 32, 481–486.
[29] Lopes, O.F., Rocha, F.A., de Sousa, L.F., da Silva, D.M.L., Amorim, A.F., Gomes, R.L., da Silva Junior, A.L.S., de Jesus, R.M. Environ. Monit. Assess. (2019) 191, 77.
[30] Wu, G., Cao, W., Huang, Z., Kao, C.-M., Chang, C.-T., Chiang, P.-C., Wang, F. Mar. Pollut. Bull. (2017) 124, 871–877.
[31] Cao, W., Huang, Z., Zhai, W., Li, Y., Hong, H. Estuar. Coast. Shelf Sci. (2015) 163, 37–43.
[32] Yalçın, B., Artüz, M.L., Pavlidou, A., Çubuk, S., Dassenakis, M. Sci. Total Environ. (2017) 601, 405–424.

Étude cinétique de la dégradation du dodécylsulfate de sodium par photocatalyse hétérogène solaire à base d'oxyde de tungstène

MELEDJE Djedjess Essoh Jules-César[1,*], ELLO Aimé Serge[2], TROKOUREY Albert[2]

[1] *Laboratoire des Sciences Physiques, Fondamentales et appliquées, École Normale Supérieure (Abidjan), 08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire.*
[2] *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.*
[*] *Auteur correspondant, email :* esso_jules@yahoo.fr

Résumé : Le Dodécylsulfate de sodium ou SDS est un composé chimique largement utilisé en cosmétique [1]. C'est un tensioactif anionique au pouvoir détergent et moussant très puissant [2]. Une eau résiduaire chargée en ce micropolluant toxique et bio-récalcitrant peut menacer la vie des organismes biotiques aquatiques [3]. Ce travail vise à étudier la cinétique de dégradation du dodécylsulfate de sodium en présence d'oxyde de tungstène sous rayonnement solaire. Les expériences basées sur la photocatalyse hétérogène ont été réalisées pour étudier l'effet de la masse initiale de catalyseur [4]. Les résultats ont montré qu'une faible quantité d'oxyde de tungstène suffit pour éliminer plus de 80% de dodécylsulfate de sodium en 120 min. L'étude cinétique détaillée de la dégradation du dodécylsulfate de sodium a montré que la réaction suit un modèle cinétique de premier ordre par rapport au tensioactif anionique, avec des constantes cinétiques k = 0,042 mg.L.min^{-1} et K = 0,060 L/mg. Nous envisageons associer le peroxyde d'hydrogène à ce système et l'appliquer au milieu naturel en vue d'améliorer le fonctionnement du système oxyde de tungstène/UV solaire et permettre ainsi d'éliminer la quasi-totalité des tensioactifs anioniques dans les eaux résiduaires.
Mots Clés : Dodécylsulfate de sodium, Photocatalyse hétérogène, Oxyde de tungstène, Rayonnement solaire.

Kinetic study of the degradation of sodium dodecyl sulphate by solar heterogeneous photocatalysis based on tungsten oxide

Abstract: Sodium Dodecyl Sulphate or SDS is a chemical compound widely used in cosmetics [1]. It is an anionic surfactant with very powerful detergent and foaming power [2]. Wastewater loaded with this toxic and bio-recalcitrant micropollutant can threaten the life of aquatic biotic organisms [3]. This work aims to study the degradation kinetics of sodium dodecyl sulfate in the presence of tungsten oxide under solar irradiation. Experiments based on heterogeneous photocatalysis were carried out to study the effect of the initial catalyst mass [4]. The results showed that a small amount of tungsten oxide is enough to remove more than 80% of sodium dodecyl sulphate in 120 min. The detailed kinetic study of the degradation of sodium dodecyl sulfate showed that the reaction follows a first-order kinetic model with respect to the anionic surfactant, with kinetic constants k = 0.042 mg.L.min^{-1} and K = 0.060 L/ mg. We plan to combine this system with hydrogen peroxide and apply it to the natural environment with a view to improving the operation of the tungsten oxide/solar UV system and thus making it possible to eliminate almost all the anionic surfactants in residual waters.
Keywords*:* Sodium dodecyl sulphate, Heterogeneous photocatalysis, Tungsten oxide, Solar radiation.

1- Introduction

Le dodécylsulfate de sodium ou SDS (*Sodium Dodecyl Sulfate*, en anglais), de formule brute $C_{12}H_{25}SO_4Na$, est un composé chimique largement utilisé en cosmétique [1,2]. C'est un tensioactif anionique sulfaté au pouvoir détergent et moussant très puissant [3]. Une eaux résiduaire chargée en ce micropolluant toxique et bio-récalcitrant peut menacer la vie des organismes biotiques aquatiques dans le milieu naturel [4,5]. Le SDS est un bon indicateur de la pollution et nécessite un traitement spécifique.

De nombreux procédés d'oxydations avancées (POA) ont été développés pour décontaminer des effluents liquides. La photocatalyse est un POA qui peut être exploité aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène pour l'oxydation des polluants tout en diminuant leur toxicité globale de l'effluent. La photocatalyse solaire utilise la lumière solaire, c'est-à-dire le photon issu du rayonnement, pour la minéralisation totale de la plupart des polluants organiques, aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène [6,7]. Ce procédé de traitement emploie une source d'énergie inépuisable et économique pour conduire à des réactions photochimiques. Il est prometteur, mais présente encore certains inconvénients tels que la mise en forme du catalyseur ou la recombinaison importante des charges photogénérées. Des travaux antérieurs [8,9] ont montré la dégradation de tensioactifs anioniques par la photocatalyse hétérogène des semi-conducteurs en utilisant la lumière naturelle ou artificielle.

L'oxyde de tungstène (WO_3) est utilisé comme agent anticorrosif, photochrome et électro-chrome, mais aussi considéré comme un matériau photocatalyseur efficace dans le traitement de nombreux polluants [10,11]. Il est non toxique, facile à fabriquer et possède de nombreuses propriétés comme la stabilité chimique pendant le processus. Son énergie de bande interdite est de 2,6 eV, soit une radiation excitante de longueur d'onde égale à 459,26 nm. Sa bande directe correspond à une énergie de 3,2 eV, soit une radiation excitante de longueur d'onde égale à 387,5 nm correspondant aux radiations UV [10,11]. L'oxyde de tungstène a de bonnes propriétés d'absorption de la lumière visible [12].

La présente étude décrit l'application de la photocatalyse hétérogène à base d'oxyde de tungstène sous rayonnement solaire dans la dégradation du dodécylsulfate de sodium. Le suivi de la photodégradation du dodécylsulfate de sodium permet d'évaluer systématiquement les taux d'abattement en fonction de quelques paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale catalyseur et celle du polluant étudié. Les cinétiques de photodégradation du dodécylsulfate de sodium sont ensuite examinées en déterminant l'ordre de la réaction et les constantes cinétiques par rapport au modèle classique de Langmuir-Hinshelwood.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matériel

Les substances chimiques et appareils qui ont été utilisées pour ce travail sont : poudre d'oxyde de tungstène (WO_3), dodécylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, w 98 %), dichlorométhane (CH_2Cl_2, w ≥ 99 %), bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7.10H_2O$, w 99 %), hydroxyde de sodium liquide (NaOH, w ≥ 98 %), acide sulfurique (H_2SO_4 , w 95 - 98%), pH-mètre portable *HANNA*, spectrophotomètre UV/Visible de type DR/3900.

2.2. Préparation de l'oxyde de tungstène

Dans ce travail, nous avons utilisé des nanoparticules d'oxyde de tungstène (WO_3) préparées à partir de la poudre de tungstène et caractérisées par Eroi et al. [13], selon la méthode suivant : dispersion de poudre de tungstène métallique (1,0 g) dans l'eau déminéralisée acidifiée avec l'acide acétique glacial, suivi de l'ajout de H_2O_2 ; le mélange est maintenu dans un bain de glace avant de le placer dans le réacteur et chauffé à 85°C. Le précipité obtenu est centrifugé pour récupérer l'oxyde de tungstène hydraté WO_3-H_2O, ensuite séché à 60°C, puis recuit à 600°C pour obtenir WO_3.

2.3. Méthode d'analyse

La photodégradation du dodécylsulfate de sodium a été réalisée comme suit : un volume de 250 mL d'une solution neutre de SDS à la concentration initiale $C_{SDS,0}$ = 15 mg/L est utilisé ; une masse pesée de WO_3 est ajoutée à la solution de SDS pour atteindre des rapports de masses fixés r = C_{WO3}/C_{SDS}. L'expérience est réalisée dans un réacteur en verre transparent, afin de faciliter l'absorption des rayonnements solaires par la solution. Le mélange contenu dans le réacteur est agité pendant 120 min en continu par un agitateur magnétique et soumis à la lumière du soleil à température ambiante variant entre 32 à 34°C. Après chaque intervalle de temps, des prélèvements de 5 mL du mélange sont effectués pour être analysés.

La concentration résiduelle de dodécylsulfate de sodium dans chaque échantillon a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis type DR/3900 en utilisant l'analyse des substances actives au bleu de méthylène (MBAS) selon la méthode AFNOR T 73-260. La longueur d'onde maximale d'adsorption est 635 nm. Le taux d'abattement du SDS est calculé comme suit :

$$\text{Taux d'abattement du SDS (\%)} = \frac{C_0 - C_{SDS}}{C_{SDS,0}} x100$$

Où C_0 et C_{SDS} représente respectivement les concentrations massiques du dodécylsulfate de sodium à l'instant initial et l'instant t, respectivement.

3. Résultats et Discussion

3.1. Photolyse et photocatalyse

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la cinétique de dégradation du dodécylsulfate de sodium (15 $mg.L^{-1}$) par photolyse solaire et par photocatalyse solaire avec WO_3 (figure 1). Sous rayonnement solaire pendant 120 min et en absence de WO_3, on a observé une faible diminution de 6% de la quantité initiale de SDS. Ce faible taux d'abattement dû à la photolyse serait le résultat d'une faible adsorption des rayonnements solaires. Par contre, sous rayonnement solaire et en présence de WO_3 (15 mg), on a observé une diminution d'environ 48% de SDS. Ce taux d'abattement dû à la photocatalyse résulterait d'une bonne adsorption de la lumière visible [12]. Ceci confirme que les particules de WO_3 sont à l'origine de l'activation de la réaction photocatalytique [14,15].

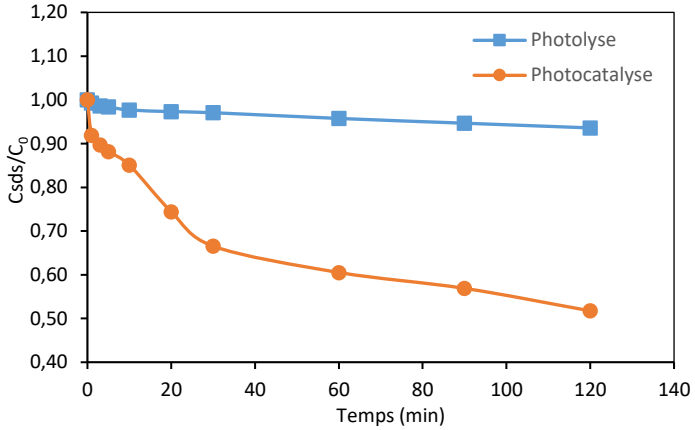


Figure 1 : Cinétique de dégradation du dodécylsulfate de sodium par photolyse et par photocatalyse solaire.

3.2. Effet de la masse d'oxyde de tungstène

L'effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation du dodécylsulfate de sodium est étudié. Pour une solution aqueuse contenant SDS 15 mg.L^{-1} (C_{SDS}), la masse initiale de WO_3 (C_{WO3}) apportée varie de 3 à 300 mg, correspondant ainsi à des rapports de masses C_{WO3}/C_{SDS} égaux à r. Les résultats obtenus sont visibles sur la figure 2. Dans la série d'expériences pour laquelle la masse de WO_3 apportée est supérieur ou égale à celle de SDS ($r \geq 1$), des taux d'abattement de SDS de moins de 40% ont été relevés après 120 min de traitement. Dans les conditions contraires ($r < 1$), on a observé une élimination de plus de 50% de SDS. La figure 2 montre que le taux d'élimination élevé (87%) du dodécylsulfate de sodium est observé lorsque la masse de WO_3 est de 3 mg, soit r = 0,2. Ce résultat indique qu'une faible quantité d'oxyde de tungstène apportée provoque une photodégradation significative du dodécylsulfate de sodium, permettant ainsi de confirmer que la capacité d'absorption de la photocatalyse augmente en présente d'une petite quantité de catalyseur [14].

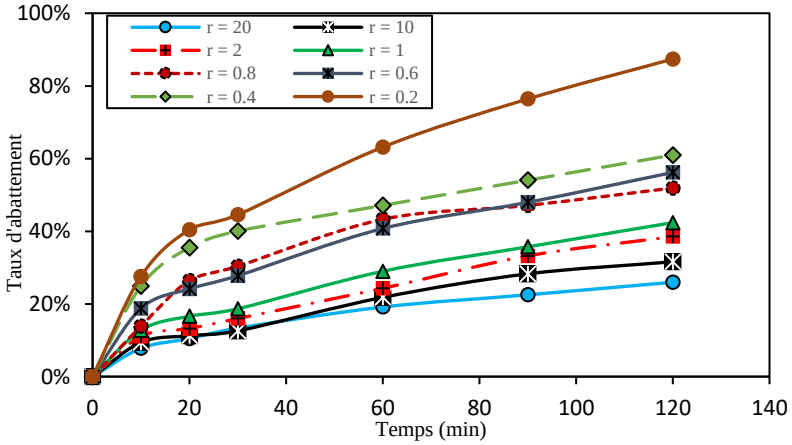


Figure 2 : Effet de la masse de WO_3 sur la photodégradation solaire du SDS 15 mg.L^{-1}.

3.3. Détermination expérimentale de l'ordre de réaction

La photodégradation du dodécylsulfate de sodium solaire suit le schéma réactionnel :

étape 1 : $WO_3 + h\nu \rightarrow WO_3(e^- + h^+)$

$H_2O_{(ad)} + (h^+) \rightarrow H^+ + OH^-_{ad}$

$WO_3\,(h^+) + OH^-_{ad} \rightarrow WO_3 + OH^*_{ad}$

étape 2 : SDS + OH^*_{ad} → Pox

Réaction bilan : SDS + $WO_3(h^+) + H_2O_{(ad)} \rightarrow Pox + H^+ + WO_3$ (1)

où Pox correspond aux produits d'oxydation du sodium dodécylsulfate.

La vitesse de ce processus réactionnel a pour expression : $v = -\frac{dC_{SDS}}{dt} = k.C_{SDS}^{p}.C_{WO3}^{q}$

Où C_{WO3} est la concentration massique de l'oxyde de tungstène, C_{SDS} la concentration en solution du dodécylsulfate de sodium et $p+q = n$ est l'ordre global de la réaction.

Le catalyseur WO_3 étant sous forme solide, sa concentration reste donc inchangée au cours du temps. Ainsi SDS est le seul réactif à avoir un effet sur la vitesse de la réaction. D'où la vitesse de la photodégradation étudiée est exprimée par la relation :

$$v = -\frac{dC_{SDS}}{dt} = k_{app}\, C_{SDS}^{p}$$

$k_{app} = k.C_{WO3}^{q} \approx k.C_{0,WO3}^{q}$ représente la constante de vitesse apparente et l'ordre p par rapport au SDS devient celui de la réaction de photodégradation étudiée. L'intégration de la relation précédente permettra de déterminer de la valeur de p :

$$\frac{1}{C_{SDS}^{p-1}} = \frac{1}{C_{SDS,0}^{p-1}} + (p-1).k.t$$

La Figure 3 représente la cinétique de photodégradation du dodécylsulfate de sodium (15 mg.L^{-1}) en fonction du temps pour différents rapports de masses.

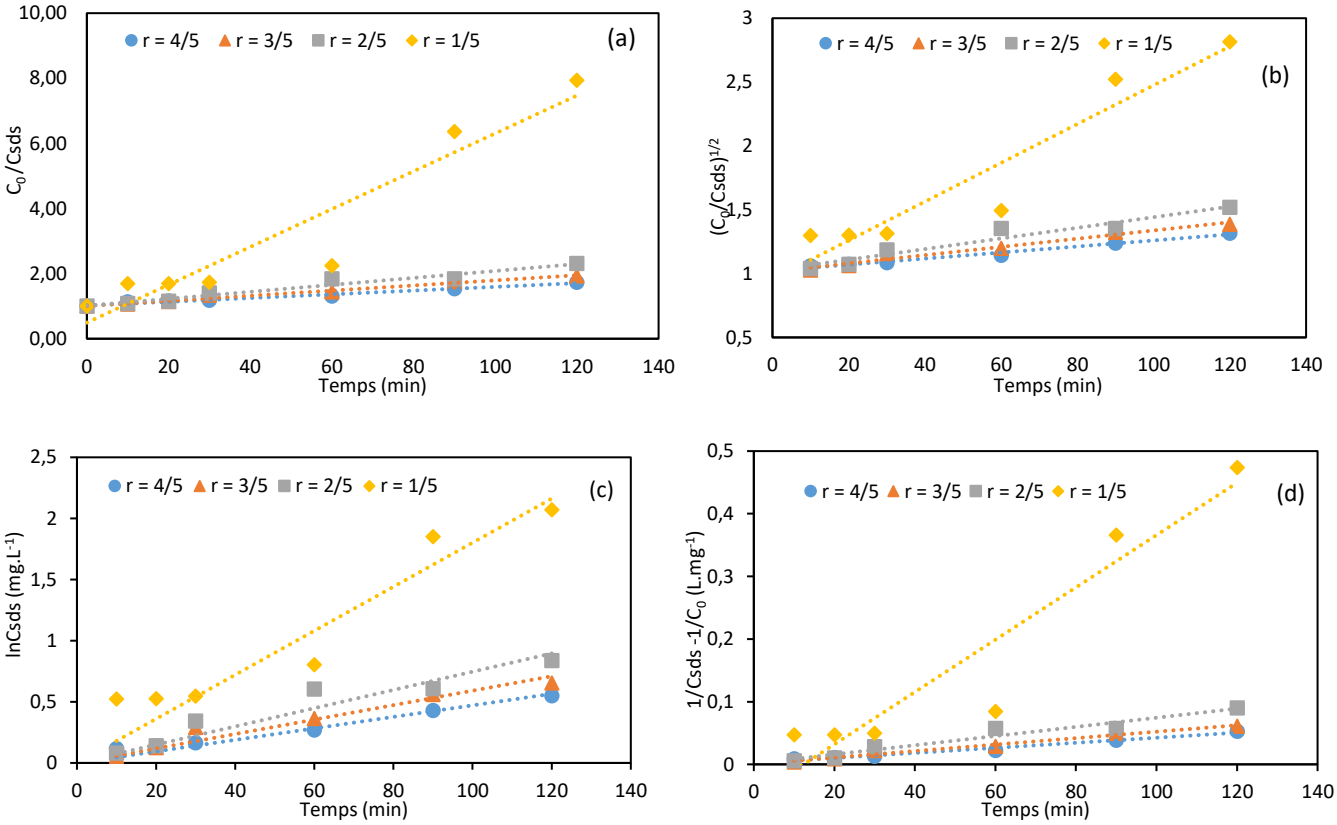


Figure 3 : Cinétique de photodégradation du dodécylsulfate de sodium pour différents rapports de masses. $C_{SDS,0}$ = 15 mg.L^{-1} à température de 32°C. Avec *p*-ordre égal à 0 (a), 1/2 (b), 1 (c) et 2 (d).

Les coefficients de corrélation observés varient entre 0,89 et 0,99 pour l'ensemble des modèles cinétiques. La corrélation linéaire la plus forte est obtenue dans le cas du modèle cinétique du pseudo-premier ordre. Ceci indique que la photodégradation du dodécylsulfate de sodium en présence d'oxyde de tungstène suit une cinétique d'ordre 1, pour un temps d'irradiation solaire de 120 min. Ce résultat est similaire à ceux des études antérieures [16,17] qui ont rapporté que la dégradation de polluants par photocatalyse suit une cinétique de premier ordre.

3.4. Vérification de la cohérence des résultats expérimentaux

On se propose de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques ; pour cela la méthode des pourcentages de réaction a été utilisé. En supposant l'ordre de réaction égal à 1, les données expérimentales ont été exploitées pour SDS 15 mg.L^{-1} et un rapport de masse 1/5. Ce qui a permis de déterminer: la constante de vitesse k_1 = 1,65.10^{-2} min^{-1}, les rapports de temps $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$ = 2,5 et $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2{,}1$.

Par la méthode de calcul, $\ln\left(\frac{C_0}{C_{SDS}}\right) = k_1.t$, on a déduit : k_1 = 1,72.10^{-2} min^{-1} et $t_{1/2}$ = 40,3 min, puis les rapports de temps $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$ = 2,4 et $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2$.

Les résultats indiquent une très bonne cohérence entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. Donc l'hypothèse selon laquelle la dégradation du dodécylsulfate de sodium par photocatalyse suit une loi cinétique du premier ordre est valable. Ceci est confirmé par des travaux effectués avec de nombreux polluants [17,18]. On peut alors écrire l'équation :

$$v = -\frac{dC_{SDS}}{dt} = k_{app}.C_{SDS}$$

La constante k_{app} la plus élevée pour l'ordre 1 est obtenue avec un rapport de masse 1/5 et vaut $k_{app} = k.C_{WO3}^{q} \approx k.C_{0,WO3}^{q} = 1{,}58\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$; ceci correspond à un temps de demi-réaction de 42 min.

3.5. Effet de la concentration initiale de dodécylsulfate de sodium

Il est démontré que la réaction de photodégradation du dodécylsulfate de sodium suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre, en présence de WO_3 sous rayonnement de la lumière solaire pendant 120 minutes. Si C_{SDS} et Co représentent respectivement la concentration restante et la concentration initiale du composé étudié, la courbe $\ln(C_{SDS}/Co)$ en fonction du temps est linéaire pour différentes concentrations initiales (Figure 4). Elle permet de calculer la constante de vitesse apparente k_{app} et la vitesse de réaction v.

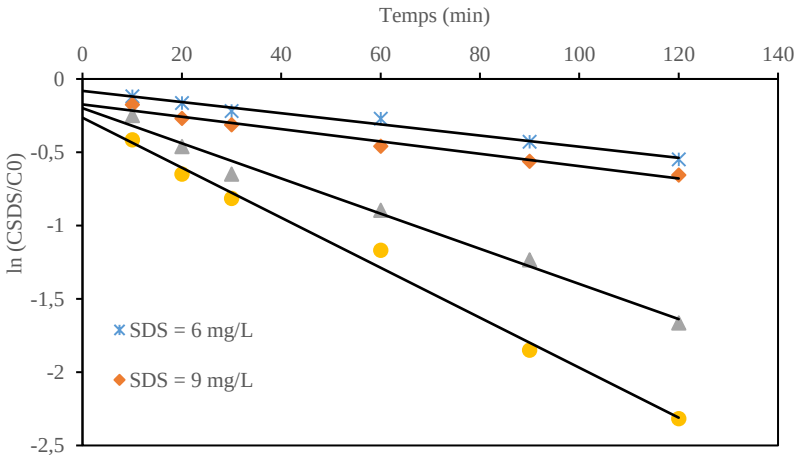


Figure 4 : Cinétique apparente de pseudo-premier ordre de la dégradation du dodécylsulfate de sodium.

La vitesse initiale correspondant au modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut s'écrire :

$$v_0 = -\frac{dC_{SDS}}{dt} = k_{app}.C_0$$

L'effet de la concentration initiale C_0 sur la vitesse initiale v_0 de dégradation par photocatalyse du dodécylsulfate de sodium en solution aqueuse est représenté par la courbe de la figure 5.

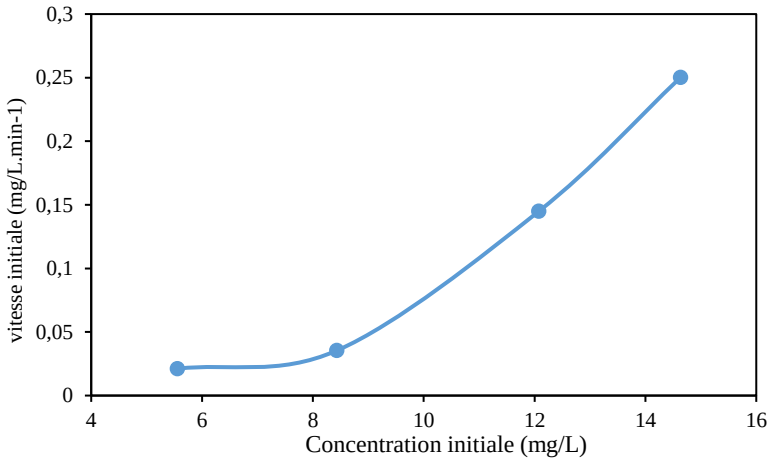


Figure 5 : Evolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du dodécylsulfate de sodium.

La figure montre que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale. Dans la littérature, les cinétiques de dégradation photocatalytique de nombreux polluants suivent un pseudo-premier ordre [16,17,18]. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood semble approprier pour décrire cette cinétique de dégradation.

$$v_o = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.Co}{1+K.Co}$$

Avec, v_o : Vitesse initiale de dégradation (mg/L.min^{-1}), K : Constante de l'équilibre d'adsorption (L/mg), k : Constante de dégradation photocatalytique (mg/L.min^{-1}).

La linéarisation de l'équation précédente permet d'écrire : $\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k.K.Co}$

et de déterminer graphiquement des constantes k et K, en considérant la droite de pente $\frac{1}{k.K}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k}$.

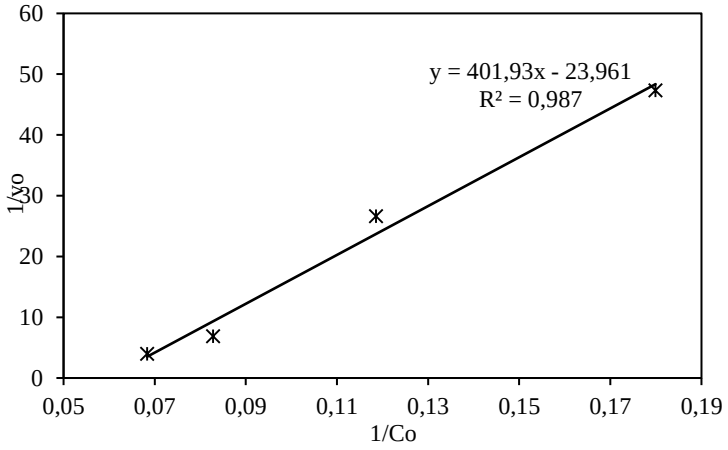


Figure 6 : Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshlwood

Le tracé de $1/v_o$ en fonction de $1/C_0$ (Figure 6) montre un coefficient de corrélation $R^2 = 0,987$. Ce coefficient de corrélation linéaire très proche de 1 conforte ainsi l'hypothèse du modèle de Langmuir-Hinshelowood et met en évidence un seul type de sites d'adsorption. L'allure de la courbe est similaire à celle obtenue dans de nombreux travaux [18,19,20]. De ce fait, la dégradation par photocatalyse à la lumière solaire du dodécylsulfate du sodium en solution aqueuse se produit essentiellement à la surface de l'oxyde de tungstène. Les constantes cinétiques de Langmuir-Hinshelowood obtenues à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont : k = 0,042 mg.L.min^{-1} et K = 0,060 L/mg.

Le produit $K.C_0$ est inférieur à 1, ceci montre que la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en dodécylsulfate de sodium. La réaction étant de pseudo-premier ordre, elle peut ainsi s'écrire selon l'équation : $v = K'.C_e = k.K.C_e$

4. Conclusion

La présente étude est réalisée sur la photodégradation du dodécylsulfate de sodium par l'oxyde de tungstène avec des sources de lumière solaire pendant 120 minutes. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la dégradation de SDS par photocatalyse solaire donne un meilleur taux d'abattement de la quantité initiale (48%), contre 6% par photolyse. Ces résultats ont également mis en évidence une grande efficacité du catalyseur WO_3 lorsqu'il est en faible quantité par rapport au SDS dans le milieu réactionnel. Par contre, cette efficacité diminue dans le milieu réactionnel où le catalyseur est en grand excès. Le taux d'abattement maximal du SDS (87%) a est obtenu avec un rapport massique plus faible en catalyseur et SDS.

L'analyse cinétique de la photodégradation du SDS révèle que, en présence de WO_3, la réaction suit une loi cinétique de premier ordre. La vitesse initiale de dégradation de SDS augmente au fur et à mesure que sa concentration en solution augmente, et la vitesse de réaction suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les constantes cinétiques calculées à partir de la forme linéaire de ce modèle sont k = 0,042 mg.L.min^{-1} et K = 0,060 L.mg^{-1}. Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation de tensioactif anionique, dodécylsulfate de sodium, présent en solution aqueuses.

5. Bibliographie

[1]. Ramsingh Kurrey, Mithlesh Mahilang, Manas Kanti Deb, Kamlesh Shrivas (2019). Analytical approach on surface active agents in the environment and challenges. *Trends Environ. Anal. Chem*., 21, e00061
[2]. Wen Ji, Charbel Abou Khalil, Meghana Parameswarappa Jayalakshmamma, Lin Zhao, Michel C. Boufadel (2021). Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation : A review. *J. Env. Challeng.*, 2, 100007.
[3]. Hassanzadeh N., Jafari F. (2020). Probabilistic human health risk assessment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water samples from Anzali Wetland, southwest of the Caspian Sea. *Caspian J. Environ. Sci. 1*8 (4), 345-356.
[4]. Kaczerewska O., Martins R., Figueiredo J., Loureiro S., Tedim J. (2020). Environmental behaviour and ecotoxicity of cationic surfactants towards marine organisms. *J. Hazard Mater.* 392, 122299.
[5]. Xiuyi Hua, Ming Li, Yulong Su, Deming Dong, Zhiyong Guo, Dapeng Liang (2012). The degradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in the presence of light and natural biofilms: the important role of photosynthesis. *J. Hazard Mater*. 229–230, 450-454.
[6]. Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y. (2013). Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO_2/UV/O_2. *J. Mater. Environ. Sci* 4 (2), 239-250.
[7]. C. Lizama, C. Bravo, C. Caneo et M. Ollino (2005). Photocatalytic Degradation of Surfactants With Immobilized TIO_2: Comparing Two Reaction Systems. *Technologie environnementale*, 26 (8), 909-914.
[8]. Ewa Miłosek, Ludmiła Kuźmicka et Joanna Karpińska (2014). Direct and forced photodegradation of sodium dodecyl sulfate and tetraoctylammonium bromide. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96:1, 27-40.
[9]. Farid Aoudjit, Ouiza Cherifi & Djamilla Halliche (2019). Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of sodium dodecyl sulfate surfactant by one-pot synthesized TiO_2/layered double hydroxide materials. *Separation Science and Technology*, 54 (7), 1095-1105.
[10] Chengwen Song, Chen Li, Yanyan Yin, Jingkun Xiao, Xiaoni Zhang, Mingyan Song, Wei Dong (2015). Preparation and gas sensing properties of partially broken WO_3 nanotubes. *Vacuum*, 114, 13-16.
[11]. Parthibavarman M., Karthik M. , Prabhakaran S. (2018). Facile and one step synthesis of WO_3 nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material. *Vacuum*, 155, 224-232.
[12]. Asiri A.M., Nawaz T., Tahir M.B, Fatima N., Sher Bahadar Khan, Khalid Ahmad Alamri, Soliman Y. Alfifi, Hadi M. Marwani, Maha M. Al-Otaibi, Sudip Chakraborty (2021). Fabrication of WO_3 based nannocomposites for the excellent photocatalytic energy production under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46(79), 39058-39066.
[13]. Séverin N'goran Eroi, Aimé Serge Ello, Donourou Diabate, Diby Benjamin Ossonon and Jocelin Martial Yao (2020). Catalytic activity of using tungsten oxide with hydrogen peroxide for methyl orange degradation. *Afr. J. Pure Appl. Chem*, 14(4), 69-80.
[14]. Candra Purnawan, Atmanto Heru Wibowo, Sayekti Wahyuningsih, Pranoto, Sri Hastuti, Abu Masykur, Tri Martini, Ayu Setyaningrum, Weny Putri Timur (2023). Photodegradation of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate with hydrothermally synthesized PbTiO3 catalyst. *Groundwater for Sustainable Development*,21, 100909.
[15]. Xing Wang, Guangtong Hai, Baozhen Li, Qingjie Luan, Wenjun Dong, Ge Wang (2021). Construction of dual-Z-scheme WS_2-WO_3·H_2O/g-C3N4 catalyst for photocatalytic H_2 evolution under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130822.
[16] Alahiane S., Sennaoui A., Sakr F., Dinne M., Qourzal S., Assabban A. (2020). Synchronous role of coupled adsorption-photocatalytic degradation of Direct Red 80 with nanocrystalline TiO2-coated non-woven fibres materials in a static batch photoreactor. *Groundw Sustain Dev*., 11, 100396.
[17]. Sali Mouhamadou, Sadou Dalhatou, David O. Obada, Lydia Fryda, Angélique Mahieu, Pierre Bonnet, Christophe Caperaa, Abdoulaye Kane, Harouna Massai, Hicham Zeghioud (2023). Synthesis of piliostigma reticulatum decorated TiO_2 based composite and its application towards Cr(VI) adsorption and bromophenol blue degradation: Nonlinear kinetics, equilibrium modelling and optimisation photocatalytic parameters. *J. of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109273.
[18]. Theepakorn Sansenya, Nataporn Masri, Tammanoon Chankhanittha, Teeradech Senasu, Jirayus Piriyanon, Siriboon Mukdasai, Suwat Nanan (2022). Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110353.
[19]. Rodrigo T. Bento, Olandir V. Correa, Marina F. Pillis (2021). On the surface chemistry and the reuse of sulfur-doped TiO2 films as photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 261,
[20]. RC Villarreal, M. Luque-Morales, MJ Chinchillas-Chinchillas, PA Luque (2022). Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model for the study of photodegradation properties of zinc oxide semiconductor nanoparticles synthetized by Peumus boldus. *Results in Physics*, 36, 105421.

Etude structurale d'une latérite du Burkina Faso appliquée à l'adsorption de l'arsenic

Régie Dimanche OUEDRAOGO[1], Corneille BAKOUAN[1,2], Brahima SORGHO[1], SAKIRA Abdoul Karim[3,6], Boubié GUEL[1], Touridomon Issa SOMÉ[3], Anne-Lise HANTSON[4], Eric ZIEMONS[5], Dominique MERTENS[6], Philippe HUBERT[5], Jean-Michel KAUFFMANN[6]

[1] *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*
[2] *Université de Ouahigouya/Unité de formation en Sciences et Technologies (UFR-ST), 01 BP 346 Ouahigouya 01*
[3]*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*
[4]*UMONS, Faculté Polytechnique, Département Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques, Place du Parc 21, 7000 Mons, Belgique*
[5]*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*
[6]*Laboratoire de Chimie Analytique Instrumentale et Biolectrochimie Université Libre de Bruxelles (ULB), Campus de la Plaine, CP 205/6, 1050 Bruxelles, Belgique.*

RESUME

L'arsenic est un polluant toxique pour l'homme, les organismes vivants et peut être présent dans les eaux **[1-4].** Dans ce contexte, une latérite DA a été utilisé pour éliminer As(III, V) avec un temps d'agitation de 24h, une concentration de 5ppm, une dose de 15 g/L. Les resultats de l'étude ont montré que le modèle isotherme de Langmuir s'adapte le mieux aux données expérimentales. Les valeurs de l'énergie libre pour As(III, V) étaient respectivement de -2,936 ;-5,482 et-8,253 kJ/mol et de -3,567 ; -7,831 et-11,606 kJ/mol à 25, 35 et 45 °C. Les valeurs de l'enthalpie ΔH déterminées étaient respectivement de 76,248 kJ/mol et 116,295 kJ/mol pour As(III,V) et celles de l'entropie étaient de -0,266 et -0,402 kJ/mol K respectivement pour As(III,V). L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané et endothermique avec l'existence d'une chimisorption (adsorption de sphère interne et externe) des deux espèces d'arsenic. Les résultats de l'expérience sur l'effet de la force ionique et les spectres de la DRX et IR-TF réalisés sur la latérite DA avant et après adsorption de As(III, V) ont permis de proposer des mécanismes d'adsorption de l'arsenic. Cette étude a permis de mettre en évidence la possibilité d'élimination As (III,V) par la latérite DA.

Mots clés : Latérite, élimination, mécanisme, arsenic (III, V).

Structural study of a laterite from Burkina Faso applied to arsenic adsorption

ABSTRACT

Arsenic is a toxic pollutant for humans and living organisms and can be present in water [1-4]. In this context, a DA laterite was used to remove As(III, V) with a stirring time of 24 hours, a concentration of 5ppm, a dose of 15 g/L. The results of the study showed that the Langmuir isotherm model best fits the experimental data. The free energy values for As(III,V) were -2.936; -5.482 and-8.253 kJ/mol and -3.567; -7.831 and-11.606 kJ/mol at 25, 35 and 45 °C respectively. The enthalpy ΔH values determined were 76.248 kJ/mol and 116.295 kJ/mol for As(III, V) respectively and the entropy values were -0.266 and -0.402 kJ/mol K for As(III,V) respectively. The thermodynamic study showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic with the existence of chemisorption (inner and outer sphere adsorption) of both arsenic species. The results of the experiment on the effect of ionic strength and the XRD and IR-FT spectra carried out on DA laterite before and after adsorption of As(III, V) allowed us to propose mechanisms for arsenic adsorption. This study highlighted the possibility of As(III, V) removal by DA laterite.

Keywords: Laterite, removal, mechanism, arsenic (III, V).

1.INTRODUCTION

Les pays sahéliens sont depuis longtemps confrontés à la question d'accès à l'eau potable **[1, 2]** et notamment le Burkina Faso. Ses populations rurales utilisent majoritairement des eaux de surface et souterraines qui sont souvent polluées par des métaux lourds provenant de rejets industriels ou de produits chimiques agricoles et ménagers **[2].** La consommation d'une eau contaminée par l'arsenic provoque de nombreux troubles de santé au niveau dermique, respiratoire, pulmonaire, cardio-vasculaire, rénal et neurologique, et peut causer certains types de cancers **[1]**. C'est à cet égard que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de reduire la teneur en arsenic à 0,01 mg/L dans l'eau de consommation **[3]**.

Au Burkina Faso, la situation prend de l'ampleur, et particulièrement dans les zones rurales des régions sahéliennes où la situation devient préoccupante car les ressources en eaux se raréfient **[3].** Selon **Bretzler et *al*,** environ 800 000 personnes sont potentiellement exposées à une concentration en arsenic supérieure à 0,01 mg/L dans les eaux souterraines au Burkina Faso **[4]**. Dans ce contexte, la société doit

nécessairement préserver ses ressources en eau, en dehors de toute menace de pollution par l'arsenic en développant une méthodologie simple et adaptée pour l'élimination de l'arsenic des eaux souterraines. Parmi les techniques existantes, l'adsorption sur les supports solides est généralement utilisée car elle est très simple à mettre en œuvre, rentable et respectueuse de l'environnement.

Des études récentes conduites sur des latérites ont montré leur efficience pour l'élimination de l'arsenic dans des solutions aqueuses **[3,5]**. L'arsénite et l'arséniate sont tous deux adsorbés sur les surfaces des latérites, mais des études antérieures ont montré qu'ils ont des comportements d'adsorption très différents à la surface de la latérite **[6]**. Ce pendant,les descriptions du comportement d'adsorption de l'As(III,V) à la surface des latérites requièrent la connaissance du mode de liaison des deux éspèces d'arsenic à la surface de la latérite. Des travaux antérieurs ont montré que les méthodes expérimentales comme l'effet du pH, de la force ionique, de la température et l'analyse des isothermes d'équilibre peuvent être utilisées pour déduire les mécanismes d'adsorption de As(III,V) sur la surface des latérites **[6]**. A cet effet, des efforts considérables sont actuellement consacrés aux modèles théoriques et à la thermodynamique pour décrire les mécanismes. En dépit de ces recherches approfondies, le mécanisme de retension de l'arsenic sur les latérites est toujours l'objet d'un vaste conflit et aucune unanimité n'a encore été trouvée. A cette fin, notre étude est consacrée à la combinaison des techniques macroscopiques et microscopiques pour élucider les mécanismes d'adsorption de As(III,V) à la surface de la laterite DA.

2.2. 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 et se localise se situant au Sud-Ouest de Ouagadougou aux coordonnées suivantes : (latitude 11°07'36,1''Nord et longitude 003°02'39,5'' Ouest).

Tous les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de puretés analytiques

2.2. Méthodes expérimentales

2.2.1. Effet de la concentration initiale en arsenic

Les expériences d'adsorption ont été effectuées par la mise en contact d'une quantité de matériaux avec 50 mL de solutions d'arsenic (III, V) de concentrations initiales différentes (1 mg/L à 10 mg/L) dans des flacons en polyéthylène de capacité 250 ml à la température ambiante. L'ensemble est agité pendant 24 heures.

2.2.2. Effet de pH sur le taux d'adsorption de l'arsenic

Pour l'effet de pH, des solutions d'As (III) et As (V) de concentration égale à 5 mg/L ont été préparées par dilution des solutions mères d'As (III) et As (V) de concentration 1000 mg/L. Dans une dizaine de flacons en polyéthylène de capacité 250 ml, nous avons placé une solution d'As(III) ou As(V). A cela, nous avons ajouté une quantité de l'adsorbant.

2.2.3. Effet de la température

Les essais de l'effet de la température sur la réaction d'adsorption de la latérite ont été réalisés à différentes températures. Une masse de latérite a été additionnée à 50 ml de solution de As(III, V) $mg.L^{-1}$. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur mécanique Thermo scientific MAXQ 4000.

3.RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Effet de la concentration initiale en arsenic-relevé des isothermes

3.1.1. Effet de la concentration initiale en arsenic

Pour estimer la capacité d'adsorption maximale de la latérite DA et comprendre le mécanisme d'adsorption des oxyanions d'As(III,V) par la latérite DA, une étude des isothermes d'adsorption ont été menées. Ces isothermes ont été obtenues en faisant varier la concentration initiale en arsenic (III) et (V) de 1 à 10 mg/L tout en maintenant la dose des adsorbants à 15 g/L (**Figure 1**).

Toutes les isothermes montrent que la quantité adsorbée augmente avec la concentration en As(III) et As(V). Cette augmentation est due à une diminution de la résistance à l'adsorption de soluté de la solution avec l'augmentation de la concentration d'As(III) et As(V) **[7].**

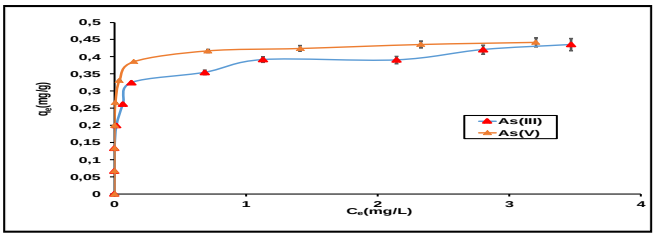


Figure .1 : Isotherme d'adsorption de As(III,V) sur la latérite DA (C(As(III,V)) : 1 – 10 mg/L ; Dose ads : 15 g/L ; Temps d'agitation : 24h).

3.1.2. Modélisation des isothermes

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich correspondant à l'absorption de As(III,V) ont été réalisées.

3.1.2.1. Modèle de Langmuir

Dans cette relation K_L est la constante d'adsorption (L/mg) qui mesure l'affinité de l'adsorbant pour le soluté et q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg/g) **[7]**. Les valeurs de K_L et q_m sont données dans le **tableau 1** et sont obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ (**Figures 2 à 3**).

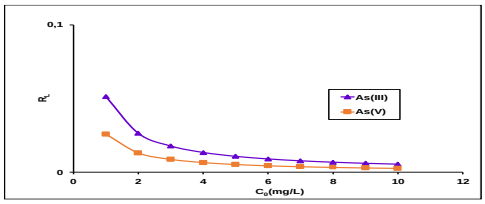


Figure 3 : Représentation du paramètre R_L en fonction des différentes concentrations en As(III) et As(V). (R_L : facteur de séparation).

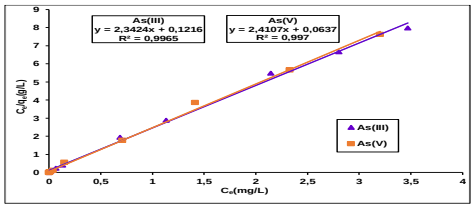


Figure 2 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) et (V) sur la latérite DA selon l'équation de Langmuir.

Dans la présente étude, les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 pour les deux espèces d'arsenic adsorbé. Cela indique qu'un processus d'adsorption monocouche est favorable et une forte capacité d'adsorption pour As(III, V). Ces résultats sont également confirmés par le coefficient de détermination R^2, du graphique (**Figure 2)**.

Tableau 1: Les paramètres de l'isotherme de Langmuir à la température ambiante

Latérite	Polluant	Q_m(mg/g)	K_L(L/mg)	R^2
DA	As(III)	0,42	18,45	0,996
	As(V)	0,41	37,34	0,997

3.1.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un autre modèle d'adsorption précise pour décrire le mécanisme d'interaction. Elle donne des informations appropriées sur la nature de l'adsorption ainsi que sur la capacité d'adsorption de la latérite DA.

Dans cette étude, un graphique **lnqe** par rapport à lnCe a été utilisé pour estimer les valeurs de n de K_F à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (**Figures 4**). Plus précisément, n est la capacité d'adsorption spécifique (**tableau 2).**

Les valeurs du coefficient de détermination (R^2) sont de 0,94 pour As(III) et de 0,95 pour As(V). Ces faibles valeurs du coefficient de détermination (R^2) Freundlich n'ont pas pu décrire de manière adéquate la relation entre les quantités de As(III, V) adsorbés à l'équilibre**[7]**.

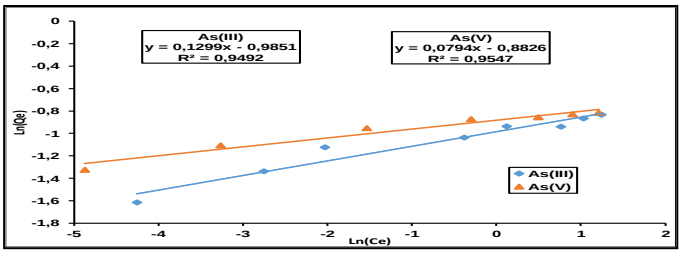


Figure 4 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) et (V) sur la latérite DA selon l'équation de Freundlich.

Tableau 2: Les paramètres de l'isotherme de Freundlich à la température ambiante.

Latérite	Polluant	K_F	n	R^2
DA	As(III)	0,37	7,69	0,949
	As(V)	0,41	12,59	0,955

Dans l'ensemble, les valeurs du coefficient de détermination (R^2) du modèle de Langmuir pour l'adsorption de As(III, V) par la latérite DA sont supérieures à celles de Freundlich. Par conséquent, on peut conclure que le modèle isotherme de Langmuir s'adapte le mieux aux données expérimentales. Cela suggère une adsorption monocouche. De plus, l'adsorbant DA a montré plus d'affinité pour As(III) que pour As(V), et est vraisemblablement dû aux propriétés électroniques des deux polluants As(III, V) et à leur état d'oxydation **[8]**.

3.2. Etude thermodynamique

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à 25°C, 35°C et 45°C pour étudier la thermodynamique d'adsorption. Il a été noté que la capacité d'adsorption de As(III,V) augmentait avec l'augmentation de la température de 25 à 45 °C. Le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) permettant d'analyser le processus d'adsorption a été calculé en utilisant la **relation 1** suivante **[9].**

$$\mathbf{\Delta G° = -RTlnKc} \qquad \textbf{(1)}$$

R est la constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol.K),**T** est la température absolue en Kelvin (K), **kc** = constante d'équilibre.

L'entropie (ΔS°) et l'enthalpie (ΔH°) ont été évaluées en utilisant l'équation de Van't Hoff **(relation 2) [9].**

$$\mathbf{lnKc = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT}} \qquad \textbf{(2)}$$

Les valeurs de ΔH (kJ/mol) et de ΔS (kJ/mol K) ont été déterminées en utilisant l'ordonnée à l'origine et la pente du graphique lnKc en fonction de 1/T (**Figure 5)**. Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont compilées dans le **tableau 3**.

Les valeurs de l'enthalpie sont de 76,248 et 116,295 kJ/mol respectivement pour As(III) et As(V). Les valeurs positives de ΔH et l'augmentation de la capacité d'adsorption de As(III, V) avec l'augmentation de la température indiquent que le processus d'adsorption de As(III,V) par la latérite DA est de nature endothermique.

Lorsque la valeur absolue de ΔH est comprise entre 2,1 et 20,9 kJ/mol, l'adsorption de As(III,V) se fait par physisorption et entre 80 et 200 kJ/mol par chimisorption **[10]**.

Dans cette étude, la valeur absolue de ΔH déterminée est de 76,248 kJ/mol pour As(III) et 116,295 kJ/mol pour As(V). Ces valeurs indiquent que l'adsorption de As(III, V) sur la surface de la latérite est un échange de ligands dans le mode de complexation bidentée binucléaire à sphère interne **[11]**.

Les valeurs négatives des variations de l'énergie libre (ΔG) donnent à penser que le processus d'adsorption de As(III, V) par la latérite DA est un processus spontané et plus favorable à des basses températures **[12].**

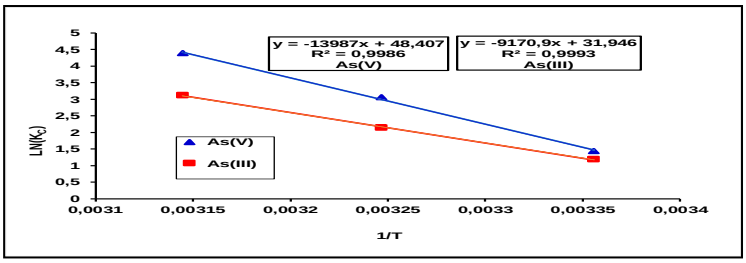


Figure 5 : Tracés lnKc en fonction de 1/T pour l'adsorption de As(III,V) sur la latérite.

Tableau 3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de As(III,V) par la latérite.

Latérite	Polluant	Temp (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (KJ/mol.K)	R2
DA	As(III)	298	-2, 936	76,248	-0,266	0,99
		308	-5,482			
		318	-8,253			
	As(V)	298	-3,567	116,295	-0,402	0,99
		308	-7,831			
		318	-11,606			

3.3. Effet de pH

L'influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic est due particulièrement à la charge superficielle des adsorbants.

Dans ce travail, le pH des suspensions est ajusté dans la gamme de 2 à 12. La **figure 6** présente l'efficacité d'élimination de As (III) du milieu à divers pH. L'analyse de cette figure**,** montre que la variation du pH de la solution n'a pas d'effet remarquable sur la capacité d'adsorption de l'arsenic (III). L'adsorption de l'arsénite sur la surface des latérites dans la plage de pH 2 - 9 serait principalement due aux échanges de ligands et l'interaction électrostatique serait insignifiante selon **l'équation 1 [13].**

$MOH\ (s) + H_3AsO_3\ (aq) \rightarrow MH_2AsO_3 + H_2O$ (1)

M = Fe ou Al

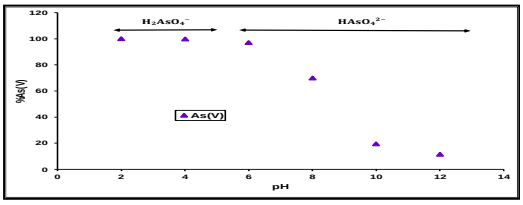


Figure 7 : Effet de pH sur le taux d'adsorption de As(V) par DA.

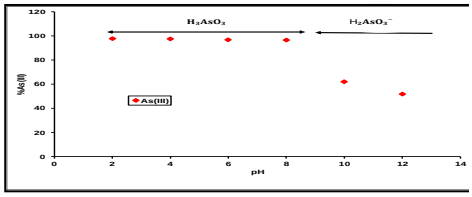


Figure 6: Effet de pH sur le taux d'adsorption de As(III) par DA

L'examen de la **figure 7** montre que le pourcentage d'élimination de As(V), diminue fortement avec l'augmentation du pH de la solution. Nous pouvons dire que l'adsorption de l'As (V) est fortement influencée par le pH de la solution.

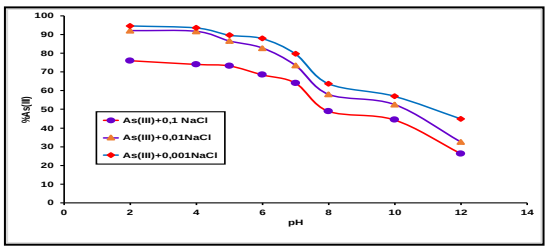
3.4. Influence de la force ionique sur le taux d'adsorption de As(III, V)

Pour confirmer le résultat du mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur la surface de la latérite, nous avons réalisé des essais de la force ionique. L'effet de la force ionique sur l'adsorption de l'As sur la latérite DA est indiqué dans les **figures 8 (a et b)**.

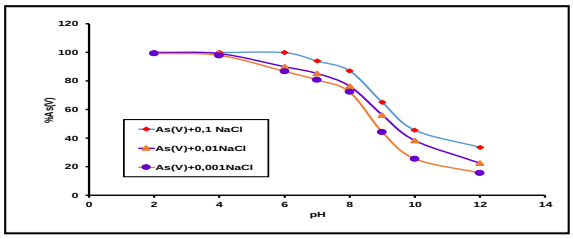
En effet, l'adsorption de As(III) sur la latérite DA a diminué avec l'augmentation de la force ionique (**Figure 8a)**. Ce résultat indique un mécanisme d'adsorption de sphère externe sur la latérite DA. Ces complexes de sphères externes ont été directement mis en évidence par la spectroscopie, des techniques de diffraction de surface **[14].**

Contrairement à As(III) l'adsorption de l'arséniate(As(V)) sur la latérite DA (**Figure 8b)** montre une légère dépendance de la force ionique avec l'augmentation du pH de la solution de 2 à 4 et une

adsorption croissante avec l'augmentation de la force ionique de la solution au-delà de pH 4. Ce comportement de l'arsenic à la surface de la latérite DA montre que l'adsorption de l'arséniate est due à une liaison chimique, ce qui implique un mécanisme de sorption spécifique **[14]**.



(a)

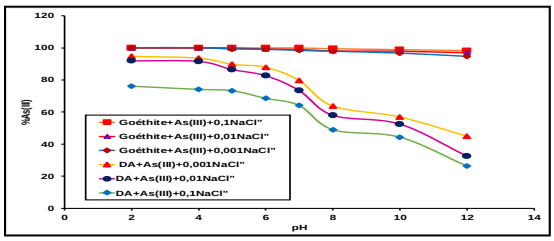


(b)

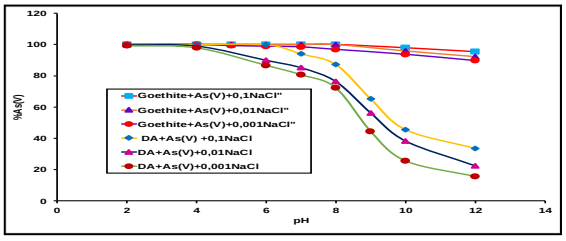
3.5. Etude comparative de l'influence de la force ionique sur la goethite et sur la latérite

Une étude comparative entre la force ionique sur la goethite et sur la latérite a été menée afin de comparer le mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur la surface de la latérite et sur la surface de la goethite. On remarque sur la **figure 9** que l'adsorption de As(III) sur la latérite DA et goethite diminue avec l'augmentation de la force ionique (**Figure 9a).**

L'adsorption de l'arséniate (As(V)) sur la latérite DA et la goethite la (**Figure 9b)** a montré une légère dépendance de la force ionique avec l'augmentation du pH de la solution de 2 à 4 et une adsorption croissante avec l'augmentation de la force ionique de la solution au-delà de pH 4. Cette comparaison de la force ionique sur la surface de la latérite et sur la surface de la goethite montre que le mécanisme de fixation de l'arsenic sur la surface goethite est similaire à celui sur la surface de la latérite. Cela s'explique par le fait que la latérite DA contient une quantité importante d'oxyde de fer (goethite) comme indiqué dans la caractérisation **[15].**



(a)



(b)

3

3.6.1. La spectroscopie Infrarouge (IR)

La **figure 10** présente les spectres IR-TF de la latérite après adsorption de l'arsenic (III, V). Une comparaison des pics montre des pics similaires avec certaines modifications lorsque l'arsenic a été adsorbé **[15]**.

Les pics à 1113 cm^{-1} , 911 cm^{-1} , 793 cm^{-1} ,751 cm^{-1} et 530 cm^{-1} plus nets sur la latérite brute ont diminué d'intensité, ou ont même disparu sur les résidus de la latérite ayant adsorbé As(III,V).

L'analyse des spectres IR-TF des résidus après adsorption à l'arsenic (III, V) montre que l'adsorption de l'arsenic sur la surface de la latérite DA serait liée à des liaisons chimiques (chimisorption).

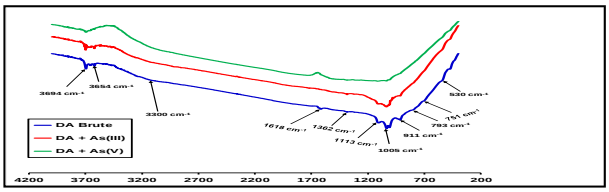


Figure 10 : Spectres FTIR de la latérite DA avant et après adsorption de l'arsenic (III, V).

3.6.2. La Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des poudres de la latérite DA avant et après l'adsorption de l'As(III, V) obtenus après adsorption (**Figure 11)**. Aucune nouvelle phase cristalline autre que celles présentes sur DA n'a été observée.

Cependant, les intensité des pics des goethites de la latérite DA chargée en As(III,V) ont été légèrement réduites par rapport à celles des pics de la latérite DA brute. Cette réduction de l'intensité du

pic des minéraux est probablement due à la réaction de As(III, V) avec les sites d'oxyde/hydroxyde de Fe dans la goethite et l'hématite altérant légèrement les structures cristallines de ces minéraux [**15] .**

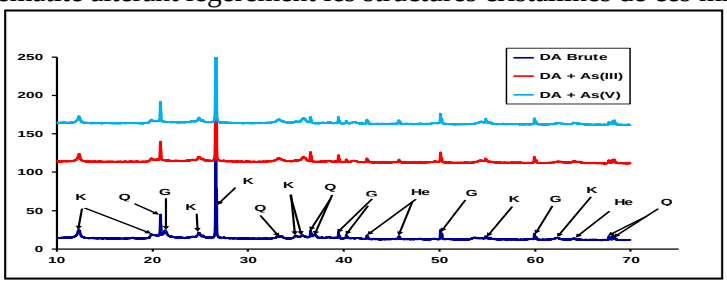
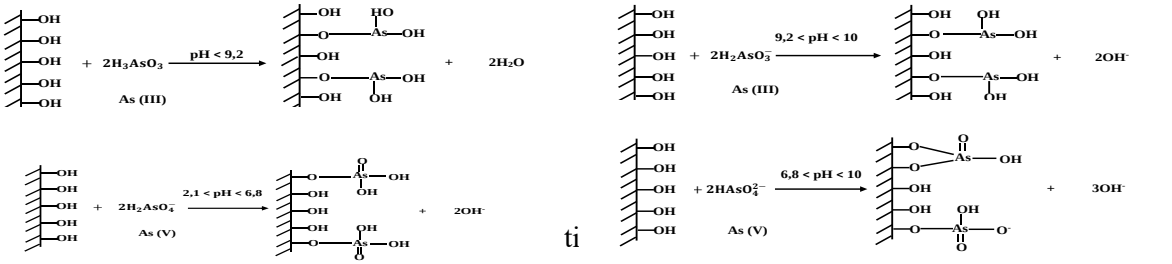


Figure 11 : Diffractogrammes des rayons X de la latérite DA,DA + As(III) et DA+As(V).

3.7. Mécanisme d'adsorption

Les résultats de l'expérience sur l'effet de la force ionique et de la cinétique d'adsorption ainsi que les spectres de la DRX et IR-TF réalisés sur la latérite DA avant et après adsorption de As(III, V) permettent de proposer des mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur la latérite DA.

La **figure 12** illustre les mécanismes possibles. Dans ces phénomènes de complexation de surface, l'arsenic va se fixer sur les groupements acido-basiques de types « S–OH » présents à la surface du matériau.



(c) **(d)**

dans la plage de $2 \leq pH \leq 10$;

(**c**) et (**d**): Mécanismes d'adsorption sphère interne de l'arséniate (As(V)) par la latérite DA dans la plage de $2 \leq pH \leq 10$;

Les mécanismes **(a)**, **(b)** et **(c)** mettent en évidence des complexes de types monodendates mononucléaires tandis que le mécanisme **(d)** donne à la fois des complexes du types monodendate mononucléaire et bidendate binucléaire.

4.Conclusion

Les expériences d'adsorption en batch de l'As(III, V) ont montré une amélioration considérable de la capacité d'adsorption de la latérite. Les essais d'adsorption présentés au cours de cette étude nous ont permis de décrire le comportement d'adsorption de chaque espèce d'arsenic à la surface de la latérite DA. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption était une réaction spontanée et endothermique avec l'existence d'une chimisorption (adsorption de sphère interne et externe) des deux espèces d'arsenic.

Les résultats de l'expérience sur l'effet de la force ionique et de la cinétique d'adsorption ainsi que les spectres de la DRX et IR-TF réalisés sur la latérite DA avant et après adsorption de As(III, V) permettent de proposer des mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur la latérite DA. L'adsorption de l'As(III) forme principalement des complexes de surface de sphère externe sur la latérite, alors que l'adsorption de l'As(V) forme principalement des complexes de surface de sphère interne sur la latérite.

Références

[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] 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.

[3] D.R, Ouedraogo 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. DOI **:** 10.4314/ijbcs.v13i6.41

[4] A. Bretzler et al (2017): "Groundwater arsenic contamination in Burkina Faso, West Africa: Predicting and verifying regions at risk". Science of the Total Environment ,584-585 (2017) 958–970 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.147.

[5] I.T. 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. , 5 (1):38–41. DOI: org/10.2478/v10102-012-0007-4.

[6] V. K. Rathore et al (2016): "Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 2417–2430, 2016.

[7] H. Nollet et al (2003) : "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," 53(2003) 655–65. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00517-4.

[6] M.Kersten et al (2009):"Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures". Appl. Geochem. 2009, 24, 32–43

[9] A. Imran, Microwave assisted economic synthesis of multi walled carbon nanotubes for arsenic species removal in water: Batch and column operations. Molliq (2018), doi:

[10] P. Song et al (2017) : "Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive" review 2017. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086.

[11] L.T.Hao et al (2014): "Temperature Effects on Arsenate Adsorption onto Goethite and Its Preliminary Application to Arsenate Removal from Simulative Geothermal Water." RSC Advances 4 (94): 51984–90, 2014. https://doi.org/10.1039/c4ra08318k

[12] Y. He et al (2019) :"Removal of chromium and strontium from aqueous solutions by adsorption on laterite," 45 (3): 11–20. https://doi.org/10.24425/aep.2019.128636.

[13] J. G. Catalano et al (2008): "Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite," 72: 1986–2004, 2008. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.013.

[14] G.S. Zhang et al (2014): "Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: an Xray absorption spectroscopy investigation". Environ. Sci. Technol. 48, 10316e10322, 2014.

[15] N. Chen et al (2011): "Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud," Desalination, 268 (1–3): 76–82, 2011.

Elaboration de géopolymères à base d'argile locale pour la dépollution des eaux usées industrielles

[1,2] Pascal Gbétondji DAZOGBO *, 4Guevara NONVIHO, Sèmiyou OSENI, Arouna YESSOUFOU[3], [1,2]Philémon Mindétonhou ZANOU, [1]Ferdinand Sèdjro Didier GOUNDJO et [1] Waris Kéwouyèmi CHOUTI

[1]Laboratoire de Chimie Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire / Unité de Chimie Inorganique, Ingénierie des Matériaux et Environnement (LCP3M / UCIIME), Faculté des Sciences et Techniques (FAST), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP 526 Cotonou, Bénin.
[2]Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau et de l'Environnement (LSTEE), Institut National de l'Eau (INE), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP 526 Cotonou, Bénin.
[3]Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA), Institut National de l'Eau (INE), Université d'Abomey-Calavi (UAC), 01BP526 Cotonou, Bénin.
[4]Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée (LERCA)
[*]E-mail : dazogbopascal@gmail.com

Résumé
L'industrialisation n'a pas seulement apporté le développement et la prospérité, elle a également généré de divers problèmes qui ont fini par perturber différents écosystèmes. L'un des écosystèmes les plus touchés se révèle être celui de l'eau. La recherche de matériaux et de techniques durables pour l'assainissement des eaux usées est devenue alors essentielle. L'objectif de cette recherche est d'évaluer le potentiel d'adsorption de l'argile modifiée vis-à-vis du bleu de méthylène**.** Nous avons élaboré des géopolymères à partir d'argiles naturelles, récoltées dans le village d'*Etigbo* au Sud du Bénin. Ces géopolymères à base de kaolinite ont été préparés en utilisant différents ratios SiO_2/Al_2O_3 et un activateur alcalin. Le kaolin brut et les géopolymères ont été caractérisés par la diffraction aux rayons X (DRX). Les caractérisations d'adsorbants ont permis de conclure que les géopolymères élaborés possèdent des surfaces amorphes, favorables à l'adsorption de colorants.
L'adsorption d'un colorant industriel modèle (le bleu de méthylène : MB) sur un des géopolymères élaborés a été étudiée. Des essais d'adsorption ont été effectués en utilisant le géopolymère nommé Eti24 et différents paramètres (temps de contact, effet du pH, concentration initiale de colorant, etc.) ont été étudiés afin d'optimiser le processus d'élimination du MB. Les études de la cinétique d'adsorption de ce colorant sur le géopolymère ont été aussi faites. L'équilibre d'adsorption a été plus en accord avec le modèle de Freundlich et la cinétique d'adsorption est de type pseudo-second ordre. Les résultats révèlent bien que le géopolymère Eti24 peut servir de bases pour des méthodes plus élaborées de traitement des effluents aqueux.
Mots-clés : Géopolymère, kaolinite, adsorption, cinétique, isothermes**,** bleu de méthylène**.**

ABSTRACT:
Industrialization has not only brought development and prosperity, it has also generated a variety of problems that have ultimately disrupted different ecosystems. One of the ecosystems most affected is water. The search for sustainable materials and techniques for wastewater treatment has therefore become essential. The aim of this research is to evaluate the adsorption potential of modified clay with respect to methylene blue. We developed geopolymers from natural clays harvested in the village of Etigbo in southern Benin. These kaolinite-based geopolymers were prepared using different SiO2/Al2O3 ratios and an alkaline activator. Raw kaolin and geopolymers were characterized by X-ray diffraction (XRD). The adsorbent characterizations concluded that the geopolymers produced have amorphous surfaces favorable to dye adsorption.
The adsorption of a model industrial dye (methylene blue: MB) on one of the geopolymers developed was studied. Adsorption tests were carried out using the geopolymer named Eti24, and various parameters (contact time, effect of pH, initial dye concentration, etc.) were studied to optimize the MB removal process. The adsorption kinetics of this dye on the geopolymer were also studied. The adsorption equilibrium was found to be in better agreement with the Freundlich model, and the adsorption kinetics were of the pseudo-second-order type. The results clearly show that the Eti24 geopolymer can serve as a basis for more elaborate methods of treating aqueous effluents.
Keywords: Geopolymer, kaolinite, adsorption, kinetics, isotherms, methylene blue.

1- Introduction

La pollution de l'eau devient préoccupante avec l'industrialisation. Accroitre la biodisponibilité de l'eau via l'élimination des colorants des eaux usées est un sujet de grand intérêt.
Le rejet sans traitements appropriés d'effluents contenant des colorants, issus des industries de fabrication diverses (Barreca et Orecchio, 2014), dans les masses d'eau entraîne des risques pour l'environnement et la santé publique (Hwang, 1993). Parmi les colorants textiles les plus utilisés dans

l'industrie, il y a le bleu de méthylène (MB) (Nawar, 1989 ; Kumar et *al*., 2004) . C'est un colorant cationique soluble dans l'eau, qui peut révéler des effets nocifs sur les êtres vivants tels que des difficultés respiratoires, des vomissements, des diarrhées, des nausées et d'autres impacts négatifs sur l'environnement aquatique (Ghosh et Bhattacharyya, 2002 ; Meink et *al.*, 1997 ;Namasivayam et *al.*, 1994). Il est donc nécessaire de réduire la concentration de ce colorant dans les eaux usées.
Diverses techniques sont disponibles pour la dégradation des polluants des eaux usées : les traitements biologiques (El-Naas, 2009), les méthodes biochimiques (Tocchi, 2012), la séparation par membrane (Zhang, 2006), l'échange d'ions (Dbrowski ,2004), l'ultrafiltration (Ennigrou ,2009), les procédés électrochimiques (Mondal ,2013), la coagulation/floculation (Verma, 2012), l'adsorption (Hachoumi ,2017 ; Barka, 2008), etc. L'adsorption présente certains avantages par rapport aux différentes méthodes citées ci-dessus en termes de simplicité d'utilisation, d'efficacité, de faible coût. Cette méthode a donc suscité de plus en plus d'intérêts et de nombreux scientifiques se sont intéressés à la synthèse de nouveaux adsorbants à pouvoir fixatif des polluants plus élevés (Naseem et *al*.,1999 ; Arami et *al*., 2005 ; Hazourli et *al*., 2007 ; Pekkuz et *al*., 2008 ; Williams,2005). Le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité (Juang et *al*, 1997 ; Choy et *al*., 1999 ; Faria et *al*., 2004 ; Gomez et *al*., 2007 ; John Kennedy et *al*., 2007 ; Kannan et *al*., 2002), mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son cout élevé (El-Qada et *al*, 2008 ; Kacha et *al*., 2003 ; Yu et *al*., 1995). C'est ainsi qu'une attention suivie est accordée aux argiles, compte tenu de leurs abondances dans la nature et de l'importance de leurs surfaces d'échange (Paradas et *al*, 1993 ; Bergaya et *al*, 2006 ; Roulia et Vassiliadis, 2005*).*

En vue d'optimiser le pouvoir adsorbant des argiles, des efforts de recherche ont été orientés vers le développement de géopolymères inorganiques (Khater ,2016 ; Xu et *al*., 2019).
Dans la même lignée que ces travaux, nous avons examiné la possibilité de transformer des argiles naturelles récoltées à *Etigbo* (Sud du Bénin) en géopolymères en vue de leur usage comme adsorbants des colorants industriels.

2. Matériel et Méthodes

2.1- Matériels

Dans cette étude, nous avons utilisé pour l'élaboration des géopolymères, les matériaux d'aluminosilicates, le CTAB et un activateur alcalin, l'hydroxyde de sodium. Nous avons utilisé aussi le minerai argileux qui est la kaolinite. Ce dernier provient de la commune de Kétou, situé dans le département du plateau au Bénin. Les échantillons sont prélevés à Etigbo selon les coordonnées géographiques suivantes : au Nord : 07°20'12,7'' ; à l'Est : 002°33'54,4''. Le prélèvement est fait dans un puits de profondeur 11 m.
La solution alcaline utilisée pour l'élaboration des matériaux géopolymères est le mélange d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec le silicate de sodium (Harjito et Rangan, 2005).
Pour les essais d'adsorption**,** le bleu de méthylène a été choisi comme colorant organique modèle, à cause de sa large utilisation en laboratoire. De plus, utilisé comme colorant de teinture de la soie, du coton, du bois, il est aussi disponible et toxique (Meink et *al*, 1977). C'est le prototype des colorants de taille moyenne. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

2.2- Méthodes

2.2.1- Elaboration de géopolymère à base d'argile du Bénin

2.2.1.1- Extraction du kaolin à partir de l'argile prélevée

L'échantillon d'argile prélevé subit plusieurs traitements dont les étapes sont : le broyage, le tamisage, la décarbonatation et l'extraction de la fraction argileuse.
Au cours de la formation du métakaolin, la fraction argileuse récupérée est calcinée à 800° C pendant 2 h (Zefeng et *al*., 2020). Le métakaolin ainsi obtenu est broyé.

2.2.1.2- Formation du géopolymère (Zarina et *al*., 2015 ; Zefeng et *al*., 2020)

Trois solutions alcalines activatrices de 50 mL sont préparées suivant un rapport molaire n(NaOH)/ $n(NaAlO_2)$ / n (Na_2SiO_3 $5H_2O$) = 0,3/ 0,3/ 0,8. Après 10 minutes d'agitation, il est ajouté 0,5g de CTAB et 1,5g de métakaolin. La suspension est mise en agitation à température ambiante pendant des temps convenables de 24h, 48h et 72h pour obtenir respectivement les géopolymères nommés Eti24, Eti48 et Eti72. Chaque géopolymère obtenu a subi une série de lavages par centrifugation/mixage à l'eau distillée

jusqu'à ce que le surnageant ait un pH pratiquement neutre. Chaque précipité obtenu est séché au four à 65°C pendant 24h puis broyé en poudre fine.

2.2.2- Caractérisation des matériaux.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX)) de l'argile d'Etigbo et des échantillons de géopolymères ont été réalisées (Figures 1 et 2) dans un laboratoire en Italie sur un appareil de marque Synchrotron elettra Italie sur une ligne de faisceaux MCX (Material Cristallography by X rayon) pour la détermination de la structure cristalline. Cet appareil a été utilisé sous une radiation de longueur d'onde (λ=1,033Å). Les diagrammes de diffraction des matériaux adsorbants ont été réalisés à l'aide du logiciel Origin 7 pour la superposition des graphes caractérisés.

2.2.3- Evaluation de la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène au laboratoire par les géopolymères élaborés

2.2.3.2- Absorption du bleu de méthylène

2.2.3.2.1- **Les méthodes d'analyse**

Plusieurs concentrations de solutions colorées de BM (5 ;10 ;15 ;20 ;30 ;50 ;100 ppm), ont été préparées et analysées par spectrophotométrie.

Les concentrations résiduelles (Ce) du BM sont déterminées à partir de l'adsorption en UV, à la longueur d'onde λ max= 665nm sur un spectromètre de type (NACH LAN'E DR 3900). Une courbe d'étalonnage est ensuite établie à 665nm, (Figure 3), pour tirer une relation entre l'absorbance et la concentration du BM en solution aqueuse. C'est une équation de la forme : **Abs = 0,0372*Ce + 0,1293 (1)**.

Les essais d'adsorption du bleu de méthylène par le géopolymère nommé Eti24 ont été évalués en procédant successivement à l'évaluation de l'effet de la masse, l'effet du pH du milieu aqueux et la cinétique d'adsorption

2.2.3.2.2- **Effet de la masse de l'adsorbant**

Les essais ont été réalisés par agitation de 100 mL de solutions du BM à 50 ppm, avec différentes masses (10 à 100mg) de géopolymères Eti24, dans des béchers de 250 mL, sous une agitation constante de 165 tr•min^{-1} pendant 48h, à 25 °C. Des volumes de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés grâce au centrifugeuse « VWR, CompactStar CS 4 » à la vitesse de 2500 rpm pendant une durée de 5 min et filtrés. La concentration résiduelle (Ce) du colorant a été déterminée, après lecture de l'absorbance à l'aide du spectrophotomètre (DR 3900), à la longueur d'onde appropriée (λmax = 665 nm) grâce à l'équation (1)

Le taux d'adsorption des masses de géopolymère introduit est évalué en utilisant la formule :

$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (2) \text{ ; Où}$$

Co est la concentration en ppm initiale du bleu de méthylène et Ce, la concentration d'équilibre, obtenue après 48 heures ;

En traçant le graphe du pourcentage d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant (Figure 4), Il a été fixé la masse maximale d'adsorbant *à* 70mg.

2.2.3.2.3- Effet du pH en milieu aqueux

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « WTW, pH 3110 ».

Des échantillons de géopolymères (Eti24), de masses toutes égales à 0,07 g ont été mélangés avec des volumes 100 mL de solutions de (BM) à 50 ppm, dans des béchers de 250 mL. Le pH des solutions a été ajusté sur une gamme allant de 2 à 12 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées d'acide chlorhydrique à 0,1M ou d'hydroxyde de sodium 0,1 M.

2.2.3.2.4- Détermination du point zéro de charges pHpzc

Pour déterminer le pH_{PZC}, on a utilisé la méthode de Crini et Badot (Crini et Badot, 2007). Dans chaque bécher, on a ajouté 70 mg de géopolymère. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le point d'intersection entre la courbe et la droite d'équation y = x indique le pHpzc. Un auteur a signalé qu'à un pH de solution plus élevé (pH ≥ pHpzc), les géopolymères sont probablement chargés négativement et améliorent l'adsorption des cations des colorants chargés positivement par des forces d'attraction électrostatiques (Ebrahimian, 2014).

2.2.3.2.5- Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de BM à des concentrations allant de 5 à 50 ppm, avec des masses de 0,07 g de géopolymères Eti24 à 25 °C. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et la concentration résiduelle du MB dans chaque solution a été déterminée.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption les modèles de Lagergreen de type pseudo 1er ordre et de type pseudo 2nd ordre ont été utilisés. Les équations de ces modèles sont :

- Pour une cinétique de type pseudo premier ordre :

$$\ln(Qe - Qt) = \ln Qe - Kt$$

Ou encore : $Q_t = Qe[1 - \exp(-k * t)]$ (3)

Où Qe et Q_t sont les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} respectivement à l'équilibre et au temps t ; K est le coefficient (min^{-1}).

- Pour une cinétique de type pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K'Q_e^2} + \frac{t}{Qe} \qquad (4)$$

Avec Qe et Q, les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} respectivement à l'équilibre et au temps t. K est le coefficient (g/mg.min), ou encore l'équation non linéaire $Q_t = \frac{k*Q_e^2*t}{1+k*Q_e*t}$ (5)

2.2.3.2.6- Isotherme d'adsorption

Des essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de BM à des concentrations allant de 10 à 150 ppm, avec des masses de 0,07 g de géopolymères (Eti24) à 25 °C. Le mélange est agité à 165rpm pendant 180 minutes. Des prélèvements de chaque échantillon ont été effectués, centrifugés et filtrés.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqué à cet équilibre d'adsorption et les paramètres caractéristiques pour chaque isotherme ont été déterminés.

La modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Langmuir est obtenue à partir de l'équation non linéaire $Qe = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e}$ (6)

Ce : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg / L ou en ppm).

Qe : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g).

q_{max} : capacité maximum d'adsorption du solide (mg / g) .

K_L : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L /m g) .

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle.

$$Qe = K_f.(Ce)^{1/n} \qquad (7)$$

- Qe : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption exprimée en mg/g.
- Ce : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution en mg/L.
- K_f : constante d'adsorption liée à l'énergie de liaison et exprimée en mg$^{(1-n)}$.L^n.g^{-1}.
- n : constantes adimensionnelle donnant une indication sur l'intensité de l'adsorption. C'est le facteur d'hétérogénéité et sa valeur est en général compris 2 et 10.

La modélisation d'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les modèles de Langmuir et de Freundlich, à partir des équations (6) et (7), est respectivement représentée.

3- resultats et discussion

3.1- Caractérisation du matériau argileux et des géopolymères élaborés

3.1.1- Caractérisation de l'argile Etigbo

La détermination de la composition minéralogique du matériau argileux de Etigbo est réalisée par la diffraction des rayons X (Figure 1). L'analyse de ce diagramme montre une présence de la kaolinite dans tous les solides avec des proportions variables. La présence de kaolinite et de quartz a été bien confirmée.

- *Analyse chimique*

Le Tableau ci-dessous présente la composition chimique d'un échantillon argileux d'Etigbo. De l'analyse de ces données, il ressort que la silice et l'alumine sont les oxydes majeurs dans l'échantillon, ce qui traduit qu'il est un aluminosilicate.

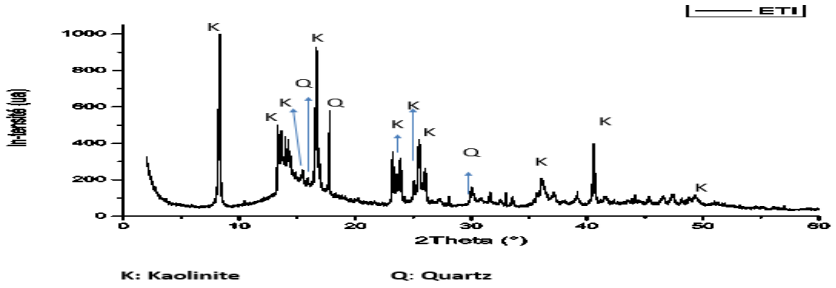


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) d'un échantillon argileux d'Etigbo

Tableau : Analyse chimique d'un échantillon d'argile de Etigbo										
Composition chimique	Si	Al	Fe	CaO	Mg	K	Na	S	CO2	Total
(%)	44,56	37,60	2,22	0,00	0,31	0,28	0,00	0,00	14,60	99,57

- le rapport silice/alumine est de 1,2 pour cet échantillon, ce qui est très voisin de celui des kaolins purs (1,1) (Yah et *al*., 1979). Ce résultat est conforme à celui obtenu par Laibi et *al* en 2017 avec l'argile d'Etigbo.
-

3.1.2- Caractérisation des géopolymères élaborés

Les géopolymères élaborés sont de meilleures qualités. En effet, les graphes issus de leur caractérisation à la DRX présentent une bosse indiquant que les composés élaborés sont amorphes (Figure 2).

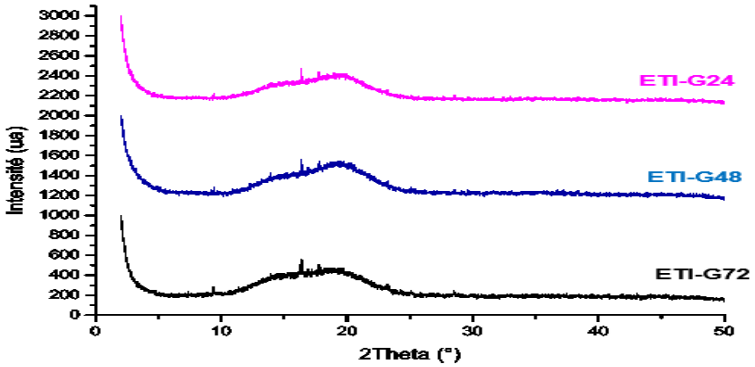


Figure 2 : diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des géopolymères Eti24, Eti48 et Eti72 élaborés.

Les petits pics observés marquent la présence d'impuretés par endroits, due à la présence de quelques traces d'autres particules comme le sodium qui n'ont pas été totalement éliminées au cours des séries de lavage des géopolymères à l'eau distillée. Pour obtenir un produit amorphe, il est nécessaire de disposer d'une grande quantité d'eau distillée pouvant suffire pour réaliser plusieurs lavages.

3.2- Résultats d'adsorption du bleu de méthylène

3.2.1- Tracé de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Le BM a absorbé, en solution aqueuse dans l'UV-Vis ; la longueur d'onde d'absorption maximale est trouvée à 665 nm. La stabilité de cette poudre à température et pH constants avait déjà été étudiée dans la littérature (Agane et Guiza, 2000). Une courbe d'étalonnage est ensuite établie à 665 nm. (Figure 3). On obtient la relation : **Abs = 0,0372xCe +0,1293** avec $\mathbf{R^2 = 0,998}$ pour des solutions diluées de bleu de méthylène.

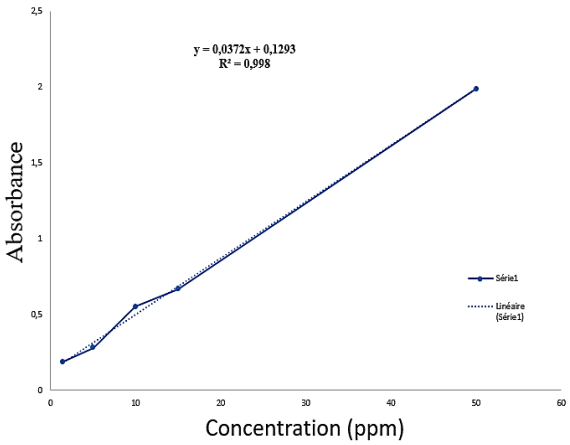


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du (BM).

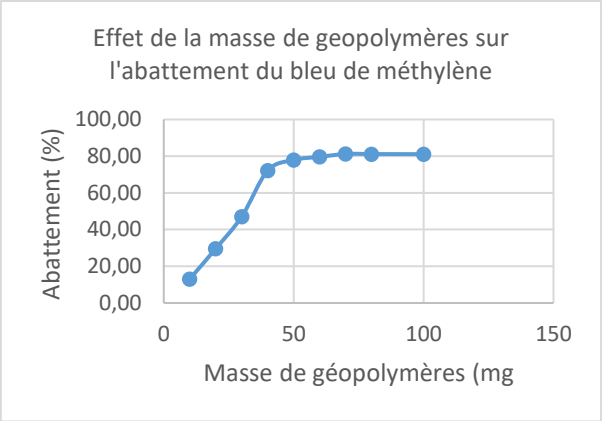


Figure 4 : Effet de masse du géopolymère.

3.2.2- Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 10 mg – 100 mg. La courbe de la figure 4 montre que l'efficacité de l'élimination du BM a augmenté de 13,08% à 47,01% pour une masse d'adsorbant variant de 10 à 30 mg respectivement puis de 72,11% à 81,20% avec une augmentation en masse d'adsorbant de 40 à 70 mg. Elle reste ensuite presque constante au-delà. Ceci est dû au fait qu'avec l'augmentation du dosage de l'adsorbant, plus de sites d'adsorption sont disponibles. Cependant, l'augmentation des sites a eu peu d'effet sur l'efficacité de l'élimination du BM pour une augmentation de la masse d'adsorbant (au-delà de 70 mg), en raison de l'établissement d'un équilibre à une concentration faible d'adsorbat dans la solution.

Une masse de 0,07 g de géopolymères est alors capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 81 %. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 0,07 g.

3.2.3- Effet du pH sur l'élimination du colorant

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de 2 à 12. Les quantités de colorant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure 5).

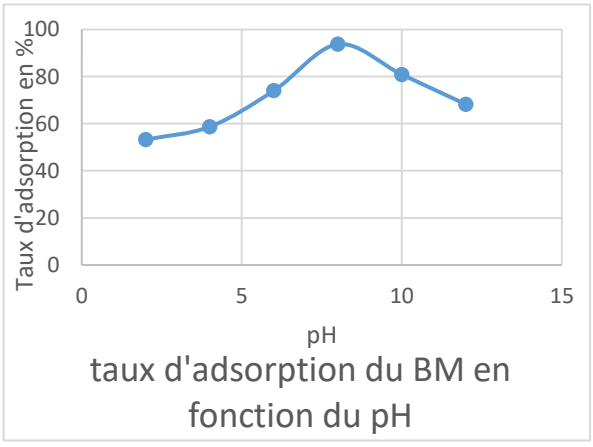


Figure 5 : Effet du pH.

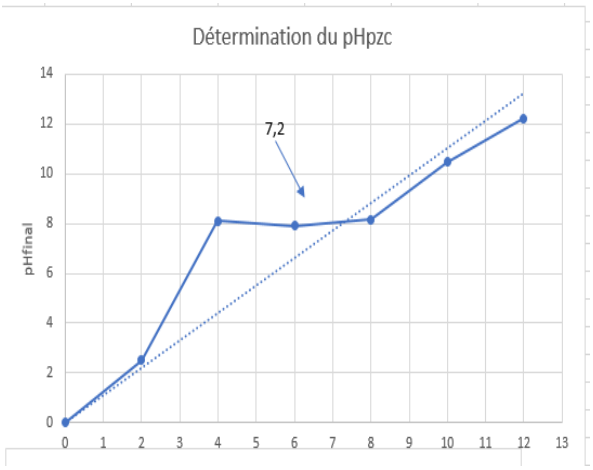


Figure 6 : Détermination du pHpzc.

Il ressort des résultats obtenus que :

- L'adsorption croit avec le pH jusqu'à pH = 8
- L'adsorption est particulièrement défavorisée à pH trop élevé (pH › 8).

On peut expliquer ces évolutions comme suit :

• A pH faible : l'adsorbant se caractérise par une capacité d'échange anionique : les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface, ce qui défavorise l'adsorption du B.M cationique.

• A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe : les OH^- se lient davantage et une charge négative se développe, donc les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface de l'adsorbant et favorise ainsi l'adsorption du B.M cationique.
Ofomaja a remarqué en 2007 que la rétention du BM sur un adsorbant augmente avec la charge négative de surface. Sachant que le point de charge zéro ou pH_{PZC} du géopolymère est sensiblement égal à 7,2, la charge de sa surface est positive en deçà de 7,2 (pH inférieur à 7,2) et négative au-delà (pH › 7,2). Dans ce dernier cas, les molécules de BM (espèces cationiques) devront être de plus en plus adsorbées en allant de pH 2 à 7,2 ; c'est ce qui justifie l'augmentation du taux d'adsorption 53,24% à 93,72% pour des valeurs de pH allant de 2 à 8.
• La diminution de l'adsorption du BM, à des valeurs de pH trop élevée (pH › 8), pourrait être due à une probable compétition entre les cations Na^+ de NaOH, plus petits et plus mobiles que ceux du colorant, les empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant (Elbariji et *al*., 2006). Ainsi des effluents industriels renfermant majoritairement de substances cationiques comme le bleu de méthylène sont très favorables pour cette adsorption.

3.2.4- Détermination du point zéro de charges pHpzc

Pour comprendre l'action de la charge nette portée par la surface de géopolymère dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC}. La figure 6 montre que le pH_{PZC} du géopolymère est sensiblement égal à 7,2. Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). Le géopolymère contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles, donc la charge électrique de l'adsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. Il a été rapporté que la rétention du BM sur un biosorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface (Ofomaja , 2007) . Cela explique que la rétention est plus remarquable quand le pH dépasse la valeur de 7,2.
En ce qui concerne les effluents industriels dont le pH avoisine 7 ou plus, le taux d'adsorption du BM serait d'au moins 85% pour l'adsorbant puisqu' une capacité d'échange cationique se développe selon que le milieu est de plus en plus basique. Donc l'adsorption du BM serait très favorable.

3.2.5- Evaluation des capacités de décoloration des géopolymères

3.2.5.1- Cinétique d'adsorption du BM pour différentes concentrations

La figure 7 montre l'effet de la concentration initiale du BM sur le taux de rétention à différents temps de contact. Pour les cinq concentrations utilisées (5, 10, 20, 30 et 50 ppm), le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 15 premières minutes environ tandis que la seconde, au-delà de 15 minutes, est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. La rétention globale est comparable pour les cinq concentrations avec des rendements de 61,99 ; 76,43 ; 86,87 ; 85,33 ; 92,08 respectivement. Ainsi le taux de rétention croit selon que la concentration initiale augmente.

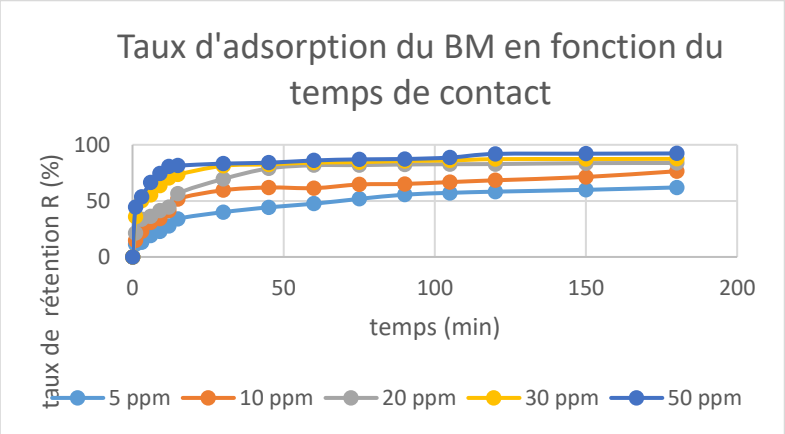


Figure 7 **:** Taux d'adsorption du géopolymère Eti24 pour diverses concentrations de BM en fonction du temps

On peut donc retenir que :

- Le temps d'équilibre, correspondant au temps du point d'adsorption maximale stable et identique à chacune des courbes tracées, est de 120 minutes. Généralement les temps d'équilibre dépendent de la matière première utilisée et du colorant. En effet, il a été rapporté que le temps d'équilibre d'adsorption du BM par des fibres de *Posodonia oceanica* est de 10 min et de 45 mn pour les rejets de pomelos (Ncibi *et al.*,2007 ; Hameed *et al.*, 2008).

La rapidité de l'adsorption dans les 15 premières minutes est due à l'abondance des sites d'adsorption dès le début des essais. Au fur et à mesure que ceux-ci sont remplis, le phénomène est réduit, jusqu'à sa stabilisation après 120 minutes. Ceci est en accord avec les résultats d'autres chercheurs dans la littérature (Kannan, 2002 ; Garg, 2003).

- Les modèles de Lagergreen de cinétique d'adsorption de type pseudo 1er ordre puis celle de type pseudo 2nd ordre ont été exploré. En traçant les courbes des figures 8,9, 10, 11et 12 avec le logiciel Origin Pro 2022, on retrouve les coefficients d'adsorption selon ces modèles ainsi que les capacités d'adsorption d'équilibre (Qe), les valeurs expérimentales étant respectivement 4,428 ; 10,918 ; 23,936 ; 37,492 ; 65,922 pour les différentes concentrations allant de 5 ppm à 50 ppm.

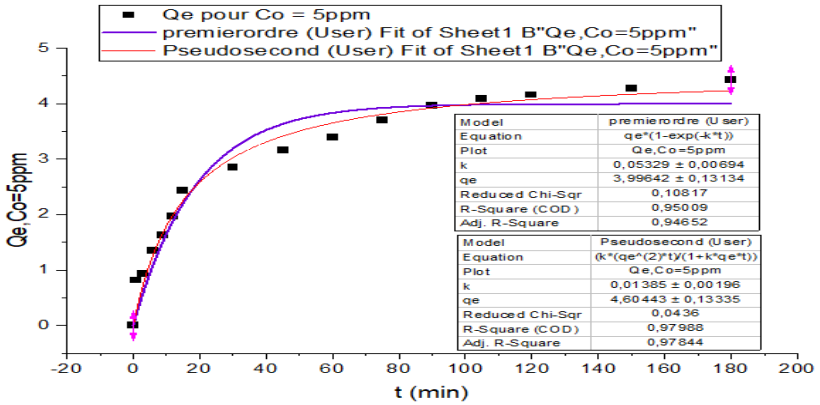


Figure 8 : Modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM à Co = 5 ppm.

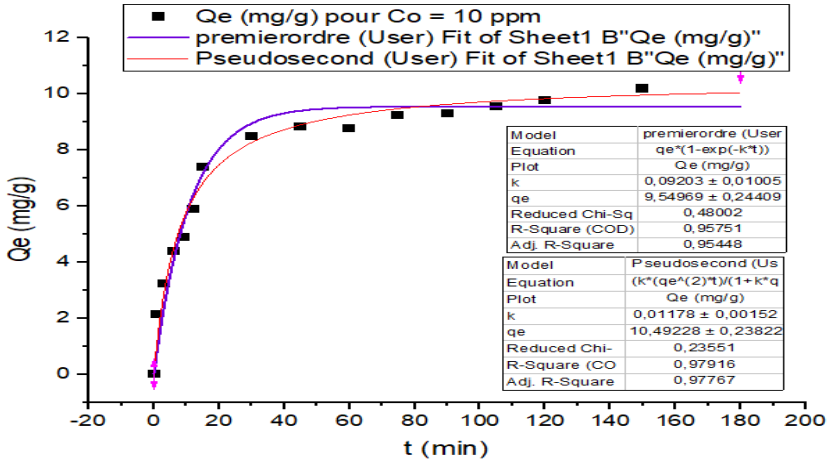


Figure 9 : Modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM à Co = 10 ppm.

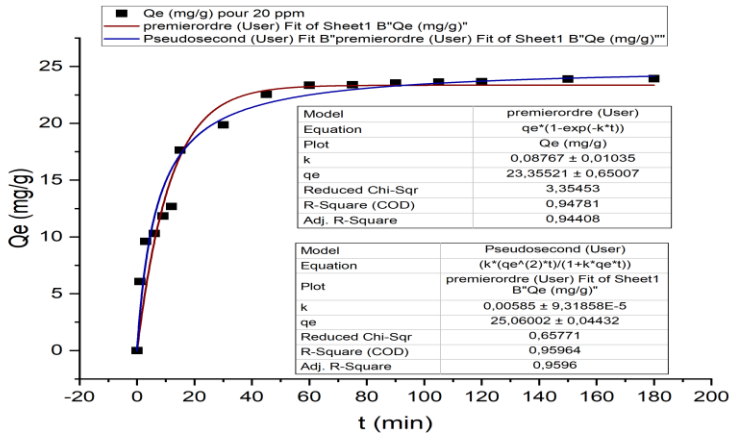


Figure 10 : Modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM à Co = 20 ppm.

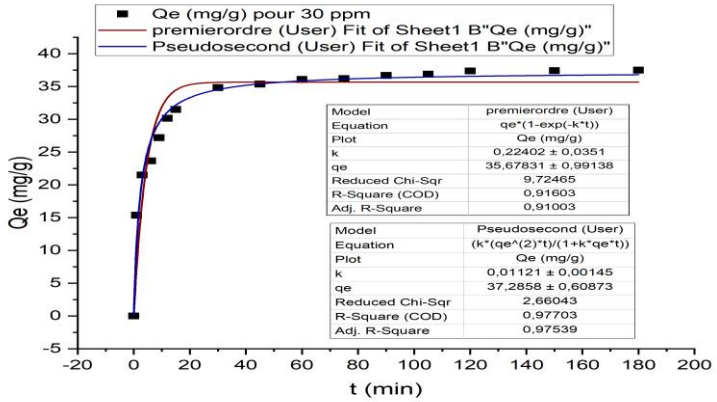


Figure 11 : Modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM à Co = 30 ppm.

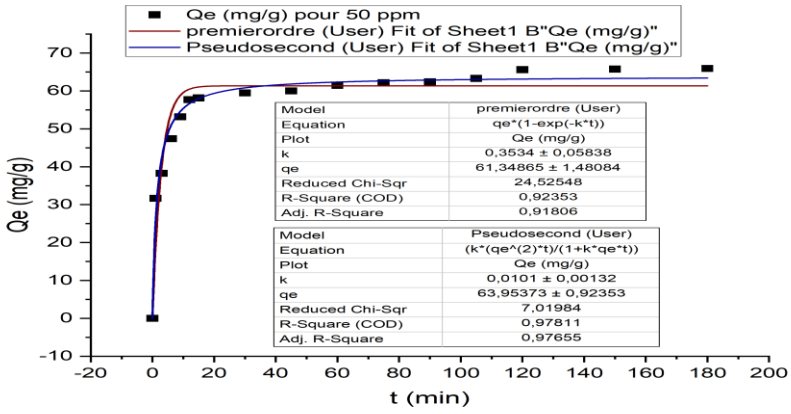


Figure 12 : Modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM à Co = 50 ppm.

Des courbes tracées, il en ressort que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ces deux modèles sont largement mieux représentées par le modèle du deuxième ordre qui donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption car les valeurs R^2 obtenues pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont inférieures à celles du modèle cinétique de pseudo-second ordre.
Les capacités d'adsorption d'équilibre (Qe) calculées en utilisant ce modèle sont également très proches de celles expérimentales (Qexp) trouvées. Ce qui n'est pas le cas du modèle d'adsorption de type pseudo 1er ordre. Nous pouvons donc dire que l'adsorption du BM par le géopolymère Eti24 suit un modèle

cinétique pseudo 2nd ordre. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption du MB sur différents adsorbants par plusieurs auteurs (Bulut et Aydin, 2006 ; Postai et *al.*, 2016). On peut en déduire que l'équation du second ordre s'adapte mieux aux données d'adsorption que le modèle du premier ordre.

3.2.5.2- Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La figure 13 ci-dessous montre, à température constante, la relation entre la capacité d'adsorption à l'équilibre (Qe) et la concentration de BM en solution (Ce) appelée isotherme d'adsorption.

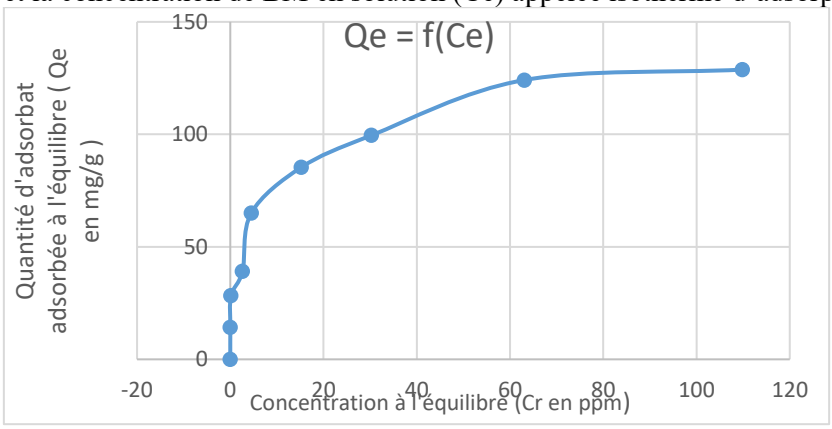


Figure 13 : L'isotherme d'équilibre d'adsorption : (m = 70 mg ; V = 100 ml ; t = 180 min). L'allure de cet isotherme d'équilibre d'adsorption est celle de l'isotherme de type L. Pour interpréter le phénomène d'adsorption du BM sur le géopolymère Eti 24, nous avons appliqué les modèles de Freundlich et Langmuir.

3.2.5.2.1- Modèle de Langmuir (Azadeh et *al.*,2014)

-La modélisation d'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Langmuir est représentée sur la Figure 14 ci- dessous :

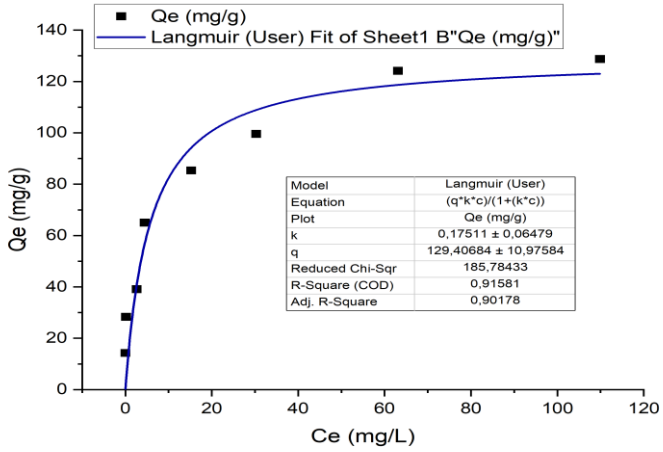


Figure 14 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par le géopolymère Eti24

3.2.5.2.2- Modèle de Freundlich (Khelifi et *al.*, 2016)

La modélisation d'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le modèle de Freundlich est représentée sur la Figure 15.

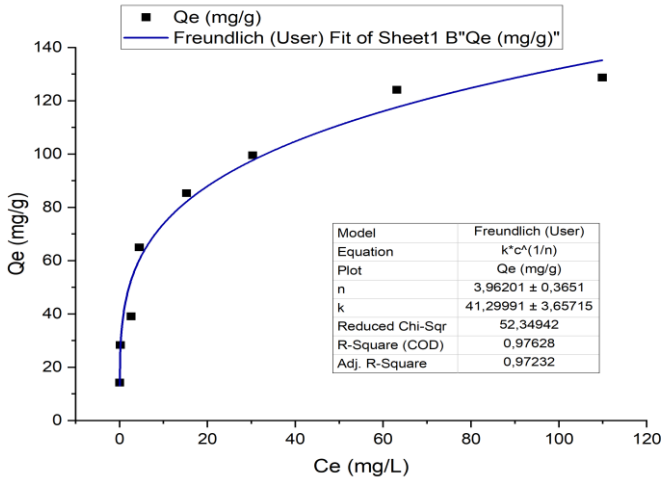


Figure 15 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par le géopolymère Eti24

Les figures 14 et 15 représentent respectivement les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le géopolymère Eti24. Les constantes caractérisant chacun des systèmes ont été déterminées. La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Freundlich. On peut déduire que le modèle le plus idéal pour définir l'adsorption du BM est celui de Freundlich. Selon les hypothèses de Freundlich, nous pouvons dire que l'adsorption s'est effectuée sur des surfaces hétérogènes car ces sites ne sont pas tous équivalents, ils ont des énergies d'adsorption différentes.

Conclusion générale

Des expériences d'adsorption du BM par le géopolymère nommé Eti24 ont été réalisées. Il en ressort des paramètres mesurés que le temps de contact optimal est de 120 minutes, la capacité d'adsorption maximale déterminée avec le modèle de Langmuir est de 129,41 mg/g avec un taux d'adsorption d'au moins 85% à pH ≥ 7.

Le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption et la cinétique d'adsorption est de type pseudo-second ordre.

Ces résultats révèlent que le géopolymère utilisé est très efficace dans l'élimination du BM à des concentrations relativement faibles, donc les argiles de Etigbo à Kétou peuvent être de bonnes matières premières.

Nous envisageons étudier ultérieurement, la régénération de la surface des argiles ou l'incorporation d'une étape de dégradation des polluants organiques.

Références

Agane, M., Guiza, M. (2000). Elimination D'un Colorant Des Effluents De L'industrie Textile Par Adsorption, Ann. Chim. Sci. Mat, 25 : 615-626.

Arami M., Limaee N.Y.,Mahmoodi N.M. et Tabrisi N.S. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. J. Colloid Interface Sci., 288, 371-376.

Azadeh. E. P., Elham. S., Moslem. B., Mohammad. S. E. (2014). Alkali Treated Foumanat Tea Waste As An Effi Cient Adsorbent For Methylene Blue Adsorption From Aqueous Solution. Water Resources And Industry, 6: 64–80.

Barreca S., Orecchio S., A. (2014). Pace, Appl. Clay Sci. 99 :220–228.

Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A., Ait-Ichou Y., (2008). J. Environ. Sci. 20 : 1268–1272.

Benaissa, A., Kacem, C. (2011). Etude De La Dégradation Photocatalytique D'un Colorant Synthétique Et D'un Tensioactif. Thèse De Doctorat En Sciences. Université Mentouri Constantine.

Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G., (2006). Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier.

Bulut,Y., And Aydin, H. (2006). A Kinetics And Thermodynamics Study Of Methylene Blue Adsorption On Wheat Shells. Desalination, 194(1-3) :259-267.

Choy K.K.H., Mckay G., et Porter J.F., (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resour. Conserv. Recycl., 27, 57-71.

Crini G. Et P.M. Badot (2007). Traitement Et Epuration Des Eaux Industrielles Polluées. Presses Universitaires De Franchecomté, Besançon, France, 352.

Dbrowski A., Hubicki Z., Podkocielny P., Robens E., (2004). Chemosphere. 56 (2) :91–106.

Djeffel .(2011). Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Du Bleu De Méthylène Sur Le Kaolin. Mémoire De Master En Chimie. Faculté Des Sciences Exactes Et S.N.V. Université Larbi Ben M'Hidi (Oum El Bouaghi).Algérie.71p
Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E.,Badrouh, M., And Emami, M.S.(2014).Alkali Treated Foumanat Tea Wasteas An Efficient Adsorbent For Methylene Blue Adsorption From Aqueous Solution. Water Resources And Industry,6:64-80.
Elbariji S., Elamine M., Eljazouli H., Kabli H., Lacherai A. et Albourine A., (2006). Traitement et valorisation des sous – produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. C.R. Chimie, 9, 1314- 1321.
El-Naas M.H., Al-Muhtaseb S.A., Makhout S.J., (2009). Hazard. Mater. 164: 720–725.
El-Qada E., Allen S. et Walker G., (2008). Chemical Engineering 142 (1).
Ennigrou D.J., Gzara L., Ben Romdhane M.R., Dhahbi,(2009). Desalination. 246 (1-3): 363–369.
Faria P.P.C., Órfao J.J.M. et Pereira M.F.R., (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Res., 38, 2043-2052.
Garg, V. K., Gupta, R., Yadav,A.B.,And Kumar, R. (2003). Dye Removal From Aqueous Solutionby Adsorption On Treated Sawdust. Bioresource Technology,89(2): 121-124.
Ghosh D. et Bhattacharyya K.G. (2002). adsorption of methylene blue on kaolinite. Appl. Clay Sci., 20, 295-300.
Gomez V., Larrechi M.S., et Callao M.P., (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. Chemosphere., 69, 1151-1158.
Hachoumi I., El Ouahabi I., Slimani R., Cagnon B.,El Haddad M., El Antri, Lazar S., Mater J., (2017). Environ. Sci. 8 (4) : 1448–1459.
Hameed B.H.,El-Khaiary M.I.(2008), J. Hazard. Mater. 157 :344–351.
Harjito D. And Rangan B. V., (2005) . Development And Properties Of Low-Calcium Fly Ashbased Geopolymer Concrete. Research Report Gc1. Faculty Of Engineering, Curtin University Of Technology Perth, Australia 94. Hazourli S., Ziati M., Hazourli A. et Cherifi M. (2007). Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes. Rev. Ener. Renouv., ICRESD 07 Tlemcen, 187-192.
Hwang M., Chen K., J. (1993). Appl. Polym. Sc. 49 :975–989.
Juang R.S., Wu F.C. et Tseng R.L. (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525-531.
Kacha S., Derriche Z. et Elmaleh S. (2003). Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. Water Environ. Res., 75, 15-20.
Kannan, N., And Meenakshisundaram, M. (2002). Adsorption Of Congo Red On Various Activated Carbons. Water, Air, And Soil Pollution, 138(1-4):289-305.
Khelifi O., Mehrez I., Ben Salah W., Ben Salah F., Younsi M., Nacef M., Affoune A.M. (2016). Etude de L'adsorption Du Bleu De Méthylène (Bm) A Partir Des Solutions Aqueuses Sur Un Biosorbant Préparé A Partir Des Noyaux De Datte Algérienne. Larhyss Journal, 28: 135-148.
Khater, H.M., Ezzat,M.,And Nagar,A.M.El.(2016).Alkali Activator Eco-Friendly Metakaolin/Slag Geopolymer Building Bricks. Chemistry And Materiels Research,8(1),21-32.
Kumar K.V., Ramamurthi V., Sivanesan S., (2004). J. Coll. Int. Sci. 284(14).
Laibi A.B., Gomina M., Sorgho B., Sagbo E., Blanchart P., Boutouil M., Sohounhloule D. K. C., (2017). Caractérisation Physico-Chimique Et Géotechnique De Deux Sites Argileux Du Bénin En Vue De Leur Valorisation Dans L'éco-Construction. International Journal Of Biological And Chemical Sciences.11(1): 499-514.
Meink F., Stoof H., Kohshchuter H., (1977). Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2éme édition.
Mondal B.,SrivastavaV.C., Kushawaha J.P.,Bhatnagar R.,Singh S., Mall I.D., (2013) Sep. Purif. Technol. 109: 135–143.
Namasivayam C., Thamaraiselvi K., Yamun R J, (1994). Pest.Scie.
Naseem R., Ikram M. and Tahir S. S. (1999) Adsorption Sci. Technol. 17(5).
Nawar S., Doma H., (1989). Sci. Total Environ. 79: 271–279.
Ncibi,M,C., Mahjoub, B., Seffen, M.(2007). Kinetic And Equilibrium Studies Of Methylene Blue Biosorption By Posidonia Oceanica (L) Fibres, J. Hazard. Mater. B 139: 280-285.
Ofomaja A.E., (2007). Kinetics And Mechanism Of Methylene Blue Sorption Onto Palm Kernel Fibre. Process Biochemistry, 42:16–24.
Paradas E.G., Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C., Perez M., (1993). Chemical Technology and Biotechnology, 56.
Pekkuz H., Uzun I. et Guzel F. (2008). Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust. Bioresour. Technol., 99, 2009-2017.
Postai,D. L., Demarchi,C.A., Zanatta, F., Melo,D. C. C., And Rodrigues, C. A., (2016). Adsorption Of Rhodamine B And Methylene Blue Dyes Using Waste Of Seeds Of Aleurites Moluccana, A Low Cost Adsorbent. Alexandria Engineering Journal, 55(2): 1713-1723.
Roulia M. et Vassilliadis A.A., (2005). interactions between C.i. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. J. Colloid Interf. Sci., 291, 37-44.Tocchi C.,Federici E., Fidati L., Manzi R., Vincigurerra V., Petruccioli M.. (2012). Water Res. 46 :3334–3344.
Verma A.K.,Dash R.R., Brunia P., J (2012). Environ. Manage. 93 : 154–168.
Williams RB, Environmental US (2005). Bentolite, kaolin, and selected clay minerals: Environmental health criteria. 15:1-196
Xu, M.X., He, Y., Liu, Z.H., Tong, Z.F., Cui, X.M.,(2019). Preparation of geopolymer inorganic membrane
andpurification of pulp-papermaking green liquor. Appl. Clay Sci. 168, 269–275.

Yah Oh, Fripiat Jj. (1979). Data Handbook For Clay Minerals And Other Non-Metallic Minerals. Pergamon Press.
Yu R.,Yeh L. et Thomas A. (1995). Color removal from wastewater by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies. J. Chem. Technol. Biotechnol., 63, 48-55.
Zarina Yahya Khairul Nizar Ismail, Rafiza Abd Razak And Andrei Victor Sandu, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Kamarudin Hussin, (2015). Effect Of Solids-To-Liquids, Na2sio3-To-Naoh And Curing Temperature On The Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Géopolymérisation System, Materials.8: 2227-2242; Doi:10.3390/Ma8052227.
Zhang Y., Causserand C., Aimar P., Cravedi J.P.,(2006). Water Res. 40 : 3793–3799.
Zefeng Yu, Weifeng Song , Jiayao Li, Qiuhua Li, (2020). Improved Simultaneous Adsorption Of Cu(Ii) And Cr(Vi) Of Organic Modified Metakaolin-Based Geopolymer, Arabian Journal Of Chemistry. 13: 4811–4823.

EVALUATION DE LA QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX DU CANTON DE BANGELI

Bouwèdèo TOI BISSANG [*1,3], Gnon BABA [1,2], Ogouvidé AKPAKI [1]

[1]*Laboratoire Chimie Organique et Sciences de l'Environnement (LaCOSE), Faculté des Sciences et Technique, Université de Kara ; B.P 404 Kara-Togo*
[2]*Laboratoire ~~de~~ Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé ; BP 1515 Lomé-Togo.*
[3]*Laboratory of Environmental Technologies (LET),* Department of Civil Engineering, Institute of Water, University of Granada, Ramón y Cajal Street, 4, 18071 Granada, Spain.
Auteur correspondant: tbissang2@gmail.com*, Tél : 0022892298857

Résumé
Les eaux de consommation nécessitent une excellente qualité physico-chimique. Elles ne doivent donc contenir aucune substance nuisible ou qui peut porter atteinte à la santé du consommateur. Afin de contribuer au contrôle de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et animale du canton de Bangéli, notre étude a porté sur la qualité physico-chimique et l'état de pollution chimique des eaux de ce canton en se servant de l'indice de qualité des eaux (IQE). Un total de 28 points a été retenu, constitué de 22 forages, 2 puits et 4 points d'eau de surface. Les analyses sont réalisées en saisons sèche et pluvieuse et ont porté sur les paramètres comme le pH, la conductivité (EC), la température, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}, TH, Ca^{2+}, Na^+, K^+, Fe et Cl^-. Il ressort de ces résultats que les eaux de surface et 66,66% d'eaux souterraines présentent une teneur en fer supérieure à 0,3 mg/L. Tous les autres paramètres respectent les normes sauf un puits où la teneur en nitrates dépasse la valeur normative (50 mg/L). Les indices de qualités calculés ont permis de rendre compte que les eaux de surface et 42% d'eaux souterraines analysées sont de mauvaise qualité (IQE > 100).
Mots clés : Canton de Bangéli, qualité physico-chimique des eaux, indice de qualité, mauvaise qualité

1. Introduction

L'eau est une ressource naturelle indispensable à la vie. Le maintien de sa qualité est une préoccupation majeure pour une société qui doit subvenir à des besoins en eau de plus en plus importants. Elle joue un rôle très important dans le développement socio-économique d'un pays. Ainsi, les ressources en eau constituent une préoccupation majeure dans les pays à climats arides ou semi-arides comme elles sont absolument essentielles pour le développement des activités humaines, économiques et sociales (Ayah et al., 2015). Les eaux souterraines offrent d'excellentes sources d'approvisionnement en eau potable. Cependant, l'utilisation de ces ressources en eau et l'accroissement des activités anthropiques ont engendrés de sérieux problèmes du fait d'un manque de protection de l'environnement (Cherif et al., 2020; Deh et al., 2012). De plus, la qualité de l'eau est affectée par des facteurs naturels, notamment la structure géologique et la minéralogie, les précipitations et les ruissellements (Jean-franc et al., 2008; Chigor et al., 2013; Malik et al., 2020; Raj et al., 2021 ; Mahjoub et al., 2023). La contamination des eaux souterraines est devenue donc l'un des problèmes les plus graves au monde au cours des dernières décennies (Sadat-Noori et al., 2014a). Dans le canton de Bangéli, l'alimentation en eau potable est assurée par les eaux souterraines. Des études ont été menés de 2015 à 2017 pour évaluer la qualité chimique de ces eaux (Akpaki et al., 2017). Ces travaux ont été menés au moment où l'extraction de fer se déroulait. Mais depuis 2017 que les travaux d'extraction de fer dans la zone ont cessés, aucune recherche n'a portée sur l'évaluation de la qualité physico-chimique des eaux de cette zone. De plus, les déchets miniers abandonnés sur le site sont soumis aux intempéries (vent, pluie...). Il s'avère donc nécessaire d'évaluer la qualité physico-chimique de ces eaux d'après mine. Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'évaluation de la qualité physico-chimique des eaux. On peut citer parmi ces méthodes celle utilisant l'Indice de Qualité de l'Eau (IQE) (Pius et al., 2012, 2012; Sadat-Noori et al., 2014b; Saeedi et al., 2010). Cette méthode est largement utilisée pour l'évaluation de la qualité des eaux souterraines dans le monde entier en raison de sa capacité à exprimer pleinement les informations sur la qualité de l'eau et constitue l'un des outils les plus efficaces et l'un des paramètres importants pour l'évaluation et la gestion de la qualité des eaux souterraines. Ce travail consiste à analyser les paramètres globaux des eaux de surface et souterraines et à calculer l'indice de qualité de ces eaux afin d'hiérarchiser les zones à risques.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Zone d'étude

Bangéli est un canton de la préfecture de Bassar et située à environ 36 km à l'Ouest de la ville de Bassar (Figure 1). Elle est située entre le 09° 42 min 19´ de latitude Nord et le 0° 62 min 43´ de longitude Est. Ce canton qui abrite de riches gisements de minerais de fer sous forme d'hématites ont permis à une vaste industrie de production de fer de s'y développer dès le début de l'âge du fer (de Barros et al., 2020). Le travail du fer se faisait depuis des décennies. La mine de fer de Bangéli est exploitée par la société MM Mining SA sur la base d'un accord d'investissement le 7 août 2006 avec l'Etat togolais. Les activités minières pourraient couvrir une superficie d'environ 3708 km² dans l'unité structurale du Buem et d'environ 11621 km² dans l'unité structurale de l'Atakora. Autour de la mine, il existe de grandes quantités de déchets et des minerais abandonnés depuis l'arrêt des activités en 2017(Tchanadema et al., 2021). Ces déchets se dispersent dans l'environnement sous l'action des facteurs naturels ; en aval du site, se trouve un retenu d'eau construit sur le marigot baptisé «rivière ledjolé» par les autochtones. Le trop plein de ce retenu se déverse dans le marigot. Les eaux de ce retenu servaient au lavage des minerais avant leur transport. Aujourd'hui, cette eau est utilisée pour la consommation animale. La réserve est estimée à 500 millions de tonnes et est située à une profondeur d'environ 10 à 30 mètres de la surface du sol. Le minerai de fer est principalement concentré sur une longueur de 50 km au niveau de la colline de Bangéli avec des proportions de fer variant entre 35 et 55 % (Tchanadema et al., 2021). La région bénéficie d'un climat de type tropical guinéen avec deux saisons : une saison sèche dominée par les alizés du nord (l'harmattan) qui dure de Novembre à Mars et une saison des pluvieuses dominée par les alizés du sud (la mousson) qui dure d'Avril à Octobre. Les moyennes thermiques annuelles varient de 26,4°C à 28,3°C et les précipitations annuelles moyennes varient entre 1000 et 1800 mm.

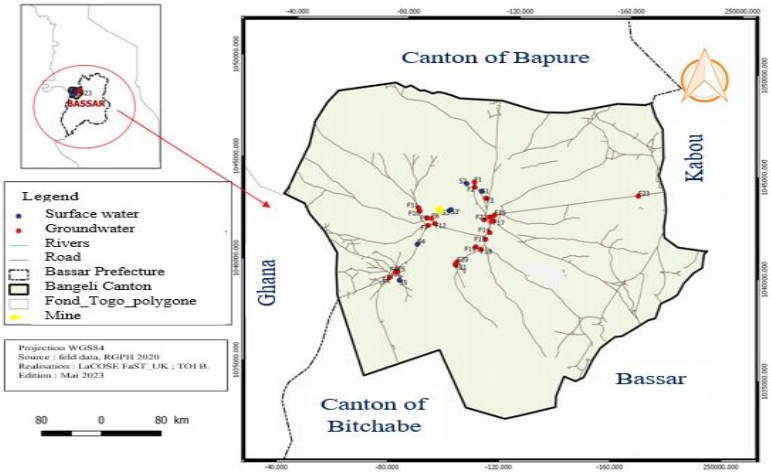


Figure 1 : Carte du Canton de Bangéli avec les points d'échantillonnage

2.2. Méthodologie et données utilisées

2.2.1. Echantillonnage

Un total de 28 échantillons d'eaux par saison (en Avril et en Août) a été prélevé dont 4 eaux de surfaces, 2 puits et 22 forages. Les échantillons ont été collectés dans des bouteilles en polyéthylène après un pompage de 5 à 10 min. Les bouteilles ont été préalablement lavées puis rincés à l'eau distillée. Au niveau de chaque point de prélèvement, la bouteille est rincée trois fois avec l'eau du point de prélèvement avant l'échantillonnage. Ces bouteilles sont remplies afin d'éviter une oxydation de certains éléments en présence de l'oxygène puis transportées au laboratoire à 4° C. Plusieurs paramètres physico chimiques ont été déterminés in *situ* : le pH, la température et la conductivité. Le pH est déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque Sartorius PT-10 et la conductivité à l'aide d'un conductimètre de marque ELMETRON de type CC – 411. Les composés phosphorés, azotés et sulfatés sont déterminés par la méthode colorimétrique décrite par Rodier et al (2009) ; le fer total est déterminé par la méthode d'orthophénantroline à l'aide d'un spectrophotomètre de marque GENESYS 10S UV-VIS. Les chlorures et l'indice de permanganate sont déterminés par les méthodes volumétriques. La concentration des éléments majeurs (Na, K, Mg et Ca) a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAA) de marque iCE 3000 SERIES THERMO FISCHER.

2.2.2. Indice de qualité de l'eau

L'indice de qualité de l'eau (IQE) est un outil efficace pour communiquer des informations sur la qualité de l'eau pour les citoyens concernés et les décideurs (Amadi et al., 2010). Il est appliqué dans cette étude pour évaluer la qualité des eaux souterraine et de surface en raison de son utilité à la compréhension des problèmes de qualité de l'eau (al-Hadithi, 2012; Cherif et al., 2020). Il a pour but de donner une valeur unique à la qualité d'une eau. On peut alors comparer la qualité des différents échantillons sur la base de la valeur d'index. Pour déterminer la potabilité des eaux souterraines et de surfaces, l'équation 1 a été utilisée pour le calcul de l'indice de qualité de l'eau (Srinivas et al., 2011).

$$IQE = \frac{\sum_{i=1}^{n} W_i q_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i} \qquad Équation\ 1$$

Où, Wi est un facteur de pondération calculé en utilisant l'équation 2 ;

$$\boldsymbol{W_i = \frac{K}{S_i}} \quad \textbf{Équation 1}$$

Où, S_i : Valeur normale du paramètre de qualité de l'eau i, pour notre étude ce sont les normes OMS 2017

K : est une constante de proportionnalité, qui est considérée comme 1,0 (Cherif et al., 2020), n est le nombre total de paramètres de qualité de l'eau.

L'indice d'évaluation de la qualité de chaque paramètre utilisé (qi) (Equation 3)

$$\boldsymbol{q_i = \frac{V_a - V_i}{S_i - V_i} * 100} \quad \textbf{Équation 2}$$

Où, q_i : L'indice d'évaluation de qualité pour le paramètre de qualité de l'eau i,

V_a : Valeur réelle du paramètre de qualité de l'eau i^{ème} obtenue à partir des résultats obtenus,

V_i : Valeur idéale du paramètre de qualité de l'eau i -ème obtenue à partir des tableaux standards, V_i pour pH = 7 et pour les autres paramètres, il est équivalent à zéro (Cherif et al., 2020; Srinivas et al., 2011).

Dans cette étude, pour le calcul de l'indice de qualité de l'eau, le facteur de pondération W_i de chaque paramètre analysé est d'abord calculé puis l'indice d'évaluation q_i est évalué sur la base des résultats d'analyse. Une classification des IQE sera faite suivant le tableau 1. Les valeurs standard de l'OMS, les valeurs idéales et les facteurs de pondération des paramètres de qualité de l'eau sont répertoriés dans le tableau 2

Tableau 46 : Statut de la qualité de l'eau basée sur IQE (Amadi et al., 2010)

Class	Quality index	Definition of the quality class
01	< 50	Excellent quality
02	50 - 100	Good quality
03	100 - 200	Poor quality
04	200 -300	Very poor quality
05	> 300	Unfit for human consumption

Tableau 47 : valeurs idéales et facteurs de poids de l'eau (Srinivas et al., 2011)

Parameters	Ideal value (Vi)	Standard Value (Si)	Relative weight (Wi)	Constant (K)
pH	7	6,5 à 9	0,1111	1
EC (mg/L)	0	1000	0,001	1
Cl^- (mg/L)	0	250	0,004	1
Iron (mg/L)	0	0,3	3,3333	1
SO_4^- (mg/L)	0	250	0,004	1
Ca^{2+} (mg/L)	0	75	0,0133	1
Na^+ (mg/L)	0	200	0,005	1
K^+ (mg/L)	0	12	0,0833	1
Mg^{2+} (mg/L)	0	30	0,0333	1
TH (mg/L)	0	300	0,0033	1
HCO_3^- (mg/L)	0	400	0,0025	1
NO_3^- (mg/L)	0	50	0,02	1
NH_4^+ (mg/L)	0	1,5	0,6666	1
NO_2^- (mg/L)	0	3	0,3333	1
PO_4^{3-} (mg/L)	0	5	0,2	1

IP (mg/L)	0	5	0,2	1

3. Résultats et discussion

Les figures 2 à 8 et le tableau 3 présentent les teneurs des paramètres physico-chimiques de l'eau des 28 échantillons. L'évaluation de l'état de qualité de l'eau basé sur l'IQE est présentée aux figures 4 et 5.

3.1. Qualité de l'eau

La figure 2 présente les variations de la conductivité et du pH en fonction des points d'échantillonnages. L'analyse de cette figure montre qu'à l'exception des points P1, P2, S1 et S3, le pH respecte la valeur guide de l'OMS. En effet, le pH de l'eau potable se situe normalement entre 6,5 et 9 selon les recommandations de l'OMS (OMS, 2011). Le pH de ces trois points d'eaux est acide. Il s'agit des eaux de puits et des eaux de surface du site minier abandonné et en aval du marigot Lédjolé. Le contact de ces eaux avec les métaux entrainerait la dissolution de ces derniers et peut entrainer un drainage minier acide.

La conductivité électrique est la capacité de l'eau à laisser passer le courant électrique et est exprimée en microsiemens par centimètre (µS/cm). La minéralisation des eaux souterraines de Bangéli est relativement élevée. Les valeurs oscillent entre 2863 ± 3 µS/cm et 842 ± 2 µS/cm (Figure 2). Les points F4, F5, F6, F10, F11 et P2 présentent des valeurs supérieures à 1100 µS/cm qui est la valeur guide de l'OMS. Il s'agit des eaux souterraines ; ces résultats de cette étude sont partiellement en contradiction avec ceux d'Akpaki et al (2015-2017). En effet, la précédente étude donnait des valeurs comprises entre 34 ± 26.9 et 385 ± 63.9 µS/cm. Cette forte minéralisation des eaux souterraines pourrait s'expliquer par le fait qu'elles ont eu à traverser plusieurs couches géologiques en entrainant la dissolution des minéraux. Contrairement aux eaux souterraines, les eaux de surface ont une faible minéralisation (conductivité électrique inférieure à 250 µS/cm (Figure 2)).

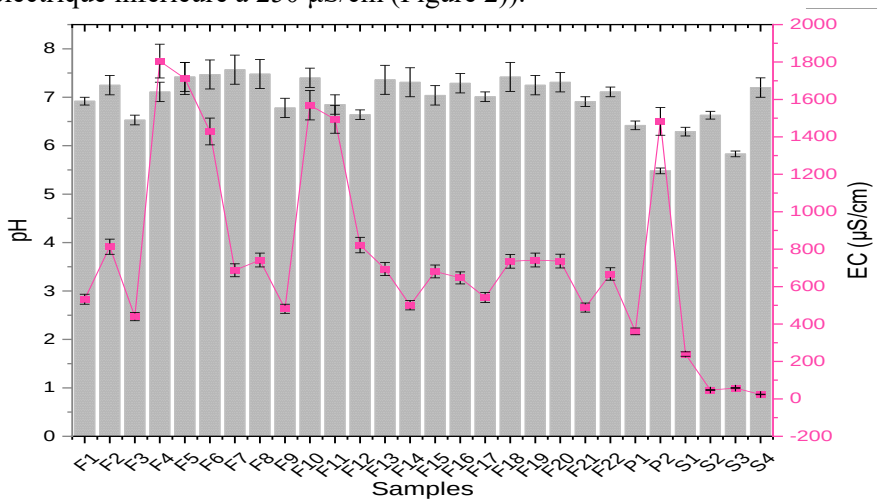


Figure2 : Variation de la conductivité et du pH en fonction des points d'échantillonnages

La Figure 3 présente les résultats des teneurs en calcium, en magnésium et la dureté des eaux des différents points échantillonnés. L'analyse de la figure 3 montre que tous les échantillons d'eau présentent de faibles valeurs de dureté, il s'agit des eaux douces car TH < 70 mg/ (Lagnika et al., 2014). Les variations de la dureté totale (TH) constatée dans les eaux des différents points peuvent être liées à la nature du sol de la zone d'étude. Les valeurs enregistrées varient de 2,7 ± 0,5 mg/L à 30 ± 0,1 mg/L (Figure 3). Selon les normes OMS (2017) relatives à la potabilité des eaux, la dureté totale ne doit pas dépasser 300 mg/L. Les résultats obtenus respectent donc les directives de l'OMS en ce qui concerne ce paramètre. L'analyse des résultats de la figure 3 montre aussi que les teneurs en calcium et magnésium sont inférieurs aux valeurs guides de l'OMS. En effet, les teneurs en calcium varient de 1,3 ± 0,01 mg/L à 17,8 ± 0,2 mg/L et celles en magnésium oscillent entre 0,75 ± 0,01 et 13,15 ± 0,2 mg/L (Figure 3).

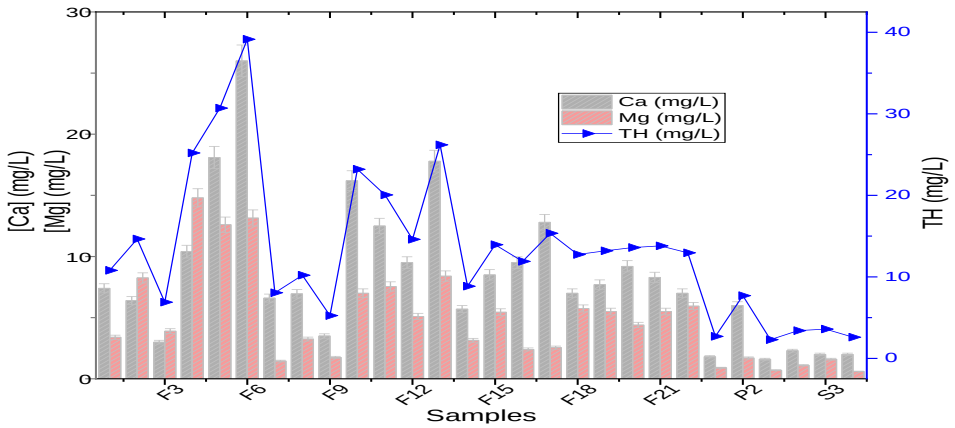


Figure 3 : Teneurs en calcium, magnésium et dureté totale de l'eau

La Figure 4 présente les variations des teneurs en ammoniums, en nitrites et en ortho-phosphates dans les eaux de Bangéli. Une analyse de la figure 4 montre que les eaux de la zone d'étude ont des teneurs faibles en ammonium, en nitrites et en ortho-phosphates. Toutes les eaux analysées respectent les directives de l'OMS concernant ces paramètres. En effet, l'OMS recommande des teneurs inférieurs à 1,5 ± 0,1 mg/L pour l'ammonium, 3 mg/L pour les nitrites et 5 mg/L pour les ortho-phosphates.

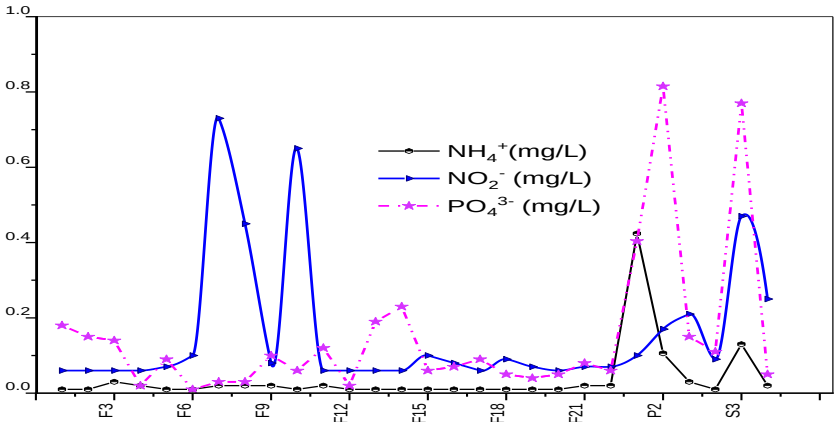


Figure 4 : Variations des teneurs en ammonium, en nitrates et en nitrites des différents points échantillonnés

La figure 5 représente les variations de la teneur en fer total dans les eaux de Bangéli. L'analyse de la figure 5 montre d'une part que la teneur en fer total varie entre 0,02 ± 0,01 et 5,5 ± 0,3 mg/L au niveau des eaux souterraines. 50 % des points échantillonnés (12 points sur les 24) présentent des teneurs dépassant largement la recommandation de l'OMS qui est de 0,3 mg/L. Il s'agit des points F5, F6, F7, F8, F9, F12, F13, F18, F19, F21, P1 et P2. Ces points sont situés majoritairement en aval du site minier et à moins de 2 km du site. Cette pollution aurait pour origine l'infiltration ou le transport par le vent du fer provenant des déchets abandonnés sur le site ou du transport par le vent lors des travaux d'extraction. Une autre source serait la recharge de la nappe par l'eau du retenu construit sur le site et qui servait au lavage du minerai. Des résultats concordants et très similaires ont été aussi observés dans la zone d'étude par d'autres chercheurs (Akpaki et al., 2017). D'autre part, tous les points d'eaux de surface échantillonnés ont des teneurs en fer largement supérieur aux recommandations de l'OMS. Cette pollution serait liée aux déchets miniers abandonnés sur le site. En effet, la plus forte concentration est observée au niveau de S3 (12,84 ± 0,2 mg/L), la retenue d'eau construite en aval du site minier. Cette retenue d'eau est entourée des tas de déchets provenant de la mine et qui sont entrainés par ruissellement vers celle-ci. De même, le point S4 (6,19 ± 0,1 mg/L) a une teneur en fer total très élevée. Il s'agit d'un point situé sur le ruisseau lédjolé ; en aval de la retenue d'eau. Ce ruisseau collecte l'excédent d'eau de la retenue en période de cru. La nature géologique des sols du milieu d'étude en est une autre cause probable.

La figure 6 montre les variations des teneurs nitrates en fonction des points échantillonnés. La présence des nitrates dans l'eau peut être d'origine naturelle ou anthropique. Une analyse de de la figure 6 montre que les eaux de la zone d'étude à l'exception du point P2 (52,25 ± 0,3 mg/L) ont des teneurs en nitrates qui respectent les recommandations de l'OMS (50 mg/L). La valeur élevée en ce point serait liée aux activités anthropiques. En effet, le point S4 se trouve dans une zone agricole où la population riveraine exerce le maraichage. Les nitrates présents dans cette eau proviendraient soit des intrants agricoles, soit du fumier ou soit des matières végétales en décomposition (Kahoul & Touhami, 2014).

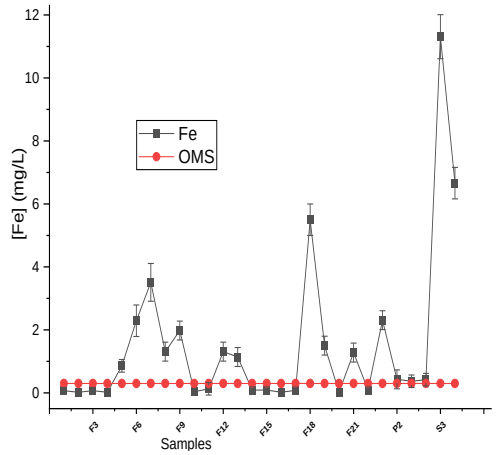


Figure 5 : Variations de la teneur en fer en fonction des points d'eau

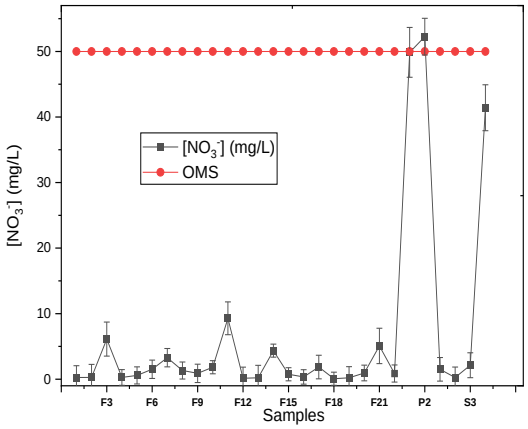


Figure 6 : Variations de la teneur en nitrates en fonction des points d'eau

Le tableau 3 présentent les résultats des valeurs maximale, minimale, moyenne et écart-moyen des différentes teneurs des ions sulfates (SO_4^{2-}), chlorures (Cl^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), bicarbonates (HCO_3^-) et l'indice de permanganate (IP). L'analyse de ce tableau montre que les eaux de Bangéli présentent des teneurs normales de sulfates. Effet, les valeurs de teneur en sulfates oscillent entre 3,61 ± 0,1 mg/L (point S2) et 46,63 ± 0,2 mg/L (point S4). Ces valeurs sont nettement inférieures à la recommandation de l'OMS. De même, le tableau 3 montre une grande variabilité entre les teneurs en chlorures dans les eaux analysées ; cette variabilité est principalement liée à la nature des terrains traversés. Selon les recommandations de l'OMS, les chlorures ne dépassent pas la valeur limite (250 mg/L). L'analyse des ions sodium et potassium des échantillons d'eau montre que leur valeurs sont inférieur aux valeurs guides de l'OMS à l'exception du point S1, S3 et P2 où le potassium dépasse la valeur limite. La teneur en potassium en ces points sont respectivement 12,08 ± 0,2 mg/L, 22,61 ± 0,3 mg/L et 17,36 ± 0,1 mg/L mg/L.

A l'aide des valeurs de titre alcalimétrique complet (TAC) mesurées, nous avons déterminé la teneur en bicarbonates dans les échantillons d'eau (Tableau 3). La valeur guide de l'OMS est fixé à 400 mg/L pour cet élément, mais une concentration très élevée en bicarbonates donne une saveur salée à l'eau. Les teneurs varient de 17,5 ± 0,23 à 210,5 ± 0,3 mg/L ; ils sont particulièrement élevés au point F2 (210,5 ± 0,46mg/L).

L'indice de permanganate d'une eau correspond à la masse d'oxygène consommée par les matières organiques oxydables contenues dans 1L de cette eau. Selon l'OMS, l'indice de permanganate doit avoir une teneur inférieure à 5 mg/L dans les eaux de consommation. L'analyse des résultats du tableau 3 a révélé des quantités normales allant de 0,75 ± 0,1 à 2,75 ± 0,2 mg/L.

Tableau 3 : Valeurs moyenne, minimale et maximale de SO_4^{2-}, Cl^-, K^+, Na^+, HCO_3^- et d'IP

	SO_4^{2-}	**Cl^-**	**Na^+**	**K^+**	**HCO_3^-**	**IP**
Unit	mg/L					
Max	46,63±0,2	83,43±0,4	42,29±0,3	22,61±0,3	370,00±0,4	2,75 ±0,2
Min	3,61±0,01	21,30±0,2	7,18±0,1	1,81±0,1	17,50±0,1	0,75±0,1
Mean	16,81±0,1	41,22±0,3	29,20±0,2	7,94±0,2	68,21±0,2	1,51±0,2
Medium	6,44±0,1	12,55±0,2	6,39±0,1	3,40±0,2	44,31±0,2	0,37±0,1
n	56	56	56	56	56	56
OMS	250	250	200	12	400	5

3.2. Indice de Qualité de l'eau

Après le calcul de l'indice de qualité (IQE) en utilisant les résultats d'analyses physico-chimiques et les valeurs standards de la norme OMS des eaux potables (OMS 2006 ; OMS 2017), les classes de qualité des eaux sont déterminées pour les 24 points d'eaux souterraines (Figure 7) et pour les 4 points d'eaux de surfaces (Figure 8)**.** L'analyse des figures 7 et 8 permet de définir Cinq (5) classes de qualité des eaux dans le milieu d'étude.

Ainsi, on a des eaux d'excellente qualité (IQE < 50) qui représentent 50 % des eaux souterraines échantillonnées. Il s'agit des forages F1, F2, F3, F4, F10, F11, F14, F15, F16, F17, F20, et F22. Les eaux de qualité bonne qui représentent seulement 14,28 % des échantillons (F5, F6, P1 et S2). Les eaux de qualité pauvre qui représentent 33,3 % de l'ensemble des échantillons (F7, F8, F9, F12, F18, F19, F21, et P2). Les eaux de qualité très pauvre (F13 et S1) et les eaux impropres à la consommation S3 et S4) occupent 7,14 % chacune soit 75 % des eaux de de surface. Ces eaux de surfaces sont situées en aval du site minier : le point S3 est un retenu d'eau du site, à ciel ouvert dont l'eau servait au lavage du minerai alors que le point S4 est un marigot qui résulte du ruissellement et du trop-plein du retenu d'eau du site minier en période de cru. Le point S4 peut constituer donc un danger pour la population de Bangéli et de ses environ étant donné que ses eaux sont utilisé pour le maraichage. Le degré important de la dégradation de la qualité des eaux de Bangéli en général et surtout des eaux de surface en Particulier serait lié à l'impact de l'activité minière. En effet, les résultats des analyses physico-chimiques ont pu montrer que ces eaux sont très riches en fer. La teneur en fer est largement supérieure à la valeur guide de l'OMS, augmentant ainsi l'IQE au niveau de ces points. Aussi, la nature géologique des terrains traversés par l'eau peut aussi influer la qualité de ces eaux.

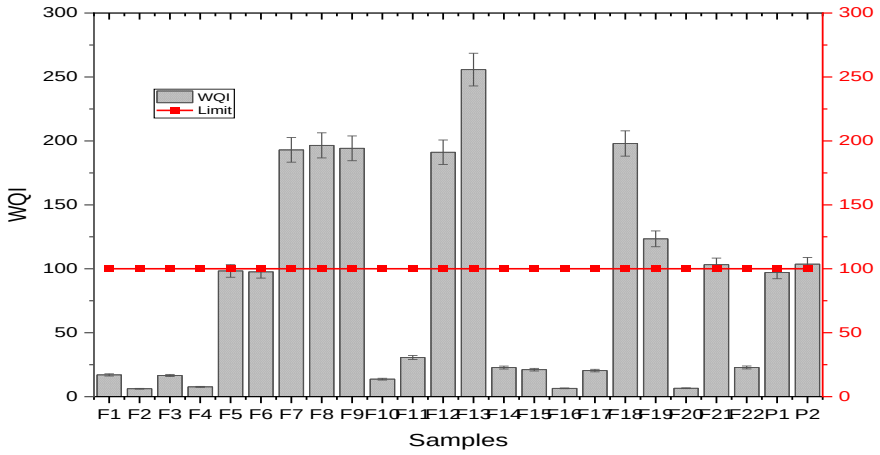


Figure 7 : Indice de qualité des eaux souterraine

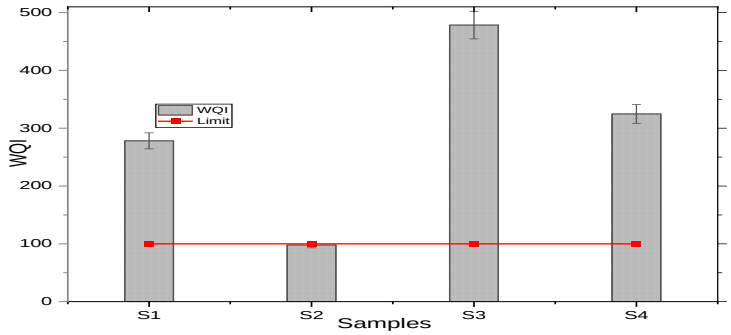


Figure 8 : Indice de qualité des eaux souterraine

3.3. Corrélation entre les différents paramètres

Les tableaux 4 et 5 sont les matrices de corrélation entre les différents paramètres analysés

L'analyse du tableau 4 montre que la conductivité électrique (EC) est fortement corrélée avec le sodium, le potassium, le magnésium et les bicarbonates (0,89 ; 0,68 ; 0,71 et 0,58 respectivement). Cette corrélation très élevée est en parfaites harmonie avec la théorie. En effet, la conductivité est

intrinsèquement liée à la présence des ions en solution. La concentration élevée de ces ions dans l'eau augmente donc cette conductivité. De même, le calcium et le magnésium sont très corrélés avec le titre hydrotimétrique (0,72 et 0,88 respectivement). Cette forte corrélation s'explique par le fait que le TH est la somme des titres calcique et magnésien. Les nitrates sont aussi très fortement corrélés avec l'ammonium et les sulfates.

Tableau 4 : Matrice de corrélation pour les eaux souterraines

	pH	*EC*	*Fe*	*SO_4^{2-}*	*Cl^-*	*Ca^{2+}*	*Na^+*	*K^+*	*Mg^{2+}*	*TH*	*HCO_3^-*	*NO_3^-*	*NH_4^+*	*NO_2^-*	*PO_4^{3-}*	*IP*
pH	1,00															
EC	0,01	1,00														
Fe	**-0,54**	0,20	1,00													
SO_4^{2-}	0,33	0,75	-0,15	1,00												
Cl^-	-0,23	-0,05	-0,13	-0,05	1,00											
Ca^{2+}	0,28	0,36	-0,23	0,41	-0,26	1,00										
Na+	0,22	**0,89**	0,07	**0,85**	-0,07	0,34	1,00									
K^+	-0,33	**0,68**	**0,75**	0,28	-0,11	0,02	**0,52**	1,00								
Mg^{2+}	0,37	**0,71**	-0,24	**0,62**	0,03	0,30	**0,72**	0,21	1,00							
TH	0,41	**0,70**	-0,29	**0,65**	-0,11	**0,72**	**0,69**	0,16	**0,88**	1,00						
HCO_3^-	**-0,50**	**0,58**	**0,64**	0,15	0,20	0,02	0,40	**0,80**	0,19	0,15	1,00					
NO_3^-	**-0,77**	0,05	**0,63**	-0,28	0,12	-0,37	-0,28	0,43	-0,37	-0,46	0,49	1,00				
NH_4^+	-0,47	-0,18	0,22	-0,34	0,18	-0,47	-0,47	-0,03	-0,32	-0,47	0,04	**0,81**	1,00			
No_2^-	0,28	0,15	0,14	0,25	-0,11	-0,13	0,18	0,29	-0,20	-0,21	0,05	0,01	-0,03	1,00		
PO_4^{3-}	**-0,79**	0,06	**0,70**	-0,28	0,07	-0,29	-0,20	**0,52**	-0,36	-0,41	**0,65**	**0,88**	**0,53**	-0,10	1,00	
IP	-0,08	0,00	0,07	-0,03	0,23	-0,39	0,02	0,08	0,02	-0,18	-0,11	0,13	0,22	0,06	0,06	1,00

Tableau 5 : Matrice de corrélation pour les eaux de surfaces

	pH	EC	Fe	SO_4^{2-}	Cl-	Ca	Na	K	Mg2+TH	HCO_3^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	PO_3^-
pH	1,00													
EC	-0,14	1,00												
Fe	**-0,73**	0,18	1,00											
SO_4^{2-}	**0,75**	-0,19	-0,11	1,00										
Cl^-	**0,66**	**0,63**	-0,31	**0,54**	1,00									
Ca^{2+}	0,20	-0,03	**0,52**	**0,79**	0,29	1,00								
Na+	**-0,91**	0,43	**0,50**	**-0,89**	-0,42	-0,45	1,00							
K^+	0,00	**0,82**	0,43	0,30	**0,71**	**0,54**	0,10	1,00						
Mg^{2+}	**-0,82**	-0,39	**0,75**	-0,39	**-0,86**	0,11	**0,51**	-0,27	1,00					
TH	-0,49	0,15	**0,95**	0,20	-0,12	**0,75**	0,24	**0,55**	**0,60**	1,00				
HCO_3^-	0,15	0,32	**-0,71**	**-0,52**	0,20	**-0,88**	0,22	-0,22	**-0,56**	**-0,85**	1,00			
NO_3^-	**0,91**	-0,25	-0,41	**0,95**	**0,58**	**0,57**	**-0,98**	0,12	**-0,57**	-0,12	-0,27	1,00		
NH_4^+	**-0,68**	-0,01	**0,98**	-0,02	-0,40	**0,58**	0,39	0,31	**0,81**	**0,96**	**-0,81**	-0,32	1,00	
No_2^-	-0,38	0,03	**0,90**	0,32	-0,12	**0,83**	0,09	0,49	**0,58**	**0,99**	**-0,92**	0,02	**0,93**	1,00
PO_4^{3-}	**-0,75**	-0,10	**0,96**	-0,12	**-0,54**	0,47	0,44	0,17	**0,89**	**0,90**	**-0,77**	-0,40	**0,99**	**0,87**	1,00

L'analyse du tableau 5 montre que la conductivité électrique (EC) est fortement corrélée avec l'ion chlorure et l'ion potassium (0,63 et 0,82 respectivement). Cette corrélation très élevée est en parfaites accord avec la théorie car la conductivité est intrinsèquement liée à la présence des ions en solution. La concentration élevée de ces ions dans l'eau augmente donc cette conductivité. De même, les ions fer, sulfate, calcium, magnésium et le titre hydrotimétrique sont fortement corrélés négativement avec les carbonates. Le calcium et le magnésium sont très corrélés avec le titre hydrotimétrique, les Nitrates, nitrites et l'ammonium. Cette forte corrélation s'explique par le fait que le TH est la somme des titres calcique et magnésien. Les nitrates sont aussi très fortement corrélés avec l'ammonium et les sulfates.

Conclusion

L'étude de la qualité des eaux du canton de Bangéli montre que toutes les eaux de surface ainsi que la majorité des eaux souterraines sont toutes polluées en fer. La concentration en fer total de ces eaux dépasse largement la directive de l'OMS pour ce paramètre. L'appréciation de la qualité physico-chimique des eaux a montré que le canton connaît une pollution importante en fer qui se fait sentir de façon nette surtout au niveau des eaux de surface et dans les eaux souterraines se trouvant dans les environs de la mine. L'indice de qualité des eaux appliquées à ces eaux ont permis de se rendre compte que ces eaux sont de façon globale de qualité bonne à l'exception des eaux de surface. Les sources les plus probables de cette pollution seraient les déchets abandonnés sur le site et la nature géologique des sols. Une analyse des ETM, des sols et de déchets miniers fera l'objet d'une prochaine étude afin de mieux appréhender l'origine de cette pollution.

Remerciements :

Nous tenons à remercier les autorités universitaires de l'Université de Kara pour son soutien et son accompagnement

Références bibliographiques

Akpaki O., B. Ouadja, G. Baba (2019). Impact of mining and agricultural activities on water chemical quality of the volta basin in togo over 2015 - 2017. Modern and Traditional Methods of Water Resource Management in Africa; May 5-6 2019-Durban, South Africa; Cuvillier Verlag Göttingen, 85-95.

Al-Hadithi, M. (2012). Application of water quality index to assess suitability of groundwater quality for drinking purposes in Ratmao-Pathri Rao watershed, haridwar district India. *Journal of Scientific and Industrial Research*, *23*, 1321-1336.

Amadi, A. N., Olasehinde, P. I., Okosun, E. A., & Yisa, J. (2010). *Assessment of the water quality index of Otamiri and Oramiriukwa Rivers*.

Ayah, M., Grybos, M., Tampo, L., Bawa, L. M., Bril, H., & Djaneye-Boundjou, G. (2015). Qualité et pollution des eaux d'un hydrosystème littoral tropical : Cas du système lagunaire de Lomé, Togo. *European Scientific Journal*, *11*(15).

Cherif, K., Rachid, B., & Salim, B. K. (2020). Analyse Spatiale de l'Indice de la Qualité des Eaux Souterraines de la Plaine Alluviale du Haut Chéliff. *Algerian Journal of Geosciences and Remote Sensing*.

Chigor, V. N., Sibanda, T., & Okoh, A. I. (2013). *Variations in the physicochemical characteristics of the Buffalo River in the Eastern Cape Province of South Africa*. 8733–8747. https://doi.org/10.1007/s10661-013-3208-1

De Barros, P. L., Iles, L., Frame, L. D., & Killick, D. (2020). The Early Iron Metallurgy of Bassar, Togo : Furnaces, metallurgical remains and iron objects. *Azania: Archaeological Research in Africa*, *55*(1), 3-43.

Deh, S. K., Kouame, K. J., Saley, M. B., Tanoh, K. J., Anani, E. K. A., Signo, K. H., Jourda, J. P., & Biémi, J. (2012). Evaluation de la vulnérabilité spécifique aux nitrates (NO3) des eaux souterraines du District d'Abidjan (Sud de la Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *6*(3), 1390-1408.

Kahoul, M., & Touhami, M. (2014). Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux de consommation de la ville d'Annaba (Algérie). *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, *19*.

joub, M., Arabi, M., Sbaa, M., & Smiri, Y. (2023). *Contribution to the evaluation of the physicochemical and metallic quality of the surface waters of the Moulouya River (Lower Moulouya , Eastern Morocco)*. *11*(1), 243–264.

Malik, D. S., Sharma, A. K., Sharma, A. K., Thakur, R., & Sharma, M. (2020). *A review on impact of water pollution on freshwater fish species and their aquatic environment*. 10–28. https://doi.org/10.26832/aesa

Jean-franc, A. M. Æ., & Chiffoleau, Æ. (2008). *Changes in the Sediment Trace Metal Contamination after the Commissioning of a Municipal Wastewater Treatment Plant in the Souss Estuary (South Morocco)*. 549–554. https://doi.org/10.1007/s00128-008-9408-7

Lagnika, M., Ibikounle, M., Montcho, J. C., Wotto, V. D., & Sakiti, N. G. (2014). Caractéristiques physico-

chimiques de l'eau des puits dans la commune de Pobè (Bénin, Afrique de l'ouest). *Journal of Applied Biosciences*, *79*(1), 6887. https://doi.org/10.4314/jab.v79i1.13

OMS, (Orgnisation Mondiale de la Santé). 2017. *Directives De Qualité Pour L'Eau De Boisson Quatrième Édition Intégrant Le Premier Additif*. Vol. 1.

Pius, A., Jerome, C., & Sharma, N. (2012). Evaluation of groundwater quality in and around Peenya industrial area of Bangalore, South India using GIS techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, *184*(7), 4067-4077. https://doi.org/10.1007/s10661-011-2244-y

Raj, R., Kiran, P., Paudel, S., & Bahadur, M. (2021). Seasonal Variations and Health Risk Assessment of Trace Elements in Seti River Basin , Gandaki Province , Nepal. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *107*(3), 441–448. https://doi.org/10.1007/s00128-021-03288-3

Rodier J., LEGUBE B., MERLET N. (2009). L'analyse de l'eau, Ed. Dunod, 78- 1368.

Sadat-Noori, S. M., Ebrahimi, K., & Liaghat, A. M. (2014a). Groundwater quality assessment using the Water Quality Index and GIS in Saveh-Nobaran aquifer, Iran. *Environmental Earth Sciences*, *71*(9), 3827-3843.

Sadat-Noori, S. M., Ebrahimi, K., & Liaghat, A. M. (2014b). Groundwater quality assessment using the Water Quality Index and GIS in Saveh-Nobaran aquifer, Iran. *Environmental Earth Sciences*, *71*(9), 3827-3843.

Saeedi, M., Abessi, O., Sharifi, F., & Meraji, H. (2010). Development of groundwater quality index. *Environmental monitoring and assessment*, *163*(1), 327-335.

Srinivas, P., Kumar, G. P., Prasad, A. S., & Hemalatha, T. (2011). Generation of groundwater quality index map-A case study. *Civil and Environmental Research*, *1*(2), 9-21.

Tchanadema, M., Ayah, M., Kodom, T., Nambo, P., Bawa, L. M., & Djaneye-Boundjou, G. (2021). *Risks of chemical pollution on the environment by solid mine waste at the semi-industrial iron* mining site in Bandjeli, Togo.

World Health Organization. (2006). The world health report : 2006 : working together for health. World Health Organization. https://apps.who.int/iris/handle/10665/43432

Pollution des eaux à usages domestiques et évaluation de la qualité des sédiments par les éléments traces métalliques (ETM) : cas du barrage hydroélectrique de Fayé (Sud-ouest de la Côte d'Ivoire)

KONAN Kouakou Séraphin[1]*, KADJO M'Min Marie Florence[1], KOUADIO Zilé Alex [1], AKAFFOU Franck Hervé [1], KOUASSI Kouakou Lazare [1]

1. *Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, Daloa, Côte d'Ivoire, (+225)2732787583, BP 150 Daloa,*

* konandks@yahoo.fr

Résumé

Ce travail vise à quantifier les teneurs de 10 éléments trace métallique (ETM) dans les sédiments superficiels du barrage Fayé afin d'évaluer le risque écologique encouru pour l'homme. Ainsi, 18 échantillons de sédiments (dont 9 échantillons par saison : période de basses eaux (BE) et hautes eaux (HE) en 2022) sont prélevés pour l'analyse chimique de ces ETM. Le facteur d'enrichissement (FE), l'indice de pollution sédimentaire (IPS) et l'indice de risque écologique potentiel (RI) ont été calculés. Les résultats montrent des FE_{moy} variant de significatifs à extrêmes enregistrés au niveau du plomb (FE_{Pb}=5,37 : origine naturelle terrigène) et du mercure (FE_{Hg}=8086,41) avec un FE_{moy} de 1261,8 en HE. Un enrichissement extrême a été observé pour tous les ETM (FE_{moy}=888240,6) en BE. Ces FE_{moy} supérieurs à 40, indiquent une contamination d'origine anthropiques. Cependant, l'IPS (IPS_{moy}=1,29 ; 0,58 <2) montre que ces sédiments sont sains et qui traduit un risque écologique bas (RImoy=31,82 ; 9,03 <150) respectivement en HE et BE. Ces sédiments sont faiblement pollués par les ETM. Néanmoins, des mesures doivent être prises pour anticiper le traitement de ces eaux pour usages domestiques. Cette étude mérite d'être approfondie par l'évaluation de la contamination métallique des sols du bassin versant.

Mots Clés : ETM ; Qualité des sédiments ; Barrage de Fayé

ABSTRACT

The work aims at quantifying the contents of 10 metallic trace elements (TMEs) in the superficial sediments of the Fayé dam in order to evaluate the ecological risk incurred for the man. 18 sediment samples (including 9 samples per season: low water (LW) and high water (HW) periods in 2022) will be taken for chemical analysis of these TMEs. The enrichment factor (EF), sediment pollution index (SPI) and potential ecological risk index (RI) were calculated. The results show significant to extreme EF_{mean} for lead (EF_{Pb}=5.37 : natural terrigenous origin) and mercury (EF_{Hg}=8086.41), with a FEmoy of 1261.8 in HE. Extreme enrichment was observed for all ETMs (FEmoy=888240.6) in BE. EF_{mean} values above 40 indicate anthropogenic contamination. However, the SPI (SPI_{mean}=1.29 ; 0.58 <2) shows that these sediments are healthy, reflecting a low ecological risk (RI_{mean}=31.82; 9.03 <150) in HW and LW respectively. These sediments have low levels of TME pollution. Nevertheless, measures need to be taken to anticipate the treatment of these waters for domestic use. This study should be extended to include an assessment of metal contamination in watershed soils.

Keywords : TMEs ; Sediment quality ; Fayé dam

1. Introduction

L'eau est une ressource précieuse indispensable à la vie et à de nombreux usages, notamment domestiques [1]. Cependant, la pollution de l'eau constitue une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. Parmi les différentes sources de pollution, les activités humaines contribuent de manière significative à la dégradation de la qualité de l'eau [2]. Dans de nombreux pays, y compris en Côte d'Ivoire, les eaux à usages domestiques sont souvent contaminées par diverses substances chimiques, y compris les éléments traces métalliques (ETM). Les ETM sont des métaux présents naturellement dans l'environnement, mais leur concentration accrue due aux activités humaines peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [3]. Ces ETM de nature persistants, toxiques ont une très forte tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, à s'adsorber sur les particules de sédiment [4]. Ainsi, les sédiments sont connus pour être des réservoirs ultimes des métaux lourds rejetés dans l'environnement [5]. Le barrage hydroélectrique de Fayé, situé dans le sud-ouest de la Côte d'Ivoire, qui est utilisé pour la production d'électricité, va jouer un rôle essentiel dans l'approvisionnement en eau potable pour la région de San-Pédro. Cependant, en raison des activités anthropiques, les eaux du barrage peuvent être contaminées par des ETM provenant de différentes sources, telles que les rejets domestiques et l'agriculture. Dans ce contexte, il devient crucial d'évaluer

la qualité des sédiments présents dans le barrage hydroélectrique de Fayé, car les sédiments peuvent agir comme un réservoir de contaminants [4]. Ainsi, cette étude se propose d'explorer la pollution des eaux à usages domestiques dans le barrage hydroélectrique de Fayé afin d'évaluer la présence, la concentration et la distribution des ETM dans les sédiments.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

La région de San-Pedro, est située au sud-ouest de la Côte d'Ivoire, dans le quadrilatère de coordonnées Universal Transversal Mercator (UTM) zone 29 Nord. Le bassin versant du fleuve San-Pedro prend sa source aux bords du parc national de Taï [6]. Le bassin appartient au climat équatorial de transition à quatre saisons : deux saisons sèches (une grande de décembre à mars et une petite d'août à septembre) et deux saisons pluvieuses (une grande d'avril à juillet et une petite d'octobre à novembre) [7]. La géologie de cette zone est constituée au plan pétrographique de roches cristallines et cristallophylliennes : granites, granodiorites, migmatiques et gneiss [8]. La zone d'étude est un bassin du fleuve San-Pedro avec pour exutoire le barrage hydroélectrique de Fayé est situé à 35 km au nord de la ville de San-Pédro, entre les longitudes 6°40'0" et 7°0'0" Ouest et les latitudes 5°0'0" et 5°30'0" Nord (Figure 1).

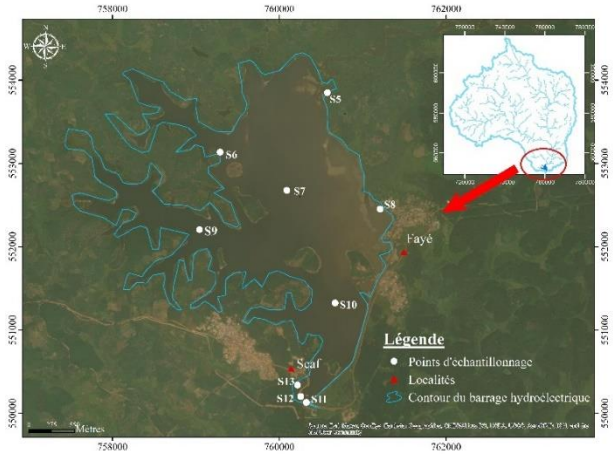


Figure 71 : Contour du barrage hydroélectrique de Fayé et site d'échantillonnage

2.2. Matériel

Le matériel se compose de données hydrochimiques (concentration des ETM) et de logiciels. Les données hydrochimiques sont issues les résultats d'analyses physiques et chimiques effectuées sur l'eau du bassin versant du fleuve San-Pedro au barrage hydroélectrique de Fayé respectivement en mars 2022 dans la période des basses eaux (BE) et juillet 2022 pour la période des hautes eaux (HE). Le prélèvement des échantillons de sédiments s'est effectué à l'aide d'une benne van veen et placés dans des sachets plastiques au moyen d'une spatule en bois jetable. Les échantillons ont été ensuite conservés dans une glacière pour une analyse ultérieure au laboratoire. Un Global Positioning System (GPS) de type Garmin etrex 20 a servi au relèvement des positions des différentes stations de prélèvement.
L'évaluation et la visualisation des résultats ont été effectuées à l'aide du logiciel Excel 2010, pour l'organisation et le traitement des données statistiques et ArcGis 10.4 pour la réalisation de la carte de la zone d'étude.

2.3. Méthodes

2.3.1. Echantillonnage

A partir d'un prélèvement ponctuel, une zone précise de la colonne de sédiment est échantillonnée ; elle a permis une caractérisation de la colonne de sédiment, et donc une localisation précise des zones polluées.
Les sédiments superficiels ont été échantillonnés dans neuf (09) stations (Figure 1). Ces échantillons ont fait l'objet d'analyse chimique de ETM au laboratoire.

2.3.2. Analyse au laboratoire

Les sédiments sont séchés à la température ambiante du laboratoire. Après le séchage, les échantillons ont subi un tamisage sur un tamis de 2 mm de diamètre afin d'éliminer les morceaux de coquilles, de branches et de feuilles. Ils sont ensuite broyés à l'aide d'un mortier en agate et tamisés afin d'obtenir une poudre dont les particules ont un diamètre inférieur à 63 µm [9]. La poudre ainsi obtenue a subi une digestion. Après la digestion, les résidus sont récupérés avec une solution d'acide borique (2,7 g dans 20 mL d'eau bidistillée). Le volume final est ramené à 50 mL. Ce volume final est laissé au repos pendant un jour pour s'assurer de la digestion totale des échantillons. Pour chaque échantillon, on pèse environ 1 g de la fraction de sédiment (Ø < 63 µm) qu'on introduit dans des flacons, dans lequel on ajoute, lentement, 10 ml d'eau régale (HCl : HNO3; 3:1, v/v). L'ensemble de ce mélange est chauffé à 100°C sur des plaques durant une nuit. Après évaporation de la solution, 8 ml d'acide fluorhydrique sont ajouté lentement au résidu. La solution obtenue est destinée pour analyse. Des mesures à blanc sont effectuées avant la lecture des longueurs d'onde. Le dosage des ETM (plomb (Pb), fer (Fe), cuivre (Cu), cadmium (Cd), arsenic (As), zinc (Zn), nickel (Ni), chrome (Cr), mercure (Hg) et le manganèse (Mn)) sont mesurés par à l'aide de techniques de spectrométrie d'absorption atomique (AAS), par spectrométrie d'émission par un plasma à couplage inductif (ICP-MS) [9].

2.3.3. Methode d'évaluation de la qualité des sédiments par les éléments traces métalliques (ETM)

Pour évaluer le niveau de contamination des sédiments par les métaux lourds, celui-ci a été évalué par le calcul de facteurs d'enrichissement (Fe), de l'indice de pollution sédimentaire (IPS) et l'indice de risque écologique (RI). La haute croûte continentale faisant référence à des formations sédimentaires (UCC) [10] ou les valeurs préindustrielles, est la référence utilisée dans ce présent travail, ainsi que le fer (Fe) comme un élément métallique normalisateur, son abondance naturelle dans l'environnement terrestre [11].

2.3.3.1. Facteur d'enrichissement (FE)

Le FE a été calculé pour déterminer l'origine anthropique ou naturelle des éléments dans les sédiments de la retenue de Fayé. Le facteur d'enrichissement fourni le nombre de fois qu'un élément est enrichi par rapport à l'abondance de cet élément dans le matériau de référence. FE est défini par l'équation 1.

$$EF = \left[\frac{Me}{Fe}\right]_{échantillon} \Big/ \left[\frac{Me}{Fe}\right]_{Matériaux\ de\ références} \qquad \text{Eq (1)}$$

Avec : EF : facteur d'enrichissement ; Me : concentration en métal étudié ; Fe : concentration en Fer. D'après Sutherland [12], les facteurs d'enrichissement sont classés en 5 niveaux de contamination :

Tableau XLVIII : Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs du FE [12].

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	FE ≤ 2	Enrichissement anthropique inexistant ou faible
2	2 < FE< 5	Enrichissement modéré
3	5 < FE< 20	Enrichissement significatif
4	20 < FE< 40	Enrichissement très fort
5	FE> 40	Enrichissement extrême

2.3.3.2. Indice de pollution sédimentaire (IPS)

Pour l'évaluation globale de la qualité des sédiments tenant en compte la toxicité relative de chaque métal en lui affectant un facteur pondérateur, l'IPS a été choisi, et est définit comme une fonction linéaire de la somme de facteurs de contamination introduit par Müller [13]. Equation 2.

$$IPS = \left(\frac{\sum FC_x \times W_x}{\sum W_t}\right) \qquad \text{Eq (2)}$$

Où : Wx : poids affecté au métal considéré ; Wt : ΣWx. L'IPS est associé à cinq classes de qualité (Tableau III).

Tableau XLIX : Classification de l'indice de pollution sédimentaire (IPS) [11]

IPS	Qualité des sédiments
0 ≤ IPS < 2	Sédiment sain
2 ≤ IPS < 5	Sédiment faiblement pollué
5 ≤ IPS < 10	Sédiment moyennement pollué
10 ≤ IPS < 20	Sédiment très pollué
IPS ≥ 20	Sédiment dangereux

2.3.3.3. Indice du risque écologique potentiel (RI)

Cet indice est introduit pour évaluer le degré de risque écologique des éléments traces dans les sédiments. Les valeurs de RI se calculent à partir des formules de Häkanson [14] suivantes (équation 3)

$RI = \sum_{i=1}^{m} E_r^i$ Eq (3) Avec $E_r^i = T_r^i \times C_f^i$; d'où $C_f^i = \frac{C_D^i}{C_R^i}$

Où : C^i_f : coefficient de contamination ; C^i_D : concentration de l'ETM ; C^i_R : concentration de l'ETM dans les sédiments non pollués ; E^i_r : risque potentiel de chaque ETM pris individuellement ; T^i_r ; facteur de toxicité de l'ETM ; RI : risque écologique potentiel. Les différents niveaux de risques écologiques sont consignés dans le tableau IV.

Tableau L : Niveaux de risques écologiques potentiels (RI)

E ir	Niveau de risque écologique de chaque ETM	RI	Niveau du risque écologique potentiel de l'environnement
E ir < 40	risque bas	RI < 150	risque bas
40 ≤ E ir < 80	risque modéré	150 ≤ RI < 300	risque modéré
40 ≤ E ir < 80	risque considérable	300 ≤ RI < 600	risque considérable
40 ≤ Ei r < 80	risque élevé	RI ≥ 600	risque très élevé
E ir ≥ 320	risque très élevé		

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques des ETM dans les sédiments de la retenue du barrage de Fayé

Les résultats du dosage des ETM dans les sédiments de la retenue du barrage de Fayé sont présentés dans le tableau V. Ces résultats montrent que les concentrations moyennes des ETM dans les sédiments en période des BE et HE sont inférieures aux valeurs préindustrielles selon Wedepohl [10]. Ces résultats sont similaires à ceux de Adjé et al [15].

Tableau LI : Teneur moyenne des éléments traces et valeurs Préindustrielles (UCC)

Saisons		Pb mg/kg	Fe mg/kg	Cu mg/kg	Cd mg/kg	As mg/kg	Zn mg/kg	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg
BE	Moy	0,009	0,014	0,28	0,001	0,01	0,52	0,024	0,024	0,17	0,43
	Ecart_type	0,001	0,006	0,12	0,001	0,014	0,30	0,016	0,009	0,27	0,20
HE	Moy	0,014	5,48	5,09	0,007	0,0003	0,54	0,41	0,17	0,07	2,98
	Ecart_type	0,008	2,04	2,03	0,003	0,0	0,21	0,26	0,16	0,19	1,54
	UCC	**17**	**30890**	**14,30**	**0,10**	**0,2**	**52**	**19**	**35**	**0,056**	**527**

3.2. Facteurs d'enrichissement (FE)

Les résultats moyens des tableaux VI et VII montrent un enrichissement extrême des sédiments en ETM (FE> 40) en périodes de BE et HE dans la retenue du barrage de Fayé. Ils montrent que ces éléments sont principalement d'origine anthropique. Cependant, de façon spatiale, on note une absence d'enrichissement (FE ≤ 2) des sédiments en Cd aux stations S6, S9, S12 et S13 ; en AS aux S6, S7, S9, S10, S11 et S12 ; en Hg S7, S13 qui traduisent une origine terrigène en BE (Tableau VI). Quant à la période des HE, on note un enrichissement faible voire nul aux S6 et S7 pour le Pb et à la S6 pour le Hg, d'où une source naturelle ou terrigène (Tableau VII). Le FE moyen du Pb présente un enrichissement modéré ($FE_{moy,Pb}$ = 5,37) et significatif pour le As ($FE_{moy,As}$ = 11,63). Néanmoins, on note que les ETM dans les sédiments de la retenue de Fayé sont d'origine anthropique. Ces résultats sont contraires à ceux de Konan et al dans le lac de Guessabo [3] et Traoré dans les lagunes Aghien et Potou [16].

Tableau LII : Récapitulatif des valeurs moyennes du facteur d'enrichissement dans la retenue du barrage de Fayé en période des BE

	Basses eaux (BE)								
	Facteur d'enrichissement (FE)								
STATIONS	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Hg**	**Mn**
S5	1514,2	39118,3	23167,5	102966,7	6110,2	5419,3	1546,4	459672,6	1819
S6	1009,5	38907,7	0	0	25339	812,9	874	0	1307,4
S7	1453,6	28600,3	46365,9	0	26838,7	487,7	1803,1	55160,7	1195,7
S8	1211,4	21543,8	18534	92670	38919,8	4335,4	1848,9	22910083,3	966,4
S9	726,8	30777,7	0	247120	7489,6	520,3	1258,5	4876207,1	1224,5
S10	1817,1	112639,3	24025,6	0	28575,9	3612,9	2921,3	41799563,5	3999,1
S11	2044,2	52356,4	27028,8	0	35122,5	7519,3	1385,6	27580,4	4640,1
S12	908,5	53096,2	0	0	28579,2	731,6	1552	8274,1	2116,2
S13	1211,4	55635,6	0	514833,3	8560,8	8309,6	1116,9	0	806,9
Smoy	**1321,9**	**48075,0**	**15458,0**	**106398,9**	**22837,3**	**3527,7**	**1589,7**	**7792949,1**	**2008,4**
FEmoy		**888240,6**			**Enrichissement extrême**				

Tableau LIII : Récapitulatif des valeurs moyennes du facteur d'enrichissement dans la retenue du barrage de Fayé en période des HE

	Haute eaux (HE)								
	Facteur d'enrichissement (FE)								
STATIONS	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Hg**	**Mn**
S5	4,76	2188,79	363,99	12,70	152,14	131,56	77,30	1511,58	60,21
S6	0,97	1599,46	368,09	6,41	51,22	39,71	43,00	0	18,03
S7	1,89	3217,48	668,86	10,79	47,27	52,17	62,74	128,43	17,84
S8	4,79	3112,98	158,40	9,10	80,18	59,32	68,65	67518,96	24,72
S9	4,00	1118,54	180,12	7,30	49,47	162,77	4,96	356,41	17,99
S10	5,42	2551,80	273,20	6,40	23,45	113,55	3,63	274,42	17,64
S11	6,02	1592,97	471,46	5,75	35,03	134,74	1,38	171,12	49,07
S12	14,12	4506,04	2454,87	38,76	147,84	1246,88	25,97	2168,77	132,66
S13	6,35	953,48	183,93	7,46	69,48	48,56	1,62	648,02	36,28
Smoy	**5,37**	**2315,73**	**569,21**	**11,63**	**72,90**	**221,03**	**32,14**	**8086,41**	**41,61**
FEmoy		**1261,8**			**Enrichissement extrême**				

3.3. Indices de pollution sédimentaire (IPS)

Pour l'évaluation de la qualité globale des sédiments, tenant en compte d'une approche multi-métaux, incluant de la toxicité relative de chaque métal, l'indice de pollution sédimentaire (IPS) a été calculé (Tableau VIII). Selon la classification de Singh et al [17], les sédiments sont faiblement pollués (IPS_{S8} = 4,69 en BE et 4,70 en HE comprises entre 2 < IPS < 5) à la station S8. Ces valeurs s'expliqueraient par le fait des activités domestiques (lessive, bain, vaisselle, fèces) Ces sédiments sont moyennement pollués uniquement en période de BE à la station S10 en aval de la retenue (IPS_{S10} = 5,13 compris entre 5 < IPS < 10) et pourrait s'expliquer par l'accumulation des boues. En moyenne, les valeurs de l'IPS présentent des sédiments sains respectivement en BE et en HE ($IPS_{moy,BE}$ =1,29 et $IPS_{moy,HE}$ =0,58). Néanmoins, la valeur moyenne de la période des basses eaux est supérieure à celle des hautes eaux. Ces résultats sont contraires à ceux de Traoré (IPSmoy = 3,4) dans la lagune Aghien en Côte d'ivoire [16], de Sahli et al dans le bassin Boumerzoug en Algérie (IPSmoy = 3,75) [18] et de Keumean et al (IPSmoy = 3,04) dans la lagune Ouladine en Côte d'Ivoire [19], qui présentent des sédiments faiblement pollués.

Tableau LIV : Récapitulatif des valeurs moyennes de l'indice de pollution sédimentaire (IPS) de la retenue du barrage de Fayé dans la période des BE et HE

	Indice de pollution sédimentaire (IPS)	
STATIONS	**BE**	**HE**
S5	0,08	0,10
S6	0,00	0,04
S7	0,01	0,05
S8	4,69	4,70
S9	1,68	0,05
S10	5,13	0,06
S11	0,01	0,07
S12	0,00	0,07
S13	0,02	0,07
IPSmoy :	**1,29**	**0,58**
Qualité de sédiment : sédiment sain		

3.4. Risques écologiques potentiels (RI)

Les tableaux IX et X montrent les valeurs des indices de risque écologique individuel (E^i_r) par station et de risque écologique potentiel (RI) de façon globale. Chaque ETM (Pb, Fe, Cu, Cd, As, Zn, Ni, Cr, Hg et Mn) pris individuellement par station, traduit un risque bas ($E^i_r < 40$) respectivement en BE et HE.

Sur l'ensemble des échantillons de sédiments de la retenue du barrage de Fayé analysés, le résultat révèle un indice de risque écologique potentiel (RI_{moy}) égale à 9,03 en BE et 31,82 en HE indiquant un risque bas (RI < 150) d'où une faible pollution. Mais la valeur de la période des hautes eaux est supérieure à celle des basses eaux. Cela pourrait s'expliquer par le fait que dans la période des HE en 2022, il n'y a pas eu de forte pluie dans cette zone, donc cette saison est considérée comme une grande saison sèche, d'où l'accumulation des charges polluantes. Ces résultats corroborent avec ceux de Adjé et al qui ont trouvé une valeur de RI égale 21,02 en saison pluvieuse et à la plus forte valeur de 26,52 en saison sèche dans la retenue du barrage hydroélectrique de Nangbéto au Togo [15]. Notons ces facteurs de risque potentiel impliquent des risques écologiques bas aussi bien en saison pluvieuse qu'en saison sèche. Ces résultats sont en contradictions avec ceux de Traoré dans les eaux des lagunes Aghien (RI = 1871,4) et Potou (RI = 2713,9) en Côte d'Ivoire qui présentent des risques très élevés (RI ≥ 600) [16].

Dans la retenue du barrage de Fayé, les valeurs de RI par points de prélèvement décroissent en suivant l'ordre : S10 > S8 > S9 > S12 > S6 > S11 > S5 > S7 > S13 en BE et S8 > S11 > S10 > S6 > S13 > S9 > S7 > S5 > S12 en HE.

Tableau LV : Récapitulatif des Indices du risque écologique individuel (Eir) et du risque écologique potentiel (RI) dans la retenue du barrage de Fayé dans la période des BE

	Grande saison sèche (BE)										
	Risque écologique potentiel de chaque ETM (E^i_r)										Risque écologique potentiel (Ri)
STATIONS	**Pb**	**Fe**	**Cu**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Ri**
S5	0,05	0,02	0,43	0,03	0,08	0,12	0,08	0,02	0,40	0,74	1,98
S6	0,05	0,04	0,65	0,00	0,00	0,77	0,02	0,02	0,00	0,80	2,34
S7	0,04	0,02	0,26	0,05	0,00	0,45	0,01	0,02	0,04	0,41	1,30
S8	0,05	0,03	0,30	0,03	0,09	0,98	0,08	0,03	24,92	0,49	27,01
S9	0,05	0,05	0,71	0,00	0,40	0,32	0,02	0,04	8,84	1,04	11,46
S10	0,05	0,02	0,94	0,02	0,00	0,43	0,04	0,03	27,28	1,23	30,03
S11	0,05	0,02	0,39	0,02	0,00	0,47	0,07	0,01	0,02	1,27	2,31
S12	0,05	0,04	0,98	0,00	0,00	0,96	0,02	0,04	0,01	1,44	3,54
S13	0,03	0,02	0,46	0,00	0,30	0,13	0,09	0,01	0,00	0,25	1,29
Smoy	**0,07**	**10,98**	**9,91**	**0,19**	**0**	**0,50**	**0,73**	**0,21**	**6,41**	**6,13**	
Eimoy		**3,51**				**Risque bas**					
Rimoy		**9,03**							**Risque bas**		

Tableau LVI : Récapitulatif des Indices du risque écologique individuel (Eir) et du risque écologique potentiel (RI) dans la retenue du barrage de Fayé dans la période des HE

	Grande saison pluvieuse (HE)										
	Risque écologique potentiel de chaque ETM (Ei)										Risque écologique potentiel (Ri)
STATIONS	**Pb**	**Fe**	**Cu**	**Cd**	**As**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Hg**	**Mn**	**Ri**
S5	0,05	7,30	7,40	0,13	0	0,93	0,59	0,32	0,40	7,50	24,62
S6	0,02	14,45	10,70	0,26	0	0,62	0,35	0,35	0,00	4,45	31,21
S7	0,02	8,59	12,79	0,28	0	0,34	0,28	0,31	0,04	2,61	25,27
S8	0,07	10,18	14,67	0,08	0	0,69	0,37	0,40	24,92	4,29	55,67
S9	0,07	12,69	6,57	0,11	0	0,53	1,27	0,04	0,16	3,90	25,34
S10	0,11	14,47	17,10	0,19	0	0,29	1,01	0,03	0,14	4,36	37,70
S11	0,13	16,12	11,89	0,37	0	0,48	1,34	0,01	0,10	13,49	43,93
S12	0,05	2,39	4,99	0,29	0	0,30	1,83	0,04	0,19	5,41	15,48
S13	0,11	12,43	5,49	0,11	0	0,73	0,37	0,01	0,29	7,69	27,23
Smoy	**0,07**	**10,98**	**9,91**	**0,19**	**0**	**0,50**	**0,73**	**0,21**	**6,41**	**6,13**	
Eimoy		**3,51**				**Risque bas**					
Rimoy		**31,82**							**Risque bas**		

4. Conclusion

L'étude de la qualité des sédiments de la retenue du barrage hydroélectrique de Fayé, montre que ces sédiments sont faiblement pollués par les ETM. Ces valeurs dans les sédiments sont inférieures aux valeurs de l'UCC. L'évaluation de l'intensité de contamination dans les sédiments de la retenue de ce barage a permis de connaître l'état de contamination des sédiments par les ETM et leur toxicité. Cependant, le FE moyen a montré un enrichissement extrême (FE_{moy} = 888240,6 en BE et 1261,8 en HE) d'où une origine anthropique de ces ETM. Au regard de l'indice de pollution sédimentaire (IPS) et des risques écologiques potentiels (RI), les sédiments du barrage de Fayé ne sont pas contaminés par les éléments traces métalliques ce qui contribuent des sédiments sains et un risque écologique bas respectivement dans la période de BE et HE (IPS_{moy} = 1,29 et 0,58 ; RI_{moy} = .9,03 et 31,82).

5. Bibliographie

[1]. Mvouezolo, R.F.L., Loumpangou C.N., Foto E., AYESSOU N., Diop C.G.M. & Ouamba J.M. Qualité hydrochimique et contamination métallique des eaux distribuées sous canalisation dans la ville de Brazzaville, Congo. (2019). Afrique science, 15(1) : 227-241.

[2]. Eblin S.G., Soro G.M., Sombo A.P., Aka N., Kambiré O. & Soro N. Hydrochimie des eaux souterraines de la région d'Adiaké (Sud-est côtier de la Côte d'Ivoire). (2014). Larhyss Journal, 17 : 193-214.

[3]. Konan K.S., Kouamé K.B., Konan K.F., Boussou K.C. & Kouassi K.L. Heavy metals contamination of an aquatic environment and health risks assessment in two fish species case of the Guessabo lake, western Côte d'Ivoire. (2021). Oriental Journal of Chemistry, 35 : 1742-1755.

[4]. Wang, C., Liu, S., Zhao, Q., Deng, L. & Dong, S. Spatial variation and contamination assessment of heavy metals in sediments in the Manwan Reservoir, Lancang River. (2012). Ecotoxicology and Environmental Safety, 82, 32–39.

[5]. Malferrari, D., Brigatti, M. F., Laurora, A. & Pini, S. Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage. (2009). mobilization and control strategies, J. Hazard. Mater. 161, 723–729.

[6]. PEMED-CI. Etudes monographiques et économiques des districts de Côte d'Ivoire : districts du Bas-Sassandra, note de synthèse. (2015). 69 p.

[7]. Yaya D., Tchakam M.G. & Jouaillec M.T. Atelier international de maîtrise d'œuvre urbaine de San Pedro, document contexte : Comment projeter la métropole côtière en devenir, tout en pensant son équilibre entre développement économique et social avec une gestion responsable des biens naturels. San-Pédro (Côte d'Ivoire), (2021). 101 p.

[8]. Dé Lasme O.Z.,. Contribution à une meilleur connaissance des aquifères fissuré du socle précambrien : cas de la région de San-Pédro (Sud-ouest de la Côte d'Ivoire). Thèse de Doctorat, Université Félix Houphouët Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 176 p. (2013).

[9]. ISO 11466. Qualité du sol-Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. (1995).

[10]. Wedepohl K. H. The composition of the continental crust. (1995). Geochimica et cosmochimica Acta, 59(7) : 1217-1232.

[11]. Rubio B., Nombela M.A. & Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. (2000). Marine Pollution Bulletin, 40 (11) : 968-980.

[12]. Sutherland R. A. Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. (2000). Environmental Geology, Vol.39, pp. 611-637.

[13] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. (1969). Journal of Geochemical, 2 : 109-118.

factors. Science of the Total Environment, 337(1-3) : 91-107.

[14]. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sediment logical approach. (1980). Water Research, 14(8) : 975-1001.

[15]. Adje K., Ouro-Sama K., Solitoke H.D., Gnon Tanouayi & Agbere S. Etat de la contamination en éléments traces des sédiments du Lac du barrage hydroélectrique de Nangbéto (Togo). (2021). ffhal-03182947v3f.

[16]. Traoré A. Impacts des changements climatiques et du changement de l'occupation et de l'utilisation du sol sur les ressources en eau de l'environnement lagunaire d'aghien et de potou (sud-est de la côte d'ivoire). Thèse de Doctorat Université de FÉLIX-HOUPHOUËT BOIGNY DE COCODY (Abidjan, Côte d'Ivoire). 249 P. (2016**).**

[17]. Singh M., Müller G. & Singh I.B. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. (2002). Water, Air and Soil Pollution, 141 (1) : 35-54.

[18]. Sahli L., Okki M. E. H. E., Afri-mehennaoui F.Z. & Mehennaoui S. Utilisation d'indices pour l'évaluation de la qualité des sédiments : cas du bassin Boumerzoug (Algérie). (2014). European Scientific Journal, Vol.10, N°.35, pp. 336-346.

[19]. Keumean K.N., Traoré A., Ahoussi K. E., Djadé P. J O, & Bamba S. B. Influence des activités anthropiques sur la dégradation de la qualité des sédiments de la lagune Ouladine (Sud-Est de la Côte d'Ivoire). (2020). European Scientific Journal. Edition Vol.16, No.15 ISSN: 1857-7881 (Print) e - ISSN 1857-7431Doi:10.19044/esj.2020.v16n15p378 URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2020.v16n15p378

Etude de l'effet de la comminution et du collecteur sur l'extraction de l'or par la flottation
Comminution and collector effect on gold extraction by flotation

Mohamed L. L. Diakite[1*], Amidou Dembele[1], Boubacar Traore[1], Brahima B Traore[1], Drissa Samake[2]

[1]*USTTB/ Institut des Sciences Appliquées (ISA), Mali*
[2]*Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique (CNRT), Mali*
** Courriel de l'auteur de correspondance: meddiak7@gmail.com*
Chimie de l'Eau, Environnement, Energie, Mines (Re3EMOA :GT5)

RESUME
L'industrie minière aurifère est un domaine industriel stratégique au Mali. La demande d'or, sur le plan international, s'est régulièrement crue et reste forte.
L'objectif du travail est de contribuer à l'augmentation de la production nationale d'or a l'échelle industriel par l'optimisation des paramètres de la méthode de flottation.
Les échantillons (2,6g/t en or et 2,5% en soufre) ont été préparés par les méthodes standards de la préparation mécanique au laboratoire pour la flottation dans les conditions suivantes : la pulpe de 40% de solide, le collecteur PAX 90% dosé a 100-120-180g/t, le sulfate de cuivre comme activant (25g/t) et l'alcool-éther W31 comme moussant (15g/t). L'analyse minéralogique a été faite par QEMSCAN.
Les extractions d'or et de pyrite obtenues dans le concentré, à partir du minerai double réfractaire avec le degré d'inclusion de l'or de moins de 15µm, sont respectivement 92% et 90,6% avec un rendement de 9,0-9,2%.
Ce résultat est plus que satisfaisant pour un minerai double réfractaire où l'or est très finement inclus. L'étude ouvre des perspectives de tests métallurgiques car l'or reste piéger dans la pyrite extraite dans le concentré. Pour libérer l'or: la calcination de l'enveloppe de pyrite, le broyage ultrafin ou l'oxydation bactérienne sont envisageables.
Mots Clés : Flottation, Or, soufre

Abstract
The gold mining industry is a strategic industrial field in Mali. International demand for gold has grown steadily and remains strong.
The objective of the work is to contribute to the increase of national gold production on an industrial scale by optimizing the parameters of the flotation method.
The samples (2,6g/t in gold and 2,5% in Sulphur) were prepared by the standard methods of mechanical preparation in the laboratory for flotation under the following conditions: the pulp of 40% solid, the PAX collector 90% dosed at 100-120-180g/t, copper sulphate as activator (25g/t) and alcohol-ether W31 as frother (15g/t). Mineralogical analysis was done by QEMSCAN.
The gold and pyrite extractions obtained in the concentrate, from the refractory double ore with the gold inclusion degree of less than 15µm, are respectively 92% and 90,6% with a yield of 9,0-9,2%.
This result is more than satisfactory for a double refractory ore where the gold is very finely included. The study opens prospects for metallurgical tests because the gold remains locked in the pyrite extracted in the concentrate. To liberate the gold: calcination of the pyrite envelope, ultrafine grinding or bacterial oxidation are conceivable.
Keywords: Flotation, gold, sulfur

1. INTRODUCTION

Dans une perspective d'enrichissement du minerai extrait d'une mine, la séparation des minéraux de valeur de la gangue stérile est une étape cruciale et d'une grande importance économique pour l'activité minière.
Les principaux gisements d'or maliens ayant fait l'objet d'études approfondies se situent à l'Ouest et au Sud-Ouest du pays. Dans l'Ouest du pays, il s'agit entre autres de Syama (Somisy.sa), Morila (ce gisement serait en fin d'exploitation), Kalana (Somika.sa), Kodiéran (Wassoul'Or sa), Komana (Gold Fields : 22,3t d'or). Dans la partie Sud-Ouest du pays, nous avons les gisements de Loulo (Somilo.sa) qui se compose des gisements de Gara (45t d'or), de Yaléa (87t d'or), et de Gounkoto (126t d'or) ; les gisements de Tabakoto (31t d'or), Séguela et Kofi (7,7 t d'or) sont exploités par SEMICO (24,8t d'or estimés), les gisements de Fekola (B2gold : réserves estimées à 89,3t d'or), Sadiola (SEMOS sa : 240t d'or), et Yatéla (Yatéla.sa : avec des réserves de 42t d'or, ce gisement a été exploité) [1,2,3,4,5,6]. Les minerais de ces gisements sont généralement traités par le schéma conventionnel : concassage, broyage, gravimétrie et lixiviation, à l'exception de la mine de Syama, qui est la seule mine au Mali qui fait recours à la flottation. La raison est que lors du traitement conventionnel, l'or libéré par la communition est directement dissolvable par le cyanure de sodium. Tandis que le minerai sulfuré contenant de l'or

encapsulé dans les sulfures (minerai réfracteur) requière une valorisation préliminaire, qui consiste à effectuer une flottation sélective des sulfures.[5,6,7,8]

C 'est à ce niveau que, parmi les procédés potentiels, la flottation se démarque et présente un grand intérêt pour l'industrie, notamment en ce qui concerne le traitement de minerais sulfurés. Elle permet d'extraire plus de 90% des minerais de métaux non ferreux, un grand nombre de minéraux non métalliques, de fer, de minerai de manganèse et de charbon. Une large application de la flottation s'explique par le fait que c'est une méthode universelle et avantageuse par rapport aux autres méthodes d'enrichissement: hautes performances et un degré élevé d'automatisation, la possibilité de traiter des minerais avec une faible teneur en métaux, les minerais avec de très fine inclusion du composant utile, pour lesquels d'autres méthodes sont inutilisable et obtenir des paramètres technologiques élevés (concentrés de qualité et une bonne récupération). [7,8]

L'extraction de l'or par la flottation a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. La méthodologie utilisée, dans cet article, met plus l'accent sur la taille grossière des particules contrairement aux travaux de G. Askarova [12]. L'extraction de l'or obtenue lors de cette étude est de 92%, tandis que dans la majorité des travaux ultérieurs étudiés elle avoisine 88% en moyenne [9,10,11,12]. Cela s'explique par la différence minéralogique et le niveau de réfraction des minerais.

L'Objectif de cette étude est de déterminer la granulométrie et la consommation du collecteur les plus favorables à l'extraction de l'or par la méthode de la flottation par mousse.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Informations sur l'échantillon : L'étude a été réalisée sur les échantillons prélevés dans la zone de Bananso sur le permis de la mine d'or de Syama, située dans le sud du Mali. Au total 15 échantillons ont été prélevés à partir des carottes de forage. Le poids des échantillons variait entre 8 et 11 Kg.

2.2. Traitement de l'échantillon :

2.2.1. ***Préparation mécanique et flottation :*** Un composite représentatif des 15 échantillons a été généré à ce niveau. Les méthodes standards de la préparation mécanique des échantillons au laboratoire ont permis l'obtention du solide pour alimenter la machine de flottation. Il s'agit entre autres :

- De la division avec un diviseur à riffle pour générer 3 échantillons représentatifs d'environ 5Kg chacun ;
- Du concassage avec un concasseur à mâchoire ;
- Tamisage de contrôle avec une maille de 2,6 mm ;
- La pulvérisation et le broyage pour obtenir des échantillons dont 80% de la masse aient une taille inferieure (P80) respectivement à 0,11 mm, 0,13 mm et 0,15mm.

La cellule de marque Flsmidth (2,5 L) a été utilisée pour le test de flottation. Une pulpe de 40% de solide au poids (1 Kg de solide) a été préparée pour alimenter la machine de flottation. Le PAX 90% de pureté (Xanthate d'Amyle de Potassium de formule chimique $C_6H_{11}KOS_2$) a été utilisé comme collecteur. Le sulfate de cuivre pentahydrate ($CuSO_4.5H_2O$) a été utilisé comme activant et l'alcool-éther Polyfroth W31 comme moussant.

Pour chaque test de flottation, 5 concentrés ont été récupérés pour constituer le substrat final. Le nombre de concentré dépend de la teneur en soufre et du ratio **S : Au** dans le minerai.

Un test de flottation a été réalisé pour chaque P80 et chaque dose de collecteur (Tableau I) ce qui fait au total 9 tests. Et chacun de ces 9 tests a été répété 3 fois dans les mêmes conditions initiales. La moyenne des résultats obtenus a été rapportée comme le résultat d'un seul test, pour écarter les erreurs éventuelles. Le temps de conditionnement a été de 1 minute et le pH variait entre 7,56 et 7,69.

Tableau I : Ajout des réactifs lors de la flottation

Les réactifs	Conditionnement Dosag du PAX	Concentré 1	Concentré 2	Concentré 3	Concentré 4	Concentré 5	Concentré Final	1Kg de minerai *P80, mm*
Collecteur PAX *g/t*	80	-	-	20	-	-	**100**	
	100	-	-	40	-	-	**140**	0.11
	120	-	-	60	-	-	**180**	
	80	-	-	20	-	-	**100**	
	100	-	-	40	-	-	**140**	0.13
	120	-	-	60	-	-	**180**	
	80	-	-	20	-	-	**100**	
	100	-	-	40	-	-	**140**	0.15
	120	-	-	60	-	-	**180**	
Moussant Polyfroth W31, *g/t*	5	1	1	2	3	3	**15**	-
Activant CuS04, *g/t*	25	-	-	-	-	-	**25**	-

L'extraction de l'or par la flottation a été déterminée par la formule :

$$\boldsymbol{E_{Au} = \frac{T_{Con} \cdot M_{Con}}{T_{Al} \cdot M_{Al}} \cdot 100}, \% \ (1)$$

Où E_{Au} est l'extraction de l'or, % ; T_{Al} et T_{Con} sont respectivement la teneur de l'or dans l'alimentation et le concentré, g/t ; M_{Al} et M_{Con} sont respectivement la masse de l'alimentation et du concentré, g.

2.3. Méthodes d'analyse :

- L'or dans le solide a été déterminé par la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (FAA). Code de méthode - FAA505, limites de détection - 0,01 ppm. [13]
- Analyse du carbone organique : Code de méthode - CSA03V, limites de détection - 0,01 %.[13]
- Analyse du soufre : Code de méthode - CSA08V, Méthode - Divers, limites de détection - 0,01 %.[13]
- L'or en solution a été déterminé par AAS (Spectromètre d'Absorption Atomique) : Code de méthode - SOL81X, limites de détection - 0,001 mg/L. [13]
-

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'analyse minéralogique par QEMSCAN a été effectuée et le nom « *Mill Feed* » attribué à l'échantillon. Pour cela le concentrateur Knelson de laboratoire a été utilisé pour séparer l'échantillon en concentré (*Gravity Con*) et résidus du concentrateur (*Gravity Tail*).

Les résultats de l'analyse minéralogique montrent que dans l'échantillon, quinze (15) grains d'or ont été trouvés dans le *Gravity Con* et un seul (1) dans le *Gravity Tail*. Tous les grains d'or du *Gravity Con* sont inférieurs à 15 µm. Deux d'entre eux sont exposés (associés à la pyrite) et les autres sont encapsulés et exclusivement associés à la pyrite. Le grain d'or unique détecté dans le *Gravity Tail* est fin (3x2 µm) et libéré (Tableau II). L'or natif est le seul minéral aurifère détecté, avec une composition de 85-100 % Au et 0-15 % Ag. La répartition de la masse dans les fractions est représentée sur la figure 1.

Tableau II : Les données d'abondance minérale dérivées de l'analyse QEMSCAN PMA (Particle Mineralogical Analysis).

Mineral Group	Mill Feed		
	Gravity Con	Gravity Tail	Combined
	Mass% in Fraction		
Gold	<0.1	<0.1	**<0.1**
Pyrite	41.9	5.9	**6.4**
Arsenopyrite	<0.1	<0.1	**<0.1**
Minor sulphides	<0.1	<0.1	**<0.1**
Quartz	13.4	26.0	**25.8**
Albite	12.1	23.4	**23.3**
Muscovite	7.8	10.6	**10.5**
Chlorite	2.2	3.5	**3.4**
Other silicates	0.1	0.2	**0.2**
Ankerite-Dolomite	18.5	26.2	**26.1**
Siderite/Goethite	1.9	1.9	**1.9**
Apatite	0.1	0.2	**0.2**
Ti minerals and intergrowth	1.6	1.9	**1.9**
Steel	0.3	<0.1	**<0.1**
Other minerals	<0.1	0.1	**0.1**
TOTAL	**100**	**100**	**100**
Weight distribution (wt.%)	**1.3**	**98.7**	**100.0**

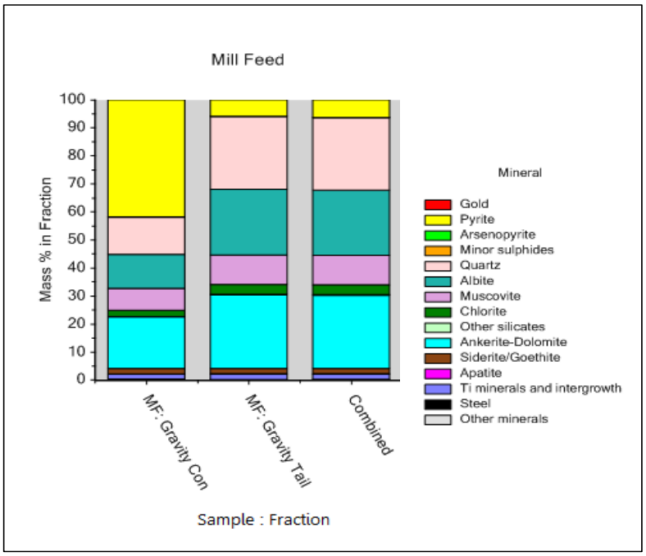


Figure 1 : La répartition de la masse des grains dans les fractions

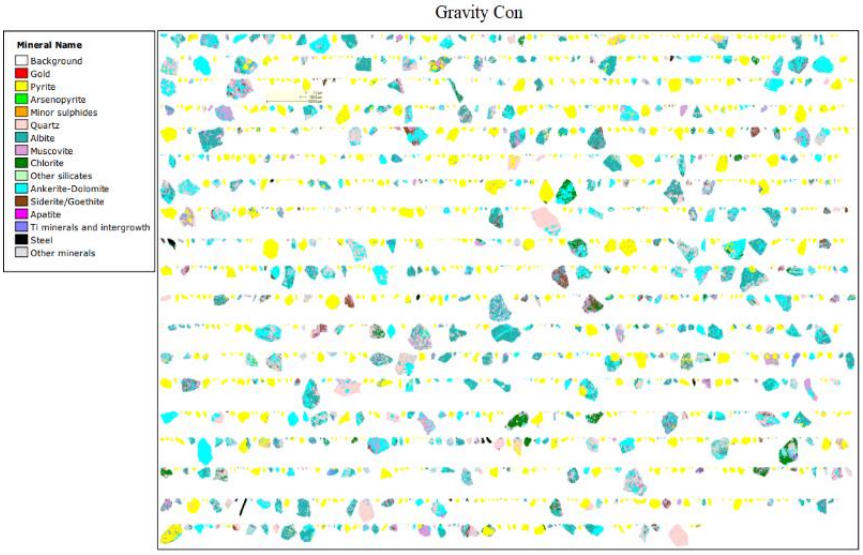


Figure 2 : Particules sélectionnées au hasard pour l'analyse Mill Feed, Gravity Con (PMA)

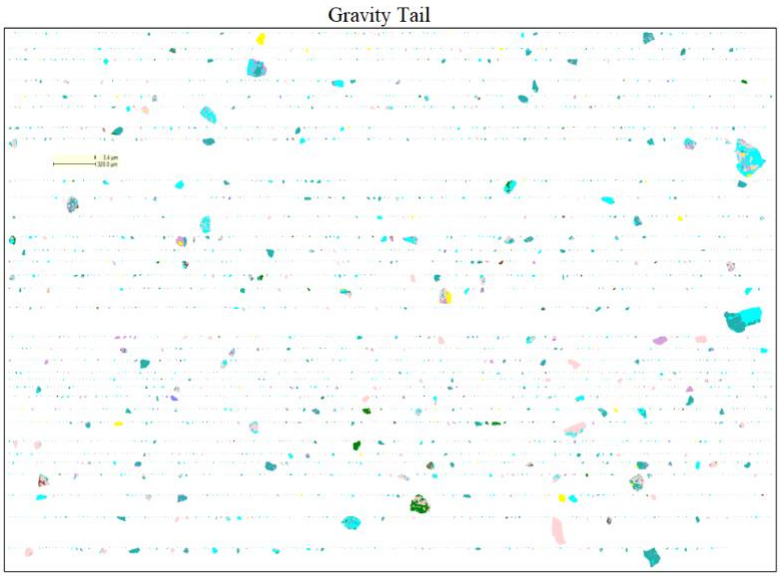


Figure 3 : Particules sélectionnées au hasard pour l'analyse Mill Feed, Gravity Tail (PMA)

Les résultats de l'analyse minéralogique montrent que la méthode de flottation permettra de récupérer une grande partie de la pyrite dans laquelle l'or est encapsulé.

Les tests ont été effectués avec trois classes granulométriques de broyage (P80) différentes (0,11mm, 0,13 mm et 0,15 mm) et avec trois dosages de PAX différents (100 g/t, 140 g/t et 180 g/t) visant à maximiser les performances de la +récupération des sulfures aurifères. Un résumé des diverses récupérations d'or par flottation, de soufre et du rendement du concentré sont présentés dans le tableau III.

Tableau III : Le résume des résultats du test de flottation

Maille de liberation P80	Consommation du PAX	Alimentation			Concentre		Residus		Rendement	Extraction	
		Au	*S*	*Corg*	*Au*	*S*	*Au*	*S*		*Au*	*S*
mm	*g/t*	*g/t*	*%*	*%*	*g/t*	*%*	*g/t*	*%*	*%*	*%*	*%*
0.11	100	2.61	2.50	0.25	27.90	26.30	0.29	0.32	8.4	**89.8**	88.4
	140	2.61	2.50	0.25	26.84	26.10	0.30	0.25	8.7	**89.5**	90.8
	180	2.61	2.50	0.25	26.11	24.90	0.29	0.28	9.0	**90.0**	89.6
0.13	100	2.61	2.50	0.25	27.34	25.10	0.25	0.35	8.7	**91.1**	87.3
	140	2.61	2.50	0.25	26.40	24.89	0.23	0.26	9.1	**92.0**	90.6
	180	2.61	2.50	0.25	26.10	24.05	0.23	0.32	9.2	**92.0**	88.5
0.15	100	2.61	2.50	0.25	25.30	24.20	0.34	0.33	9.1	**88.2**	88.1
	140	2.61	2.50	0.25	25.90	25.50	0.33	0.25	8.9	**88.3**	90.8
	180	2.61	2.50	0.25	26.40	25.10	0.34	0.35	8.7	**88.0**	87.3

Selon les résultats du test pour les mailles de libération 0,11 et 0,13mm, une augmentation de la dose du collecteur de 80g/t augmente le rendement de la masse du concentré (de 8,4% à 9% pour la maille 0,11mm et de 8,7% à 9,2% pour la maille 0,13mm). L'augmentation de la teneur du collecteur favorise la flottation des soufres et des éléments naturellement flottable (Corg, etc.…) contenus dans le minerai. Ce qui explique la diminution de la teneur en or (de 27,9 g/t à 26,11 g/t pour la maille 0,11mm et de 27,34 g/t à 26,1 g/t pour la maille 0,13mm) avec l'augmentation du rendement. On constate l'effet opposé pour la maille de libération 0,15mm. Cette maille de libération étant la plus grande, le poids des particules minérales sur la bulle sera élevé. Ce qui se traduit par le fait que la minéralisation des bulles d'air entraine un affaiblissement de la tension superficielle des bulles d'où la faible récupération de l'or (88,2% en moyenne) et la pyrite (88,6% en moyenne) dans le concentré (Figure 6).

Il est intéressant de noter que l'extraction de d'or la plus élevée (92%) est atteinte pour une maille de libération de 0,13 mm (Figure 4-B). On observe une augmentation de l'extraction de l'or avec une augmentation de la maille de libération jusqu'à 0,13mm. Une libération plus grossière atteignant 0,15mm entraine une diminution de l'extraction de l'or de 3,5% en moyenne (Figure 4 A,B et C). L'analyse minéralogique montre que la dimension des particules d'or dans la pyrite est de l'ordre de moins 15µm, donc une augmentation de la maille de libération (jusqu'à 0,15mm) implique une augmentation du poids des particules à flotter (Figure 6) par finir une faible performance des bulles d'air pour le transport de la pyrite vers le concentré.

En se basant sur les résultats, la maille de libération la plus favorable à l'extraction de l'or se situe entre 0,11 et 0,13mm avec un rendement du concentré compris entre 9% et 9,2%.

L'extraction du soufre en fonction du dosage du collecteur :

La récupération du soufre a une tendance similaire dans tous les trois cas de maille de libération, la dose la plus favorable du PAX à la récupération du soufre dans le concentré est de 140 g de PAX par tonne de minerais traités. Le ratio **Au:S** dans l'alimentation et le concentré est de **1:1** ce qui signifie qu'en plus de la bonne récupération, la proportion de l'or et du soufre dans le concentré est maintenue.

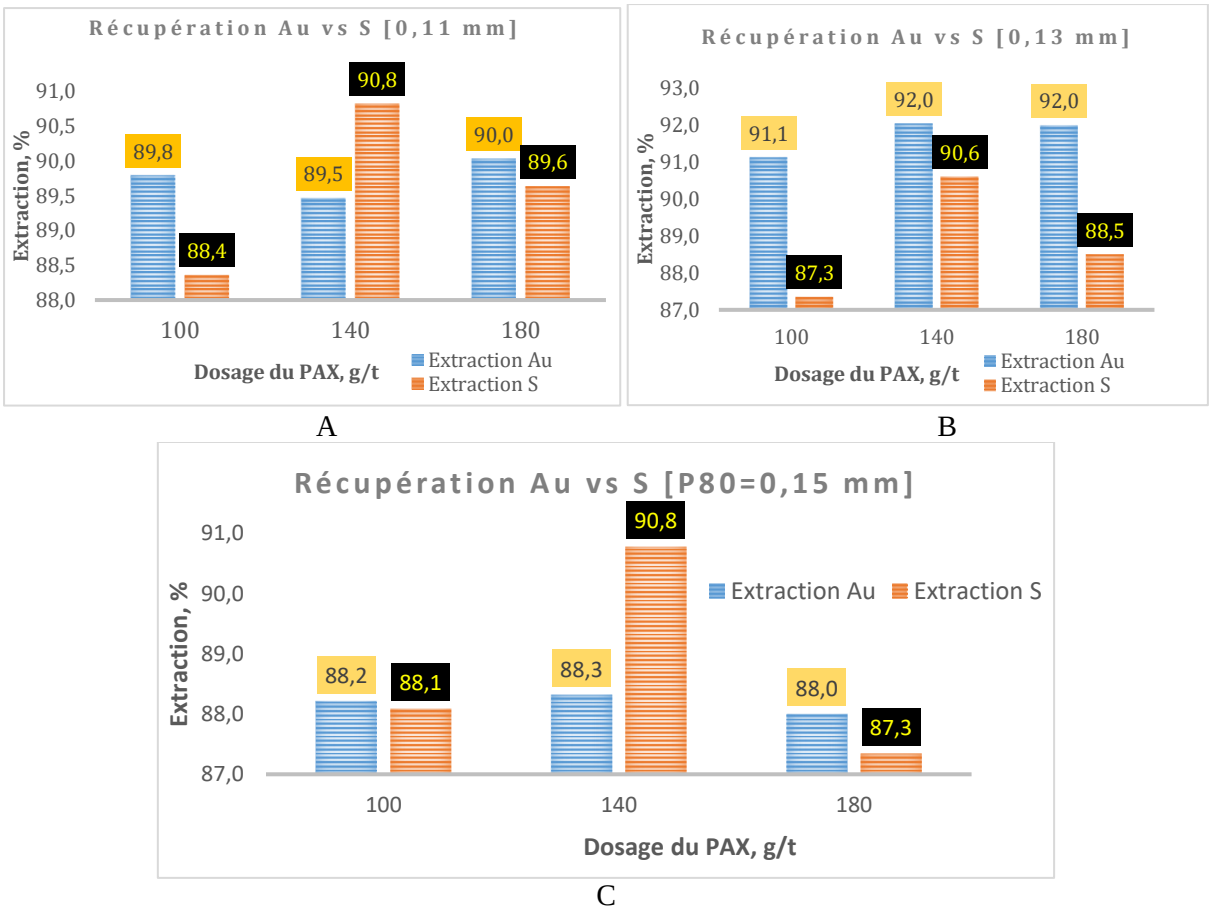


Figure 4 : L'extraction de l'or et du soufre en fonction du dosage du collecteur pour les différentes mailles de libération : A (P80=0,11mm), B (P80 =0,13mm) et C (P80=0,15mm).

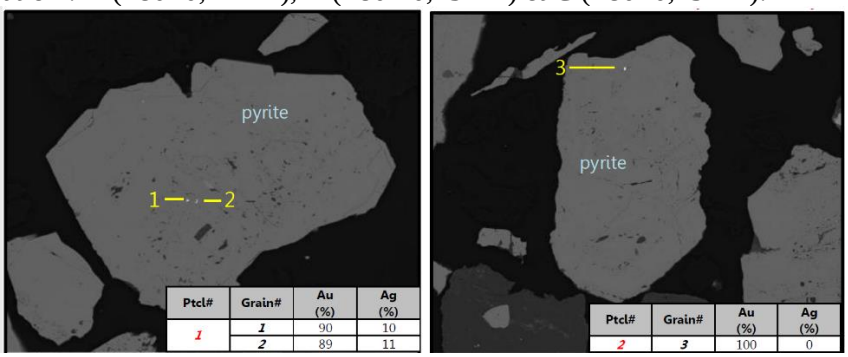


Figure 6 : Inclusion de l'or dans la pyrite par QEMSCAN

4. CONCLUSION

Le minerai étudié est sulfureux avec une teneur en soufre de 2,6% dans le composite de l'échantillon, qui a servi de base pour le test métallurgique. Le minerai est réfractaire et cela s'explique par la fine inclusion de l'or dans la pyrite avec une dimension d'encapsulement d'environ 15µm selon les résultats de l'analyse minéralogique. Il est à noter également que la quasi-totalité de l'or est en liaison avec la pyrite. Ainsi ils représentent un défi pour les industries d'extraction de l'or par sa complexité. Cette étude pose les bases d'un diagnostic de la faisabilité de son traitement par la méthode de flottation sélective par mousse.

Les résultats obtenus sont plus que satisfaisante, car avec une maille de libération des particules située entre 0,11 et 0,13mm, l'or est extrait avec un taux de récupération de 92% de sa masse totale dans l'alimentation. Les 92% d'or récupérés sont concentrés dans 9,0-9,2% de la masse de l'alimentation, autrement dit la masse des résidus fait 80,8-81,0% la masse de l'alimentation.

La récupération du soufre a une tendance similaire dans tous les tests et la dose de collecteur (PAX) la plus favorable à la récupération du soufre dans le concentré est de 140 g de PAX par tonne de minerais traités. La proportion de l'or et du soufre dans le concentré est maintenue avec un ratio de **1:1**.

Cette étude ouvre de grandes perspectives à une large gamme de tests métallurgiques, car toute fois faut-il noter que la flottation dans ce cas permet de concentrer l'or dans une masse réduite qui doit être enrichit ultérieurement. Autrement dit l'or reste toujours piéger dans la pyrite extraite dans le concentré.

Pour la suite de ce travail, les options suivantes sont envisagées :

- La calcination de l'enveloppe de pyrite pour libérer l'or et ensuite le dissoudre avec du cyanure dans un circuit de CIL (Carbon In Leach) ;
- Le broyage ultrafin du concentré suivi de la lixiviation ;
- Traitement par Oxydation Bactérienne (BIOX) ;
- L' étude minéralogique de l'échantillon signale la présence de l'or libre dans les résidus ce qui ouvre la perspective de la lixiviation des résidus de la flottation.
-

5. REFERENCES

[1]. Milési JP, Ledru P, Feybesse JL, Dommanget A and Marcoux E. Early Proterozoic ore deposits and tectonics of the Birimian Orogenic belt, West Africa. Precambrian Res (1992) 58, 305-344.

[2]. Dommanget A, Milési JP, Diallo M. The Loulo gold and tourmaline-bearing deposit. A polymorph type in the Early Proterozoic of Mali (West Africa). Miner. Depos. (1993) 28, 253–263.

[3]. Béziat D, Dubois M, Débat P, Nikiéma S, Salvi S and Tollon F. Gold metallogeny in the Birimian craton of Burkina Faso (West Africa). Journal of African Earth Science (2008) 50, 215-233.

[4]. Goldfarb RJ, André-Mayer AS, Jowitt SM and Mudd GM. West Africa: The World's Premier Paleoproterozoic Gold Province. Economic Geology, (2017) v. 112, 123–143.

[5]. Markwitz V, Hein KAA, Jessell MW, Miller J. Metallogenic portfolio of the West Africa craton/OREGEO-01654/ Edition 2016.

[6]. Sangaré A, Driouch Y, Salvi S, Femenias O, Siebenaller L, Belkasmi M, Béziat D, Dahire M, Ntarmouchant A, Adil S and Débat P. Environnement géologique des minéralisations aurifères du gisement tardi-éburnéen de Kalana (Birimien, Sud-Ouest du Mali). Bull. Inst. Sci. Rabat 36/ Edition 2015, Rabat.

[7]. Abramov AA. Flotation enrichment methods: a textbook for universities. Publishing house "Gornaya kniga"/ Edition 2008, Russie.

[8]. Adamov E V, Technology of non-ferrous ores. Publishing house "Gornaya kniga"/ Edition 2012, Russie.

[9]. Bulatovic SM, Evaluation of New HD Collectors in Flotation of Pyretic Copper-Gold Ores from B.C. Canada, Internal R&D Report LR029/ Edition 1993, Canada.

[10]. Fishman MA, and Zelenov BI. Practice in Treatment of Sulphides and Precious Metal Ores, Izdatelstro Nedra (1967) 5, 22–101.

[11]. Meretukov IN, Orlov AM. Metallurgy of noble metals. Foreign experience. Moscow: Metallurgy/ Edition 1991, Moscow.

[12]. Askarova G, Shautenov M, Nogaeva K. Flotation enrichment of resistant gold ores /E3S Web of Conferences 168/ Edition 2020, Russie. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016800005

[13]. SGS Laboratory carbon and sulphur analysis: https://www.sgs.ca/en/mining/exploration-services/geochemistry/carbon-and-sulfur

[14]. Helm M, Vaughan J, Staunton WP and Avraamides J. An investigation of the carbonaceous component of preg-robbing gold ores. World Gold Conference (2009), 139-144. DOI: 10.1016/S0167-4528(05)15038-8

Qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de forage des structures sanitaires du cercle de Bougouni

KONE Binéfou[1*], TRAORE Boubacar[1] ; DOUMBIA[1] Aboudou ; CISSE Mody[2,3] ; Samaké Sayo [2] ; COULIBALY Demba[4] ; CISSOUMA Nagozanga[2] ; KOUMARE Benoit Yanranga[1,3] ;Mamou Rachel NIAKATE[4] ; Sanata TRAORE[4]

[1]*Institut des Sciences Appliquées de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206*
[2]*Laboratoire National de la santé de Bamako*
[3]*Faculté de pharmacie de l'Université des Sciences Techniques et des Technologies de Bamako. BP 1805.*
[4] *Faculté de Sciences et Techniques, de l'Université des Sciences, Techniques et des Technologies de Bamako. BP E 3206*
*Courriel de l'auteur de correspondance : binefkone@gmail.com

RESUME
L'eau est une substance essentielle à la croissance économique, à la santé humaine et à l'environnement. La qualité de l'eau utilisée dans les établissements sanitaires doit être stricte et répondre aux normes de potabilité. Ce travail avait pour objectif d'évaluer la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de forage des structures sanitaires du cercle de Bougouni L'étude rétrospective a porté sur trente-huit (38) échantillons d'eau de forage collectés de novembre à décembre 2021. Certains paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, nitrites, fer, manganèse, nickel, etc.) et microbiologiques (coliformes fécaux, coliformes thermotolérants, streptocoques fécaux) ont été déterminés. Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en polypropylène de 900 mL pour les analyses physico-chimiques et en verre de 250 mL pour les analyses microbiologiques. Nous avons enregistré 78,95% de taux de conformité des nitrites selon les directives du LNS ; 89,47%, pour le fer ; 94,74 % pour le manganèse ; 55,25% pour le nickel. Pour les paramètres microbiologiques, seulement quatre échantillons (E4, E27, E31 et E32) étaient conformes aux directives du LNS. Au vu des résultats des analyses microbiologiques il serait judicieux d'étendre cette étude sur tous les centres de santé du Mali.
Mots clés : Qualité, eau de forage, microbiologique, physico-chimique.

Abstract :
Water is an essential substance for economic growth, human health and the environment. The quality of water used in health facilities must be strict and meet drinking water standards. The objective of this work was to assess the physico-chemical and microbiological quality of borehole water from health structures in the Bougouni circle. The retrospective study focused on thirty-eight (38) samples of borehole water collected from November to December 2021. Some physico-chemical (pH, conductivity, nitrites, iron, manganese, nickel, etc.) and microbiological (faecal coliforms, thermotolerant coliforms, faecal streptococci) parameters were determined. The samples were collected in 900 mL polypropylene bottles for the physico-chemical analyzes and 250 mL glass bottles for the microbiological analyses. We recorded 78.95% nitrite compliance rate according to LNS guidelines; 89.47%, for iron; 94.74% for manganese; 55.25% for nickel. For microbiological parameters, only four samples (E4, E27, E31 and E32) complied with LNS guidelines. In view of the results of the microbiological analyses, it would be wise to extend this study to all health centers in Mali.
Key words: Quality, wall water, microbiological, physico-chemical.

1 INTRODUCTION

L'eau recouvre la majeure partie de la surface de la terre (environ 70%). C'est pourquoi notre planète est qualifiée de « planète bleue ». Cependant 3% seulement de cette eau est douce, le reste est salé (mers et océans).
Une fine partie des eaux douces (0,65% de l'eau totale) est facilement consommable par l'homme.
Tous les organismes vivants (animaux et végétaux) et toutes les boissons contiennent de l'eau ainsi que la plupart des aliments.
Les enjeux d'un accès à un service d'eau potable fiable, continu, en qualité et quantité suffisantes sont prégnants dans les centres de santé même si les données sur cette question sont encore aujourd'hui peu nombreuses. Fin 2020, le rapport publié conjointement par l'OMS et l'UNICEF, basé sur les données (au niveau mondial) de 165 pays et de 794000 établissements sanitaires, révélait que pour les pays les moins avancés, la moitié de ces établissement sanitaires ne disposent pas de service d'approvisionnement en eau de base. En Afrique Subsaharienne, 46% des établissement sont couverts. Ce même rapport révélait également une forte différence entre zones urbaines et rurales ou 9% des établissements situés en zones rurales et 2% des établissements situés en zones urbaines ne disposaient d'aucun service d'approvisionnement en eau [1].
L'eau est une substance essentielle à la croissance économique, à la santé humaine et à l'environnement. La vie de tout être vivant repose sur elle. Malgré cela, elle s'avère être la première cause de maladie ou de mortalité au monde. Il a été remarqué que 80% des maladies sont d'origine hydrique (selon l'OMS), c'est pourquoi la gestion rationnelle des ressources en eau représente aujourd'hui un défi majeur pour les gouvernements du monde entier [2].

Au Mali, la plupart des centres de santé sont équipés de forages pour leur approvisionnement en eau surtout en zone rurale. On pense que les eaux souterraines sont de bonne qualité car elles sont naturelles, claires et sans goût. Pourtant, dans la plupart des cas une certaine contamination chimique et/ou microbiologique de l'eau ne change ni son goût, ni sa couleur. C'est dire qu'une eau souterraine peut être vulnérable à la pollution. Sa protection s'impose à tous les niveaux.

Le seul moyen d'être sûr de la qualité de l'eau est de faire une analyse régulière.

En effet les éléments chimiques se trouvant dans l'eau sont utiles et même indispensables à la santé de l'homme à faible concentration mais peuvent devenir toxiques lorsqu'ils sont absorbés en très grande quantité.

Les causes possibles de la dégradation de l'eau de forage sont : la stagnation de l'eau, la température de l'eau, la corrosion, l'entartrage, les phénomènes de retour d'eau polluée, la prolifération excessive du biofilm ; les activités anthropiques [3].

Dès lors il apparait nécessaire de contrôler la qualité des eaux de forage des structures de santé. Telle a été notre principale source de motivation pour ce thème : « **La qualité physico-chimique et microbiologique des eaux de forage dans les structures sanitaires du cercle de Bougouni de novembre à décembre 2021** ».

2 Matériel et méthodes

2.1 Les sites de prélèvement

Dans le but d'une couverture totale des structures sanitaires au niveau des 26 communes du cercle de Bougouni, nous avons prélevés 38 échantillons pur cette étude.

2.2 . L'échantillonnage

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en polypropylène de 900 mL et en verre de 250 mL.

Les paramètres in situ ont été déterminés à l'aide d'un multi paramètre portable ANNA HI AZ 86031.

A chaque point de prélèvement, 04 flacons ont été remplis dont, un est resté tel pour l'analyse de certains paramètres et les trois autres ont subi des traitements comme indiquer ci-dessous.

2.2.1 Les échantillons destinés à l'analyse du cyanure

Après avoir laissé l'eau du forage couler environ deux minutes, nous avons rincé le bidon trois fois avant de le remplir. Au contenu du flacon, deux pastilles de soude ont été ajoutés pour élever le pH aux environs de 12 ($pH \geq 12$). L'échantillon prélevé est gardé dans une glacière contenant des carboglaces.

2.2.2 Les échantillons destinés à l'analyse des métaux lourds

Après avoir laissé l'eau du forage couler environ deux minutes, nous avons rincé le bidon trois fois avant de le remplir. Au contenu du flacon, 2 mL d'acide nitrique concentré ont été ajoutés pour baisser le pH aux environs de 4 ($pH \leq 4$). L'échantillon prélevé est gardé dans une glacière contenant des carboglaces.

2.2.3 Les échantillons destinés à l'analyse microbiologique

Les échantillons pour les analyses microbiologiques ont été prélevés dans des petits flacons en verre stérilisés en flambant le bout du tuyau.

Les flacons ont été remplis à 90% pour permettre aux germes de survivre avant l'analyse. Le thiosulfate de sodium est utilisé dans le cas où l'eau est traitée au chlore comme agent neutralisant du chlore résiduel qui pourrait être présent dans l'eau. L'échantillon prélevé est conservé dans une glacière sous des carboglaces.

2.3 La réception des échantillons au laboratoire

Arrivés au laboratoire, les échantillons sont réceptionnés et enregistrés avec un numéro de référence. Après l'enregistrement, une fiche technique est établie pour chaque échantillon. Il contient les renseignements suivants : quantité de l'échantillon, nom du client, numéro d'analyse, numéro de référence, nature de l'échantillon et les paramètres à analyser. Les échantillons sont ensuite traités et conservés dans la chambre froide jusqu'à la fin de l'étude.

2.4 Méthodes d'analyses

2.4.1 Electrochimie

Les paramètres analysés par cette méthode sont **:** Le pH ; la conductivité.

C'est une méthode basé sur la potentiométrie d'une électrode de verre spécifique aux ions H_3O^+. Il est composé d'un mini voltmètre électronique relié à deux électrodes rassemblées dans une sonde. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction et de corrosion [13].

2.4.2 La spectrophotométrie UV/Vis

Les paramètres analysés par cette méthode sont : NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Fe^{2+}, CN^-.

Elle repose sur l'absorption du rayonnement par la molécule dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Elle mesure la couleur par transmission à l'aide de différentes échelles de couleur en quelques secondes. La spectrophotométrie visible est la partie du spectre électromagnétique qui est perceptible par l'humain [15].

2.4.3 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

Les paramètres analysés par cette méthode sont : Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Pb, Cr, Ca, Mg, K, Na.

Lorsqu'un faisceau de lumière passe à travers l'échantillon liquide, il est possible que l'analyte absorbe une partie des photons. Ce qui réduit l'intensité du faisceau lumineux. Dans le SAA le faisceau incident est séparé en deux faisceaux dont l'un traverse la flamme contenant l'analyte. Son intensité subit une diminution car une partie des photons est absorbée par les atomes de l'analyte. Ensuite l'appareil compare les intensités des faisceaux et applique la loi de Beer-Lambert :

$\log(Io/I) = A = \varepsilon lC$ [16].

2.4.4 Titrimétrie

Le paramètre analysé par cette méthode est la dureté totale.

Réaliser le dosage d'une solution permet de déterminer la concentration, la quantité de matière ou la masse du soluté. Dans le cas d'un titrage, il se produit une transformation chimique modélisée par une réaction chimique.

Le réactif titrant réagit totalement avec le réactif titré dont la quantité diminue jusqu'à s'annuler.

A l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduit en proportions stœchiométrique et ont été totalement consommés [17].

2.4.5 Les paramètres microbiologiques

L'ensemencement est le procédé consistant à introduire, dans un milieu de culture préparé, des germes microbiens, des bactéries ou un produit organique suspecté de contenir des bactéries pathogènes afin de les mettre en évidence.

3 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les différentes analyses des échantillons prélevés au cours de cette étude ont donné des résultats qui sont consignés dans les tableaux I ; II et III ci-dessous.

Les résultats des paramètres chimiques sont consignés dans les tableaux IV ; V et VI

Tableau I : Les résultats des paramètres physico-chimiques (E1-E13)

ParamètresCo des Echantillons	**pH**	**Cond (µS/cm)**	**STD (mg/L)**	**TH (mg/L)**	**NO_2^- (mg/L)**	**NO_3^- (mg/L)**	**SO_4^{2-} (mg/L)**	**PO_4^{3-} (mg/L)**	**Fe^{2+} (mg/L)**	**CN^- (mg/L)**
E1	6,33	57,00	28,50	14,9	0,013	2,1	2	0,02	0,055	0,000
E2	5,89	97,00	48,50	17,0	0,025	3,9	0	0,33	0,001	0,003
E3	5,96	119,00	59,50	18,8	0,012	2,2	0	0,34	0,003	0,001
E4	6,45	195,00	97,50	38,7	0,018	12,0	19	0,29	0,004	0,003
E5	7,08	221,00	110,50	44,5	0,019	4,5	0	0,09	0,000	0,002
E6	7,58	11,23	5,62	36,3	0,021	0,0	0	0,30	0,009	0,002
E7	6,70	121,00	60,50	36,1	0,016	1,4	18	0,29	0,000	0,000
E8	6,90	147,00	73,50	39,9	0,019	1,3	18	0,08	0,033	0,000
E9	7,07	101,00	50,50	27,9	0,012	2,8	1	0,46	0,000	0,000
E10	6,47	78,00	39,00	37,3	0,017	1,7	0	0,27	0,000	0,000
E11	6,49	124,00	62,00	32,6	0,021	1,9	0	0,06	0,249	0,000
E12	6,03	111,00	55,50	16,7	0,016	2,6	0	0,58	0,014	0,004
E13	6,45	141,00	70,50	28,6	0,010	2,5	0	0,71	0,005	0,003
Normes OMS ou Directives LNS	**5,5 ≤ pH ≤ 9**	**≤ 1500**	**≤ 1200**	**≤ 500**	**≤ 0,02**	**≤ 50**	**≤ 500**	**≤ 5**	**≤ 0,3**	**≤ 0,07**

Au vu des résultats obtenus présentés ci-dessus, tous les paramètres sont conformes aux critères de potabilité sauf deux paramètres qui sont : le fer et le nitrite des échantillons E2 ; E6 ; E11 ; E23 ; E29 ; E30 ; E33 ; E34 ;E37 et E38.

- Pour les nitrites, nous avons eu 8 teneurs non conformes donc 78,95% de taux de conformité pour ce paramètre et leurs concentrations variaient de 0 à 0,277 mg/L (E33). Cette dernière dépasse dix fois les Directives du LNS (0,02 mg/L).
- Pour le fer, nous avons 4 teneurs hors norme donc 89,47% de taux de conformité pour ce paramètre.

Les concentrations varient entre 0 et 0,87 mg/L (E30). La plus forte teneur dépasse trois fois aussi les Directives du LNS (0,3 mg/L).

Toutes les teneurs des autres paramètres sont conformes à leurs normes respectives.

Tableau II : suite des résultats des paramètres physico-chimique (E14-E26)

Paramètres Codes Echantillons	pH	Cond (µS/cm)	STD (mg/L)	TH (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	CN^- (mg/L)
E14	6,62	116,00	58,00	31,9	0,014	0,1	1	0,00	0,000	0,003
E15	7,55	222,00	111,00	58,1	0,008	3,4	0	0,08	0,119	0,004
E16	6,36	120,00	60,00	33,8	0,008	2,8	0	0,29	0,000	0,004
E17	7,05	227,00	113,50	53,9	0,008	4,3	1	0,31	0,050	0,006
E18	6,18	178,90	89,45	36,0	0,006	2,0	0	0,11	0,154	0,000
E19	7,06	182,00	91,00	69,2	0,015	3,2	0	0,18	0,000	0,003
E20	6,34	214,00	107,00	60,0	0,009	0,0	0	0,13	0,000	0,000
E21	6,45	253,00	126,50	51,0	0,010	1,2	0	0,29	0,046	0,002
E22	6,44	57,40	28,70	27,0	0,000	3,6	3	0,02	0,036	0,001
E23	6,26	56,70	28,35	24,0	0,277	2,4	19	0,01	0,030	0,002
E24	6,34	56,70	28,35	24,1	0,000	1,5	3	0,04	0,071	0,002
E25	6,27	169,00	84,50	48,2	0,005	2,4	0	0,16	0,127	0,002
E26	5,94	117,60	58,50	37,7	0,007	2,7	0	0,26	0,037	0,001
Normes OMS ou Directives LNS	**5,5 ≤ pH ≤ 9**	**≤ 1500**	**≤ 1200**	**≤ 500**	**≤ 0,02**	**≤ 50**	**≤ 500**	**≤ 5**	**≤ 0,3**	**≤ 0,07**

Tableau III: suite des résultats des paramètres physico-chimique de E27-E38

Paramètres Codes Echantillons	pH	Cond (µS/cm)	STD (mg/L)	TH (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	CN^- (mg/L)
E27	7,35	374,00	187,00	109,0	0,002	1,9	0	0,06	0,008	0,001
E28	6,12	178,70	89,35	49,0	0,006	6,7	0	0,25	0,000	0,002
E29	6,66	254,00	127,00	54,0	0,032	1,7	0	0,18	0,457	0,002
E30	6,72	265,00	132,50	57,0	0,003	0,8	0	0,16	0,870	0,002
E31	5,92	117,50	58,75	32,0	0,010	3,0	0	0,19	0,000	0,002
E32	6,39	235,00	117,50	57,8	0,008	5,0	0	0,18	0,001	0,001
E33	6,51	168,60	84,30	46,0	0,277	2,1	0	2,30	0,018	0,002
E34	6,70	329,00	164,50	81,0	0,011	1,3	0	1,50	0,405	0,000
E35	5,59	39,80	19,90	27,0	0,000	2,8	0	0,90	0,037	0,004
E36	5,55	40,20	20,10	22,0	0,009	2,0	0	1,70	0,567	0,001
E37	6,42	234,00	117,00	59,3	0,269	18,7	0	1,60	0,000	0,000
E38	6,06	100,70	50,35	20,4	0,275	2,6	0	0,52	0,000	0,000
Normes OMS ou Directives LNS	**5,5 ≤ pH ≤ 9**	**≤ 1500**	**≤ 1200**	**≤ 500**	**≤ 0,02**	**≤ 50**	**≤ 500**	**≤ 5**	**≤ 0,3**	**≤ 0,07**

Tableau IV : Les résultats des paramètres chimiques faites par SAA (E1à E13)

Paramètres CodesEchantillons	**Cu mg/L**	**Zn mg/L**	**Ca mg/L**	**Mg mg/L**	**K mg/L**	**Na mg/L**	**Ni mg/L**	**Pb mg/L**	**As mg/L**	**Cd mg/L**	**Cr mg/L**	**Mn mg/L**
E1	0,01	0,00	0,90	0,60	0,9	1,8	0,000	0	0	0	0,000	1,10
E2	0,01	0,01	0,40	0,57	1,8	5,4	0,000	0	0	0	0,000	0,19
E3	0,01	0,00	0,60	0,98	1,8	4,5	0,019	0	0	0	0,000	0,34
E4	0,01	0,00	3,50	2,69	2,7	6,3	0,000	0	0	0	0,000	0,31
E5	0,01	0,00	2,10	2,23	1,8	7,2	0,004	0	0	0	0,002	0,45
E6	0,00	0,00	1,10	1,14	1,8	1,8	0,000	0	0	0	0,000	0,00
E7	0,00	0,00	1,14	0,00	0,9	5,4	0,013	0	0	0	0,000	0,00
E8	0,01	0,04	3,41	0,25	1,8	5,4	0,020	0	0	0	0,000	0,06
E9	0,01	0,50	0,80	0,00	1,8	4,5	0,026	0	0	0	0,041	0,38
E10	0,01	0,00	1,56	0,34	1,8	5,4	0,081	0	0	0	0,000	0,84
E11	0,00	0,01	0,98	0,00	1,8	4,5	0,043	0	0	0	0,000	0,33
E12	0,00	0,00	0,20	0,00	1,8	6,3	0,062	0	0	0	0,000	0,00
E13	0,00	0,00	0,51	0,71	2,7	5,4	0,029	0	0	0	0,000	0,08
Directives LNS	**≤ 1**	**≤ 3**	**≤ 400**	**≤ 200**	**≤ 100**	**≤ 400**	**≤ 0,02**	**≤ 0,01**	**≤ 0,01**	**≤ 0,003**	**≤ 0,05**	**≤ 0,5**

Tableau V Suites des résultats chimiques faites par SAA de E14 à E26

Paramètres Codes échantillons	**Cu mg/L**	**Zn mg/L**	**Ca mg/L**	**Mg mg/L**	**K mg/L**	**Na mg/L**	**Ni mg/L**	**Pb mg/L**	**As mg/L**	**Cd mg/L**	**Cr mg/L**	**Mn mg/L**
E14	0,01	0,01	1,08	0,00	3,6	3,6	0,035	0	0	0	0,000	0,33
E15	0,00	0,02	3,55	3,84	1,8	9,0	0,028	0	0	0	0,022	0,00
E16	0,02	0,01	0,92	0,43	1,8	3,6	0,044	0	0	0	0,038	0,00
E17	0,01	0,23	1,87	3,04	2,7	7,2	0,041	0	0	0	0,007	0,10
E18	0,01	0,02	1,19	0,00	0,9	7,2	0,021	0	0	0	0,073	0,17
E19	0,01	0,09	2,72	2,31	0,9	5,4	0,069	0	0	0	0,077	0,39
E20	0,01	0,02	2,08	1,23	0,9	2,7	0,035	0	0	0	0,000	0,48
E21	0,01	0,03	0,94	0,00	0,9	9,0	0,025	0	0	0	0,100	0,44
E22	0,00	0,02	0,96	0,00	0,9	1,8	0,052	0	0	0	0,027	0,33
E23	0,01	0,14	0,90	0,00	0,9	1,8	0,025	0	0	0	0,077	0,24
E24	0,00	0,04	0,97	0,00	0,9	0,9	0,017	0	0	0	0,024	0,37
E25	0,01	0,03	0,82	0,00	0,9	6,3	0,015	0	0	0	0,046	0,00
E26	0,00	0,02	0,46	0,00	0,9	5,4	0,012	0	0	0	0,027	0,01
Directives LNS	**≤ 1**	**≤ 3**	**≤ 400**	**≤ 200**	**≤ 100**	**≤ 400**	**≤ 0,02**	**≤ 0,01**	**≤ 0,01**	**≤ 0,003**	**≤ 0,05**	**≤ 0,5**

Tableau VI : Suites des résultats des paramètres chimiques faites par SAA de E27 à E38

Paramètre Codes Échantillons	**Cu mg/L**	**Zn mg/L**	**Ca mg/L**	**Mg mg/L**	**K mg/L**	**Na mg/L**	**Ni mg/L**	**Pb mg/L**	**As mg/L**	**Cd mg/L**	**Cr mg/L**	**Mn mg/L**
E27	0,00	0,04	6,11	5,25	1,8	9,0	0,009	0	0	0	0,050	0,41
E28	0,00	0,03	0,86	0,00	0,9	5,4	0,018	0	0	0	0,029	0,00
E29	0,01	0,07	1,91	1,44	0,9	10,9	0,009	0	0	0	0,065	0,36
E30	0,00	0,05	1,86	1,29	0,9	11,8	0,000	0	0	0	0,000	0,45
E31	0,00	0,02	0,59	0,00	1,8	5,4	0,004	0	0	0	0,050	0,13
E32	0,00	0,03	2,02	0,84	1,8	3,6	0,000	0	0	0	0,027	0,19
E33	0,00	0,05	1,27	0,00	1,8	5,4	0,027	0	0	0	0,036	0,30
E34	0,00	0,14	6,63	2,41	2,7	10,0	0,000	0	0	0	0,071	0,26
E35	0,02	0,03	0,48	0,00	2,7	0,0	0,000	0	0	0	0,060	0,24
E36	0,01	0,03	0,50	0,00	2,7	0,0	0,000	0	0	0	0,048	0,00
E37	0,00	0,47	2,19	0,38	3,6	6,3	0,056	0	0	0	0,000	0,23
E38	0,00	0,02	0,53	0,00	2,7	4,5	0,007	0	0	0	0,000	0,00
Directives LNS	**≤ 1**	**≤ 3**	**≤ 400**	**≤ 200**	**≤ 100**	**≤ 400**	**≤ 0,02**	**≤ 0,01**	**≤ 0,01**	**≤ 0,003**	**≤ 0,05**	**≤ 0,5**

Les résulte des paramètres chimiques ci-dessus seul le manganèse, le chrome et le nickel présentent des teneurs hors nomes.

- Pour le manganèse, deux échantillons (E10 :0,84 mg/L et E1 : 1,10mg/L) seulement ont des teneurs hors normes d'où 94,74 % conformité.
  Les concentrations variaient de 0 à 1,10 mg/L (E1) soit environ le double des directives du LNS (0,5 mg/L).
- Pour le chrome total, nous avons 7 non-conformités. Cela donne un taux de conformité de 81,58 %. Ces concentrations variaient de 0 à 0,1 mg/L (E21), soit le double des directives du LNS (0,05 mg/L).
- Pour le nickel, nous avons 17 teneurs hors normes. Cela donne un taux de conformité de 55,26 % selon les directives du LNS.

Les résultats des paramètres chimiques déterminés varient entre 0 et 0,081mg/L (E10). Cette teneur est quatre fois supérieure aux directives du LNS (0,02 mg/L).
Toutes les teneurs des autres paramètres sont conformes à leurs normes respectives.
Les résultats des paramètres microbiologiques sont présentés dans les tableaux VII ; VIII et IX ci-dessous.

Tableau VII: Résultats des paramètres microbiologiques de E1-E13

Paramètres **Codes échantillons**	**Germes Aérobies mésophiles (UFC/mL)**	**Coliformes totaux (UFC/100mL)**	**Coliformes thermotholérants (UFC/100mL)**	**Streptocoques fécaux (UFC/100mL)**
E1	0	0	0	NEGATIF
E2	**300**	0	0	NEGATIF
E3	**300**	0	0	NEGATIF
E4	45	0	0	NEGATIF
E5	**300**	0	0	NEGATIF
E6	**300**	0	0	NEGATIF
E7	**300**	0	0	NEGATIF
E8	**300**	0	0	NEGATIF
E9	**300**	0	0	NEGATIF
E10	**300**	3	0	NEGATIF
E11	300	0	0	NEGATIF
E12	300	0	0	NEGATIF
E13	250	0	0	NEGATIF
Normes OMS ou Directives LNS	**NF EN ISO 4833-1 ≤ 100**	**NF V08-050 ≤ 10**	**NF V0-060 0**	**NF EN ISO 4833-1 NEGATIF**

Tableau VIII : Suite des résultats des paramètres microbiologiques **de E14 à E26**

Paramètres **Codes échantillons**	**Germes Aérobies mésophiles (UFC/mL)**	**Coliformes totaux (UFC/100mL)**	**Coliformes thermotholérants (UFC/100mL)**	**Streptocoques fécaux (UFC/100mL)**
E14	300	0	0	NEGATIF
E15	300	0	0	NEGATIF
E16	300	0	0	NEGATIF
E17	95	0	0	NEGATIF
E18	300	0	0	NEGATIF
E19	64	0	0	NEGATIF
E20	73	0	0	NEGATIF
E21	300	0	0	NEGATIF
E22	300	0	0	NEGATIF
E23	0	0	0	NEGATIF
E24	300	0	0	NEGATIF
E25	300	0	0	NEGATIF
E26	300	0	0	NEGATIF
Normes OMS ou Directives LNS	**NF EN ISO 4833-1 ≤ 100**	**NF V08-050 ≤ 10**	**NF V0-060 0**	**NF EN ISO 4833-1 NEGATIF**

Tableau IX : Suite des Suite des résultats des paramètres microbiologiques **de E27 à E38**

Paramètres Codes échantillons	**Germes Aérobies mésophiles (UFC/mL)**	**Coliformes totaux (UFC/100mL)**	**Coliformes thermotholérants (UFC/100mL)**	**Streptocoques fécaux (UFC/100mL)**
E27	11	0	0	NEGATIF
E28	300	0	0	NEGATIF
E29	10	0	0	NEGATIF
E30	8	0	0	NEGATIF
E31	2	0	0	NEGATIF
E32	5	0	0	NEGATIF
E33	6	0	0	NEGATIF
E34	5	0	0	NEGATIF
E35	0	0	0	NEGATIF
E36	0	0	0	NEGATIF
E37	6	0	0	NEGATIF
E38	12	0	0	NEGATIF
Normes OMS ou Directives LNS	**NF EN ISO 4833-1 ≤ 100**	**NF V08-050 ≤ 10**	**NF V0-060 0**	**NF EN ISO 4833-1 NEGATIF**

NB : La norme OMS ne concerne que les GAM et les Coliformes Totaux.
Pour les GAM, 17 échantillons ont des valeurs conformes à la norme de l'OMS. Cela équivaut à un taux de conformité de 44,74 %.
Toutes les teneurs des autres paramètres sont conformes à leurs normes respectives.

4 CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons prélevé des échantillons d'eau de trente-huit forages du district sanitaire de Bougouni. La qualité de l'eau à usage domestique mérite un suivi constant. Cet état de fait est plus accentué pour l'eau utilisée dans les centres de santé. Toutes les structures de santé relevant dudit district disposent de forages équipés. Leurs eaux sont utilisées pour tous besoins en eau de ces structures.
C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire de nous fixer sur la qualité de leurs eaux.
Au vu des résultats présentés, ces eaux semblent douces et moyennement minéralisées.
Pour les paramètres physico-chimiques onze échantillons (28,95%) ne présentent pas d'écart par rapport aux normes de l'eau potable. Pour les paramètres microbiologiques seulement dix-sept (44,74%) donnent le même constat.
Seulement quatre échantillons (E4, E27, E31 et E32 soit 10,53%) n'ont présenté aucune anomalie. Il donc nécessaire des faire des contrôles réguliers de la qualité des eaux utilisées dans nos centres de santé en général et Bougouni en particulier.
En perspective nous envisageons une restitution de nos résultats à l'administration desdits centres pour les aider à la prise de décision.

Références

[10] https://www.lenntech.fr le 05/09/2022.
[12] (Www.nutergia.com).05/09/2022.
[14]https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=toxit%C3%A9+du+cadmium 25/08/2022.
[4] (Wikimédia https://fr.wikipedia.org/wiki/Cyle de l'eau) 10/06/2022.
[13] (Wikipedia.org)**.** 10/06/2022.
[15]https://www.mt.com/be/fr/home/library/guides/lab-analytical-instruments/uvvis-color-measurement-guide.html (10/06/2022).
[16] https://www.universalis.fr/encyclopedie/spectrophotometrie-optique/1-loi-de-beer-lambert (10 /06 /22).
[17] https://manuelnumeriquemax.belin.education/physique_chimie-terminale/topics/pc-tle-c03-071-b_b-principe-d-un-titrage (10/06/2022)
2019,2020
[5] Université de Batma 2, faculté de technologie, département du socle commun sciences et techniques (LMD) 2019 - 2020.
[1] En ligne : https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water, OMS
[18] Qualité bactériologique des eaux de forages du Mali analysées au Laboratoire National de la Santé Djénèba NIAMBELE Mai-août 2019.
[2] Qualité physicochimique des eaux de forage analysées d'avril à juin 2019 Attou yeya MAIGA 2018 - 2019
[11] (Cours Eau et Environnement, 2018).
[3] (Ministere_sante_fr_l_eau_dans_les_etablissements_de_sante_guide_technique_2005)
[7] 8048 ; P 703 équivalent à la méthode USEPA 365.2 et à Standard Méthode 4500- P – E pour eau résiduaire.
[8] https://www.vetofish.com/faq/183917
[6] 8051; P 359, DR 2010. Federal Register 44(85)25505(May 1, 1979)
[9] Adaptée de Stookey. LL, Anal.Cem.42(7)779(1970).

Etude de la degradation photocatalytique d'un compose pharmaceutique, le paracetamol a partir du dioxyde de titane (TiO_2) en suspension

Nadjombé KPAPO ALI, Tomkouani KODOM, Ibrahim TCHAKALA

Adresses des auteurs : anadjomb@yahoo.fr;tchakodotom@yahoo.fr et ibrahimtchakala@gmail.com

RESUME

Le présent travail a porté sur la dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique en l'occurrence le paracétamol. Les réactions de dégradation photocatalytique ont été mises en œuvre dans un réacteur batch muni d'une lumière UV en présence du dioxyde de titane (TiO_2) en suspension dans de l'eau distillée. Ce système a un avantage majeur, celui de présenter une grande surface spécifique du catalyseur par rapport au dispositif de TiO_2 supporté. La photooxydation a été mise en exergue en étudiant la photolyse et l'adsorption du polluant. Différents paramètres qui gouvernent la dégradation photcatalytique à savoir : la concentration initiale du paracétamol, la masse de TiO_2, le pH, l'ajout du peroxyde (H_2O_2) d'hydrogène, le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et la cinétique de dégradation ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que pour une concentration initiale du paracétamol correspondant à 5 mg/L, la dégradation du polluant est de 62,4% après 300 minutes de traitement photocatalytique. L'ajout de H_2O_2 et $K_2S_2O_8$ a montré une amélioration considérable de la conversion du paracétamol et les taux d'oxydation ont atteint respectivement 79,9% et 80,5%.

Les résultats obtenus dans le présent travail montrent la possibilité d'élimination des polluants émergeants par oxydation avancée.

Mots clés : Méthodes d'oxydation avancée; dioxyde de titane (TiO_2) ; photocatalyse, Paracétamol (PC)

ABTSRACT

This work focused on the photocatalytic degradation of a pharmaceutical product, in this case paracetamol. The photocatalytic degradation reactions were implemented in a batch reactor equipped with UV light in the presence of titanium dioxide (TiO_2) in slurry form. This system has a major advantage, that of having a large specific surface area of the catalyst compared to the supported TiO_2 device. Photooxidation has been highlighted by studying photolysis and adsorption of the pollutant. Various parameters which govern photocatalytic degradation, such as: the initial concentration of paracetamol, the mass of TiO_2, the pH, the addition of hydrogen peroxide (H_2O_2), potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) and the kinetics of degradation have been studied. The results obtained show that for an initial concentration of paracetamol corresponding to 5 mg/L, the degradation of the pollutant is 62.4% after nearly 300 minutes of photocatalytic treatment. The addition of H_2O_2 and $K_2S_2O_8$ showed a considerable improvement of paracetamol oxidation and the removal rates reached 79,9% et 80,5% respectively.

The results obtained in this work show the possibility of eliminating emerging pollutants by advanced oxidation.

Keywords: Advanced oxidation process, titanium dioxide, photocatalysis, paracetamol (PC)

1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, les activités humaines ont des impacts majeurs sur les ressources en eaux et sur leur qualité. En effet, l'industrialisation a permis le développement et la production de biens matériels répondant aux besoins de l'Homme, et ce à des rythmes que l'humanité n'avait jamais connus. Les rejets industriels, l'usage sans modération de pesticides dans l'agriculture, de produits pharmaceutiques ainsi que l'accumulation des déchets ménagers sont essentiellement à l'origine de la contamination des réserves mondiales d'eau selon[1]. Cependant, la plupart de ces substances sont difficilement dégradable par les techniques biologiques ainsi que par les méthodes chimiques.

En effet, Pour dégrader voire minéraliser ces composés, de nouvelles méthodes dites émergentes ont vu le jour. Il s'agit des méthodes d'oxydation avancées comme la photocatalyse, le procédé fenton, etc… L'efficacité de ces procédés émergeants ont été prouvé par de nombreuses études notamment celles de [2]. Parmi ces méthodes émergeantes la photocatalyse à base du dioxyde de titane TiO_2 a été le centre d'intérêt de nombreux travaux, lesquels ont abouti à des résultats satisfaisants. Egalement, des études antérieures réalisées au niveau du laboratoire LHAE ont montrées l'efficacité de la méthode à dégrader voire éliminer complètement les composés difficilement oxydables notamment les colorants le réactif Black 5 [3].

Ce travail, réalisé au laboratoire d'Hydrologie appliquée et de l'environnement a pour objectif d'optimiser la photocatalyse à base du TiO_2 P25 Degussa pour l'oxydation avancée du paracétamol en milieu aqueux. De manière spécifiques il s'agira:

- Evaluer l'influence des paramètres physicochimiques notamment la masse du catalyseur, la concentration initiale du paracétamol, et le pH,
- Etudier l'effet de l'ajout des oxydants notamment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$),
- Evaluer la contribution de l'aération.

2. Matériels et méthodes

2.1. Réacteur batch

Les études de la dégradation photocatalytique du paracétamol ont été réalisées dans un photo- réacteur de forme cylindrique en verre borisilicaté comportant une double paroi, de capacité 2L, muni d'un tube vertical dans lequel est plongée une lampe UV.

Catalyseur : le dioxyde de titane (TiO_2 P25 Degussa)

Le catalyseur employé à cet effet, est le dioxyde de titane TiO_2 P25 Degussa sous forme de poudre blanche. Un aperçu du catalyseur :



Figure 1: dioxyde de titane P25 Degussa

L'acide sulfurique (H_2SO_4 98%) et l'NaOH à 98% sont fourni par SIGMA-ALDRICH, le H_2O_2 à 30% par Fisher Chemicals et le persulfate de potassium $K_2S_2O_4$ à 99% par Sharlan.

2.2. Polluant

Pour nos différentes manipulations, nous avions utilisé une solution mère pour perfusion de 10 g/L. Elle est conservée à l'abri de la lumière à une température ≤ 25°C. Les solutions filles, de concentrations définies préparées juste avant chaque essai, sont obtenues par dilution de la solution mère. Ci-dessous quelques caractéristique de paracétamol (fourni par Do pharma):

Tableau 1: quelques caractéristiques du paracétamol

formule brute	masse moléculaire	pKa
$C_8H_9NO_2$	151,163 g/mol	9,5

Méthode analytique

L'évaluation de la dégradation du paracétamol, à partir de la photocatalyse de TiO_2 en suspension a été quantifié à partir de la détermination de la densité optique à l'aide du spectrophotomètre UV/Visible (UV-5600). Les densités optiques obtenues, nous ont permis de calculer les concentrations restantes du polluant C_t au cours du temps à fin, de suivre la cinétique de dégradation de paracétamol. Pour l'étude de la dégradation photocatalytique TiO_2 de paracétamol, toutes les expériences ont été réalisé dans un réacteur batch de capacité 2L sous agitation magnétique constante à la température proche de l'ambiante

3. Résultats et discussion

Les points présentés ici concernent essentiellement les paramètres notamment la concentration du polluant étudié, la masse du catalyseur (TiO_2), le pH qui gouvernent la cinétique de

dégradation des polluants. La prise en compte de ces paramètres, et leurs influences sur la dégradation photocalytique des composés organiques permettent de comprendre et d'expliquer les propriétés du catalyseur employé. Parallèlement aux résultats obtenus, une étude cinétique du phénomène a également fait l'objet d'évaluation dans cette partie.

3.1. Etude comparative des différents procédés de traitement: la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse.

L'étude comparative des différentes techniques, la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes : quantité du TiO2 = 0,2 g (soit 0,1 g/L) ; pH libre = 6,8 ; concentration de paracétamol= 5 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure ci-dessous :

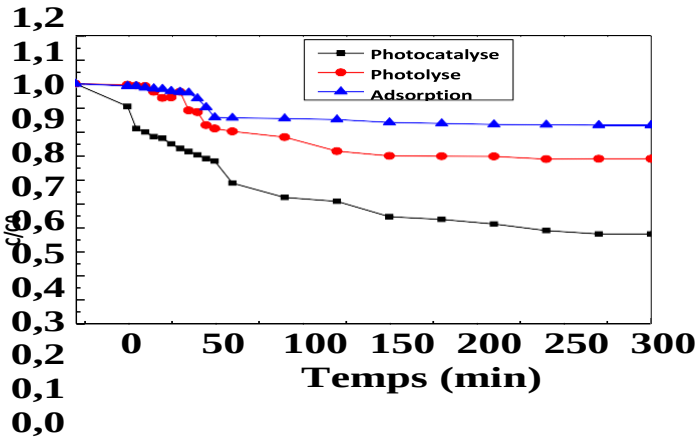


Figure 2: étude comparative, photocatalyse (62,4%), photolyse (31,2%) et adsorption (17,3%) Conditions : 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 6,75 ; masse du catalyseur TiO2= 0,2g (soit 0,1 g/L), avec C/C0 le rapport de la concentration restante à l'instant t (Ct) sur la concentration initial (C0).

Les taux d'oxydations obtenus montrent que, la photolyse et l'adsorption, ne permettent qu'une élimination des fractions faibles de paracétamol. Par contre, la photocatalyse conduit à une dégradation significative de paracétamol.

Un taux d'abattement de 62,4% a été obtenu au bout de 300 min. Ce pourcentage de dégradation obtenu peut s'expliquer par le fait que, les pairs électrons/trous photo générés lors de l'irradiation du milieu entraîne la formation des radicaux non sélectifs, qui sont de puissants oxydants capable de dégrader le polluant étudié. Cette capacité à dégrader les molécules organiques par la photocatalyse a été confirmée à travers plusieurs travaux de recherches notamment ceux de[4]. De plus, les travaux de [5] ont montré la dégradation de paracétamol de 83% au bout de 300 avec une suspension de TiO_2 dopé aux aluminosilicates.

3.2. Influence de la concentration initiale du polluant (le paracétamol)

Pour l'étude de l'effet de ce paramètre, nous avons réalisé une série d'essais afin de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale dans le procédé de traitement photocatalytique du paracétamol. La figure suivante présente les taux de dégradation obtenus en fonction des concentrations initiales du paracétamol.

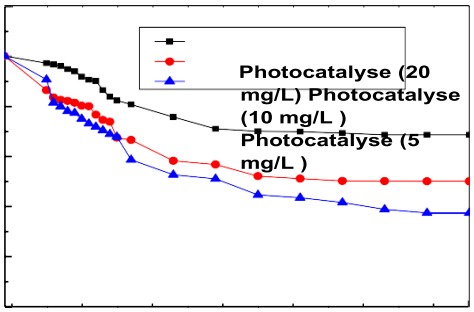


Figure 3: étude de la concentration optimum de paracétamol
Conditions : 20 mg/L ; 10 mg/L et 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 6,75 ; masse du catalyseur TiO2= 0,2g (soit 0,1 g/L).

Les taux d'abattement en fonction de la concentration initiale obtenus sont: 62,4% ; 49,9% et 31,4% respectivement pour les concentrations de paracétamol de 5 mg/L ; 10 mg/L et 20 mg/L.
Les données de la figure ci-dessus montrent que le taux d'abattement augmente pour de faible concentrations en paracétamol. Ces observations sont en accord avec les travaux menés par de nombreux chercheurs comme [6]. Dans le cas du système photocatalytique, ce résultat peut être expliqué par la dégradation par les pairs électrons/trous générés à la surface du catalyseur. Avec les concentrations élevées en paracétamol, une très forte occupation des sites réactifs du catalyseur (TiO2) et l'opacité de la solution constituerait un écran au rayonnement UV qui empêcherait la photo production des pairs électrons/trous indispensable à la formation des radicaux hydroxyde peuvent être la raison pour laquelle une faible concentration du polluant conduit à un rendement plus élevé. Les mêmes constats ont été fait par plusieurs auteurs qui ont étudiés la problématique notamment [7]

3.3. Effet de la masse de TiO2 sur la dégradation photocatalytique de paracétamol

Pour mieux cerner l'influence de ce paramètre, nous avons réalisé une série de tests expérimentaux pour déterminer la masse de TiO2 optimale pour laquelle la réaction de
dégradation du composé pharmaceutique étudié comme polluant modèle est conduit à un rendement quantique efficace. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous :

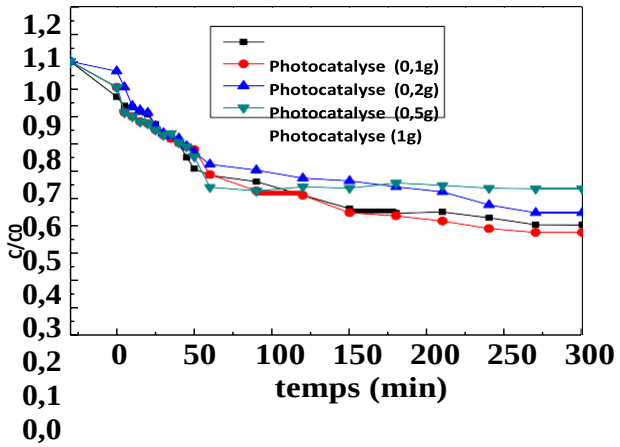


Figure 4: Etude de la masse de TiO2 sur la dégradation photocatalytique de paracétamol : pH libre= 6,75 ; concentration de paracétamol= 5 mg/L ; les masses respectives de paracétamol de 0,1g ; 0,2g ; 0,5g et 1g (soit 0,05 g/L ; 0,1 g/L ; 0,25 g/L ; 0,5 g/L)

Les taux d'abattement à savoir : 59,7% ; 62,4% ; 55,3% et 46,5% respectivement pour 0,1g ; 0,2g ; 0,5g et 1g ont été obtenus. Ces résultats montrent que, lorsque la masse du catalyseur augment cela affecte le pourcentage de dégradation du paracétamol. Lorsque la quantité du catalyseur augmente le taux de dégradation diminue et correspond à 46,5%. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque la masse du catalyseur est élevée il y a un phénomène d'écran qui se produit dans la solution réactionnelle qui empêcher la diffusion de la lumière au sein dudit système. Dans ces conditions, plus le milieu réactionnel devient opaque peut de surface du catalyseur seront excitées et la production des pairs électrons/trous est réduite. Ainsi, plus la production des pairs électrons/trous est réduite plus la génération des radicaux hydroxyle OH° est faible ce qui pourrait entrainer une faible dégradation du polluant. D'après les travaux de [8], quand on augmente la quantité du catalyseur, les sites actifs disponible et la pénétration de la lumière dans le système réactionnel diminue engendrant une quantité faible de catalyseur activée en suspension.

3.4. Effet du pH sur la photodégradation du paracétamol

L'étude de l'influence du pH a été réalisé dans les conditions expérimentales suivante : 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 4,13 ; 6,75 ; 7,04 et 10,12 masse du catalyseur TiO2= 0,2g (soit 0,1 g/L). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante :

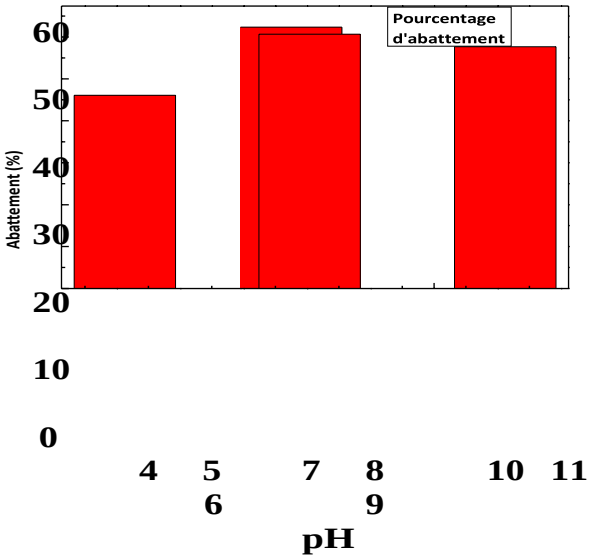


Figure 5:étude de l'effet du pH : 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 4,13 ; 6,75 ; 7,04 et 10,12 masse du catalyseur TiO2= 0,2g (soit 0,1 g/L).

Les taux de dégradation à savoir : 46,10% ; 62,40% ; 60,70% et 57,70% respectivement pour les pH de 4,13 ; 6,75 ; 7,04 et 9,52 ont été enrégistrés.

Globalement, les essais que nous avions réalisés dans le but de déterminer l'effet du pH sur la dégradation du paracétamol ont montré que pour les pH correspondant à 6,75 et 7,04 le taux d'abattement obtenus sont respectivement de 62,4% et 60%. Les résultats obtenus peuvent être expliqués par le fait que, en milieu légèrement acide ou basique (voisinage du neutre) la charge de surface de TiO_2 est favorable à une meilleure adsorption du paracétamol ce qui permettrait un abattement efficace du paracétamol. Ceci peut être attribué à une formation accrue de OH°, car à pH légèrement acide ou basique (par exemple 6,75 et 7,04) d'avantage de groupes hydroxyles disponibles sur la surface de TiO_2 peuvent être facilement oxydés et former de OH° ; ce qui augmente par conséquent l'efficacité de la dégradation de paracétamol[8].

4. Effets des oxydants sur la photodégradation de paracétamol

4.1. Effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène de formule H_2O_2 est considéré comme une source génératrice importante de radicaux hydroxyles OH° [9].

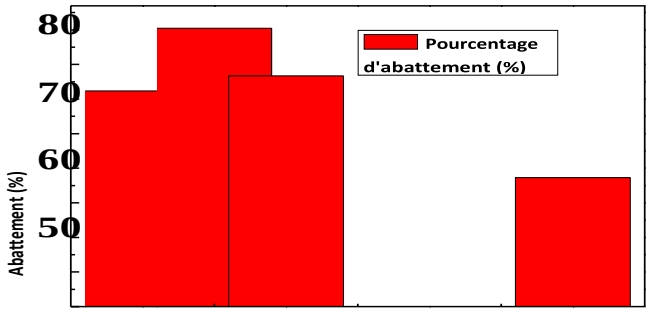
Tableau 2: Influence de la concentration du H_2O_2 (0 ml ; 1 ml ; 5 ml et 13 ml) avec une masse de TiO_2= 0,2g ; concentration de paracétamol= 5 mg/L et un pH libre=6,75.

Volume	0 ml	1 ml	5 ml	13 ml
Abattement (%)	62,4	79,9	51,6	27,

Les résultats ci-dessus montre que l'ajout de H_2O_2 au mélange réactionnel améliore de manière significative le taux d'abattement de paracétamol. Cette amélioration du taux d'abattement du paracétamol peut être expliquée par le fait que le peroxyde d'hydrogène réduirait la recombinaison des pairs électrons/trous en empêchant le retour des électrons dans la bande de valence du semi-conducteur (TiO_2). Ce qui favoriserait la production importante de radiaux (OH° et O^{2-}°) à la dégradation du paracétamol. Ce phénomène est interprété par une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles. L'oxydant H_2O_2 est considéré comme ayant deux fonctions dans la dégradation photocatalytique : il accepte un électron au niveau de la bande de conduction photogénéré favorisant la séparation des charges et la formation des OH° [10]

4.2. Effet de l'oxydant $K_2S_2O_8$

L'ion persulfate fait partie des agents oxydant les plus puissants en solution tout comme le H_2O_2. En ce sens, les techniques d'oxydation avancées basées sur cet ion apparaissent ainsi comme des méthodes efficaces pour le traitement oxydatif des composés organiques les plus réfractaires qui résistent aux traitements traditionnels. La figure ci-dessous montre les courbes de dégradation du paracétamol pour diverses concentrations en ion persulfate de 0 g/L ; 0,25 g/L ; 0,5 g/L et 1,5 g/L (soit 0g ; 0,5g ; 1g et 3g).



40

Figure 6: Effet de l'ajout du persulfate $K_2S_2O_8$

Conditions expérimantales: 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 6,75 ; masse du catalyseur TiO2= 0,2g (soit 0,1 g/L), 0g ; 0,5g ; 1g et 3g.

Les résultats suivants ont été enregistré : 62,4% ; 80,5% ; 66,7% et 37,3% respectivement pour 0g ; 0,5g ; 1g et 3g. Ces résultats obtenus montrent que, la présence de $K_2S_2O_8$ augmente considérablement la cinétique de la réaction de dégradation du paracétamol ; au bout de 300 minutes sont atteints les taux d'abattement de 80,5% pour 0,5 g de $S_2O_8^{2-}$. Cela peut être dû aux propriétés de balayage d'électrons de $S_2O_8^{2-}$ qui ont conduit à la formation d'anions radicalaires, sulfate ($SO_4^{\circ-}$) à fort pouvoir oxydant : $S_2O_8^{2-} + e^-_{(cb)} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\circ-}$ (Equation 1) ; $SO_4^{\circ-} \rightarrow SO_4^{2-} + h_{vb}^+$ (Equation 2).

Nous constatons qu'un rendement de 66,7% et 80,5% est atteint pour des masses du persulfate respectivement de 0,5g/L et 0,25g/L. Les résultats obtenus ci-dessus, montrent que pour d'éventuelles applications dans le domaine industriel, l'utilisation du persulfate de potassium pourrait contribuer à une amélioration du taux de dégradation photocatalytique de composés pharmaceutiques notamment le paracétamol. Aussi de ces résultats, il ressort que pour de faible quantité de persulfate, le rendement de dégradation du polluant est efficace. Un tel constat est fait à travers plusieurs études dont celles de [11].

4.3. Effet de l'aérateur d'air sur la photocatalyse de paracétamol

Le processus de la décomposition photocatalytique de PC illustré sur la figure ci-dessous montre que l'aération du milieu réactionnel contribue à l'amélioration du taux d'élimination de paracétamol.

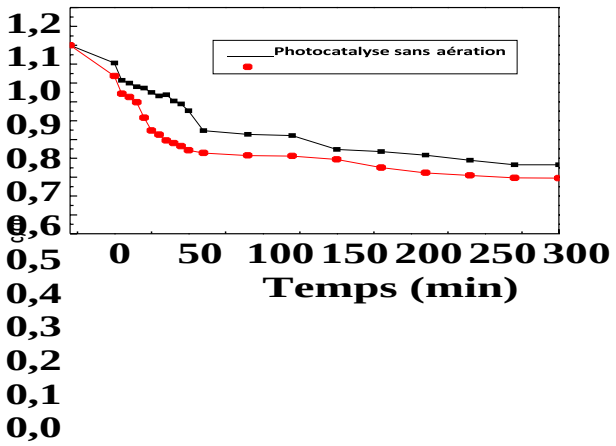


Figure 7: étude de l'influence de l'aération sur la photocatalyse de paracétamol Conditions expérimentales : 5 mg/L de paracétamol, pH libre= 6,75 ; masse du catalyseur TiO_2= 0,2g (soit 0,1 g/L).

Les pourcentage d'abattement suivants sont obtenus: 62,40% (sans aération) et 70,50% (avec aération). En effet, un apport continu d'oxygène au milieu réactionnel, contribue à une amélioration du taux d'abattement qui passe de 62,4% à 70,2% au bout de 300 min de traitement photocatalytique. Ce résultat enregistré est probablement dû à la réduction de la recombinaison des pairs électrons/trous par réaction de l'oxygène sur les électrons photogénérés. Cette réaction conduit le plus souvent à la production des radicaux anioniques $O_2^{\circ-}$ qui contribuent aussi dans le processus de la décomposition du polluant étudié.

5. Conclusion

A l'issue de ce travail traitant de la dégradation photocatalytique du paracétamol étudié comme polluant modèle, en présence du dioxyde de titane en suspension dans l'eau distillée, plusieurs résultats satisfaisants ont pu être mis en évidence à travers l'étude de la concentration initiale du polluant, la masse du catalyseur, le pH du mélange réactionnel et l'ajout des oxydant. Tous ces résultats montrent que la technique de la photocatalyse une méthode efficace pour la dégradation des composés organiques persistants en milieu aqueux.

6. Références

[1] N. Chekir, D. Tassalit, O. Benhabiles, N. Sahraoui, et M. Mellal, « Effective removal of paracetamol in compound parabolic collectors and fixed bed reactors under natural sunlight », *Water Science and Technology*, vol. 82, nº 11, p. 2460-2471, déc. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.511.

[2] A. Rachel, M. Subrahmanyam, et P. Boule, « Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, nº 4, p. 301-308, juill. 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00007-3.

[3] T. Kodom, A. Dougna, I. Tchakala, M.-E. D. T. Gnazou, G. Djaneye-Boundjou, et M. L. Bawa, « TiO2 PC500 Coated on Non Woven Paper with SiO2 as a Binder-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 in Aqueous Solution », *Journal of Water Resource and Protection*, vol. 5, nº 12, p. 1227-1234, déc. 2013, doi: 10.4236/jwarp.2013.512131.

[4] S. Haya, M. Ouchefoun, Y. Djaoued, et R. Kherrat, « ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D`UN POLLUANT ORGANIQUE DANS L`EAU EN PRESENCE DE TIO2 NANORODS. ».

[5] P. Jayasree et N. Remya, « Photocatalytic degradation of paracetamol using aluminosilicate supported TiO2 », *Water Science and Technology*, vol. 82, nº 10, p. 2114-2124, nov. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.484.

[6] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, et Y. Ait-Ichou, « Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO2), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO2), in aqueous suspension) », *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, nº 2, p. 671-678, 2016.

[7] S. Besnault *et al.*, « Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif », Ecotechnologies et pollution, févr. 2014.

[8] L. Yang, L. E. Yu, et M. B. Ray, « Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO2 photocatalysis », *Water Research*, vol. 42, nº 13, p. 3480-3488, juill. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.04.023.

[9] G. Colomer, M. Déchamps, G. Dhalenne, et A. Revcolevschi, « Étude de l'origine de cavités polyédriques dans des cristaux d'oxyde de nickel et de leur evolution morphologique au cours de traitements thermiques », *Journal of Crystal Growth*, vol. 56, nº 1, p. 93-100, janv. 1982, doi: 10.1016/0022-0248(82)90016-1.

[10] I. K. Konstantinou et T. A. Albanis, « TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, nº 1, p. 1-14, avr. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.

[11] E. Vulliet, J.-M. Chovelon, C. Guillard, et J.-M. Herrmann, « Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO2 aqueous suspension », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 159, nº 1, p. 71-79, juin 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00108-4.

Valorisation du baume de coque de noix de cajou pour la production biocarburant

Adama COULIBALY [a*]; Mohamed K. SAKO[a] ; Doudjo SORO[a];

[a]Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèse de l'Environnement et des Énergies Nouvelles (Yamoussoukro)
*adamskcool@gmail.com

RESUME

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 entreprenariat. 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 72: 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_a)**

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 phénolphtaléine.

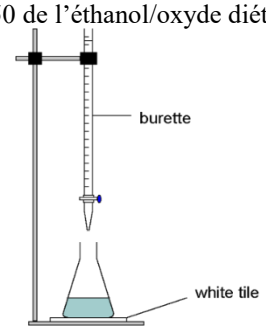


Figure 73: Schéma d'un Titremètre

- **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.

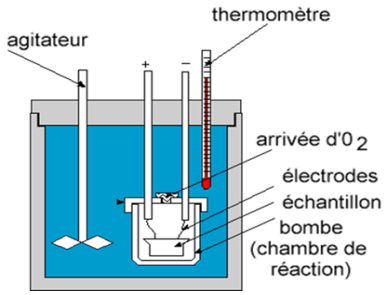


Figure 74: Schéma d'un calorimètre

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 75: 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 ρ et exprimée en g/ml, g/cm^3, kg/L ou kg/m^3 définie par le quotient de la masse de CNSL sur son volume qui est le volume du pycnomètre qui a servi à l'expérience:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{\text{volume}} = \frac{\text{Kg}}{m^3}$$

Où :
m_o : 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 76: 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.

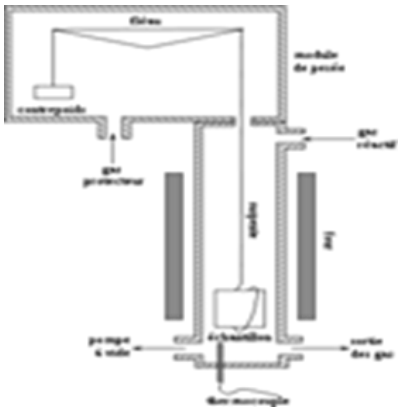


Figure 77: Schéma d'un analyseur thermogravimétrique



Figure 78: 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 25µm (filtre proposé par les encadreurs du laboratoire à défaut d'un filtre de porosité 5µm). 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 79: Filtre à poche 25µ

- **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 :

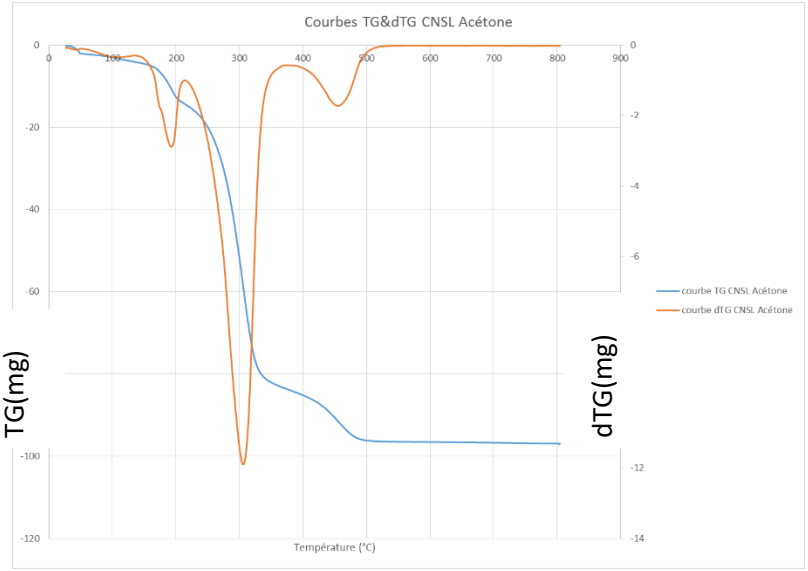
- Un bain-marie d'eau afin de chauffer la solution à concentrer
- Un ballon dont la forme est adapté.
- Un réfrigérant qui condense les gaz
- Un ballon réceptacle dans lequel les gaz condensés sont recueillis.
- Un dispositif qui fait tourner le ballon suivant son axe de symétrie afin de permettre une homogénéisation du milieu et une évaporation tranquille.



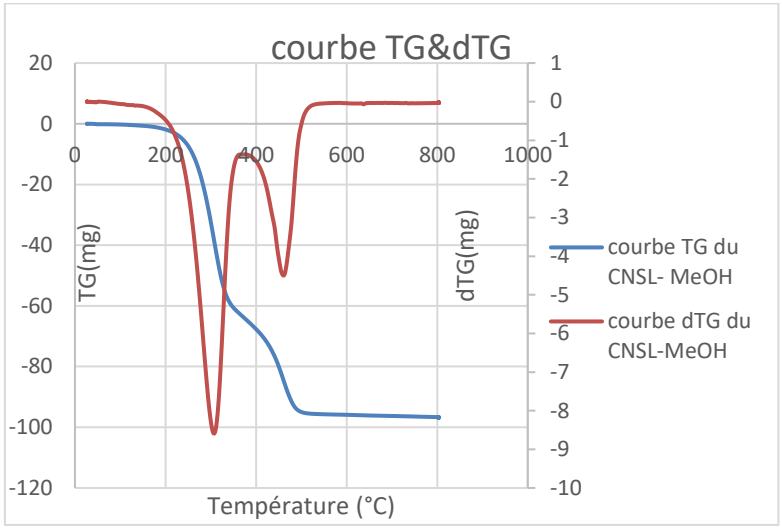
Figure 80: Evaporateur rotatif

I. RÉSULTATS ET DISCUSSION

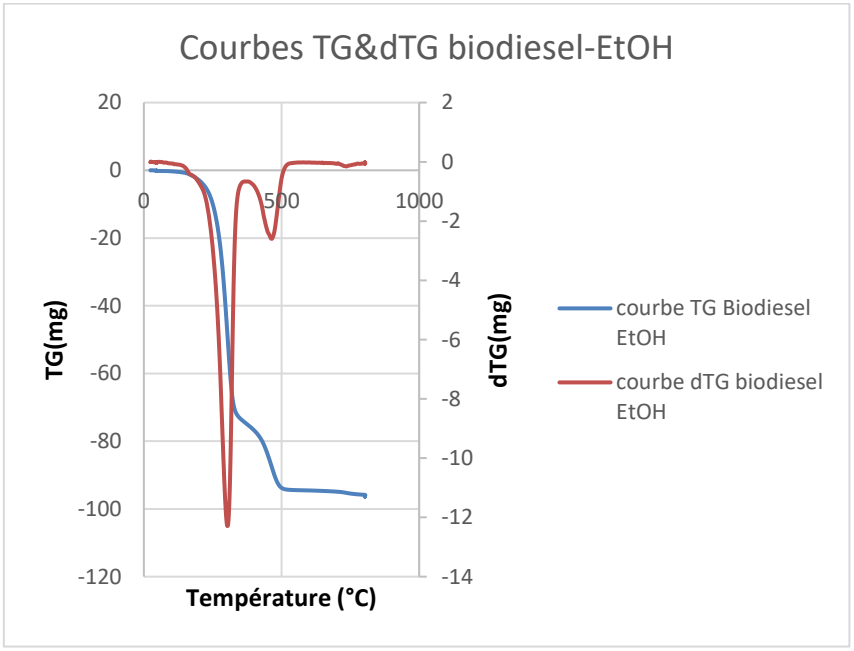
Thermogramme du CNSL traité à l'Acétone



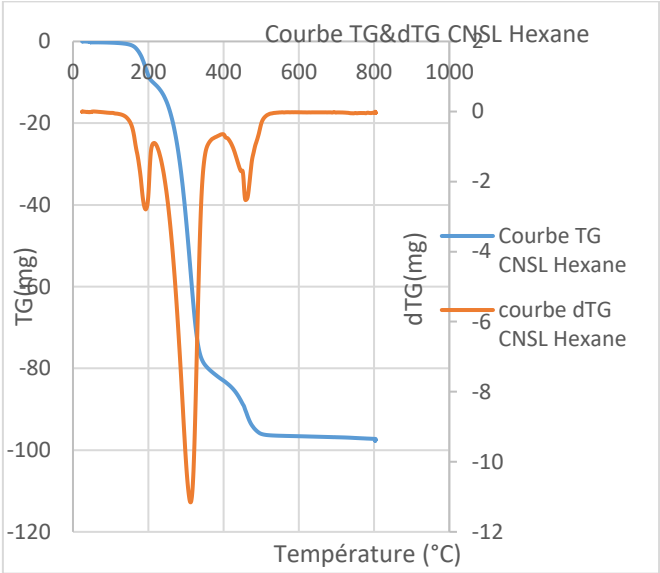
Thermogramme de CNSL traité au méthanol



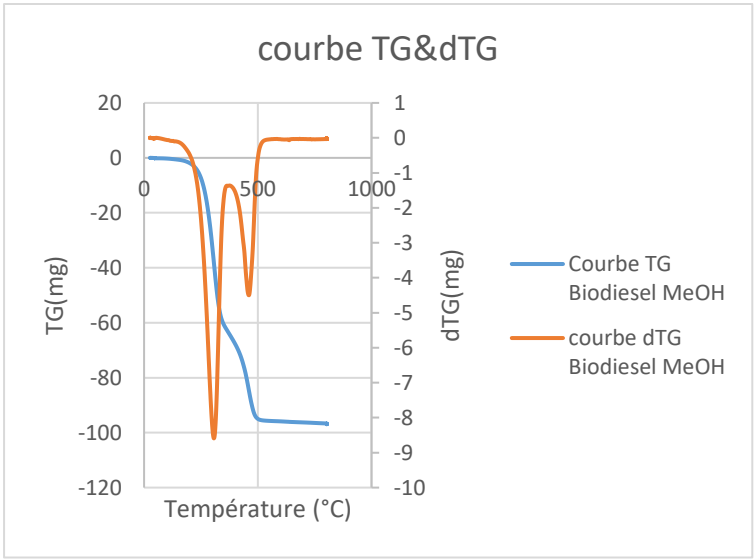
Thermogramme de CNSL traité par estérification à l'éthanol



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.

ETUDE D'IMPACT ENVIRONNEMENTALE PARTIELLE

Suite à cette étude nous avons réussi certes à réduire la viscosité et l'acidité de sorte à pouvoir réaliser les mélanges jusqu'à 60%CNSL/40%gasoile, mais nous retenons qu'il reste des travaux à réaliser. En fait, l'analyse thermogravimétrique montre que du méthane est formé au-delà de 400°C. Nous déduisons de ce fait, que du méthane est formé lors de la réaction du carburant et du comburant dans la chambre de combustion. Or, à haute température, la molécule de méthane est craquée par l'eau pour donner du monoxyde de carbone CO et le dihydrogène. Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques nous montrent que la quantité de méthane formée est plus importante avec le CNSL purifié à l'éthanol. Les quantités de méthane formée sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 57: Valeurs des CNSL transformés en méthane

CNSL	CNSL brute	CNSL purifié à l'acétone	CNSL purifié à l'hexane	CNSL purifié à l'éthanol
Perte de masse relative au méthane (mg) au-delà de 400°C	13,5	12	13,5	19

Une quantité importante du CNSL purifié à l'éthanol est transformée en gaz de synthèse. Le tableau suivant nous donne les différentes réactions chimiques qui ont lieu dans la chambre de combustion du moteur.

Tableau 58: Réactions chimiques à la sortie du moteur

Production de gaz de synthèse :

- $CH_4 + H_2O \leftrightharpoons CO + 3\,H_2$ (reformage du gaz naturel, méthane)
- $2\,CH_4 + O_2 \leftrightharpoons 2\,CO + 4\,H_2$ (oxydation partielle)
- $3C + O_2 + H_2O \leftrightharpoons H_2 + 3CO$
- $CO + H_2O \leftrightharpoons CO_2 + H_2$

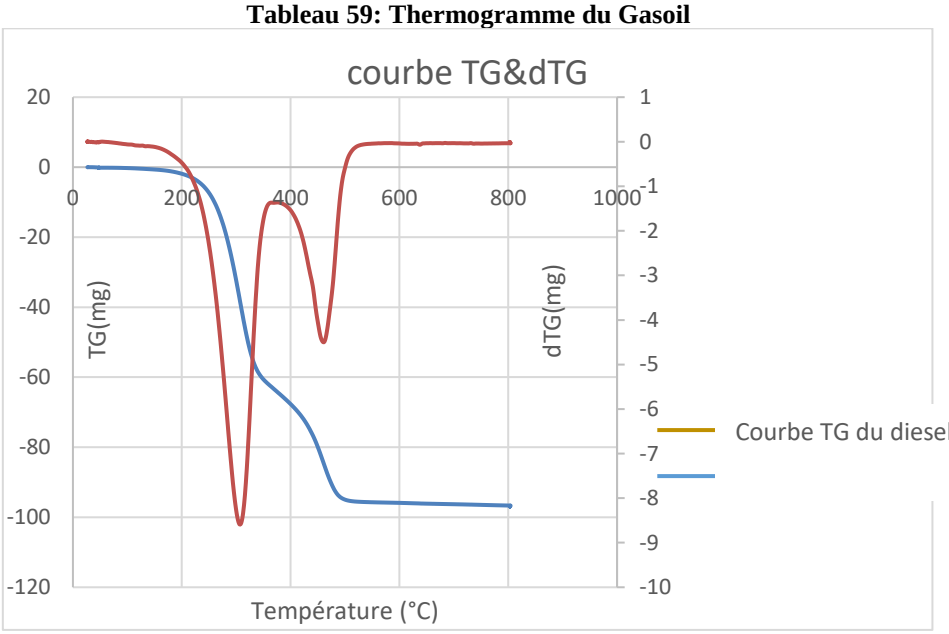
(gazéification du charbon)

Production de méthanol :

- $CO + 2\,H_2 \leftrightharpoons CH_3OH$
- $CO_2 + 3\,H_2 \leftrightharpoons CH_3OH + H_2O$

A l'analyse de ces réactions chimiques, nous avons la formation du monoxyde de carbone CO. Du méthanol est formé. Or, à haute température, le méthanol réagit avec l'oxygène contenu dans l'eau (avec eau à l'état gazeux) pour produire du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau. Donc à la sortie de la chambre de combustion, nous observons, en plus de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Ces deux gaz font partie des principaux gaz à effet de serre.
Toutefois, l'analyse thermogravimétrique du gasoil nous montre une quantité du gaz méthane formée largement au-delà de celle du CNSL purifié à l'aide de l'éthanol. Voir le graphe thermogravimétrique du gasoil.

Tableau 59: Thermogramme du Gasoil



L'analyse thermogravimétrique du gasoil montre une quantité de 42 mg du méthane formée. Ce qui favorise la formation d'une quantité importante de gaz à effet de serre (GES). Formuler des mélanges du CNSL purifié à l'éthanol avec du gasoil réduit alors considérablement la quantité de GES émis lors de la combustion dans la chambre de combustion du moteur. Et ce, en fonction du ratio du CNSL dans le mélange. Par conséquent, nos travaux sont justifiés du point de vue environnementale. Car, en plus d'éviter la pollution due au rejet des coques, nous réduisons la quantité de GES émis par la combustion du carburant. La combustion d'un litre de gasoil émet en moyenne 2,67 Kg de CO_2 [126]. De plus dans les zones tempérées, la masse maximale d'un litre de gasoil est de 0,845 g [33]. Partant de ces informations, nous avons :

Tableau 60: Réduction de l'Emprunte carbone

845 mg ⇒ 2670 mg$CO_{2éq}$
Or la quantité de méthane formée par le mélange de X%CNSL/(100-X) %gasoil est :
$K = \frac{X*19}{100} + \frac{(100-X)*42}{100}$.
Donc la quantité de $CO_{2éq}$ émis est : $L = \frac{K*2670}{420}$
L'économie de $CO_{2éq}$ réalisée est : $M = 2670\ mgCO_{2éq} - L$
D'où :

Pour 1 L de Mélanges	10%CNSL/ 90%gasoil	20%CNSL/ 80%gasoil	30%CNSL/ 70%gasoil	40%CNSL/ 60%gasoil	50%CNSL/ 50%gasoil	60%CNSL/ 40%gasoil
Économie mg$CO_{2éq}$	146,21	292,43	438,64	584,86	731,07	877,29
Ratio de l'économie %	5,48	10,95	16,43	21,90	27,38	32,86

A l'issu de cette analyse, il ressort que la formulation de chaque mélange permet de réduire considérablement la quantité de GES émis dans l'atmosphère. Donc la filtration du CNSL à l'éthanol et la formulation des mélanges avec le gasoil permet de réduire considérablement l'impact négatif du diesel sur l'environnement. La performance environnementale de la filtration du CNSL à l'éthanol est donc incontestable.

Conclusion partielle

Ce travail a eu pour objectif de retenir un solvant pour la filtration du CNSL, d'étudier l'efficacité énergétique et environnementale de la filtration du CNSL technique par le solvant retenu dans le processus de valorisation du CNSL pour son application dans un moteur à injection directe en mélange avec du gazole. Dans cette optique, le CNSL a dans un premier temps été purifié par filtration à 5 µm après une solubilisation dans trois (03) solvants organiques (hexane, acétone et éthanol), éliminés 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 à injection directe est possible. Des efforts sont encore nécessaires pour améliorer le raffinage et augmenter le ratio du CNSL dans les mélanges. Dans le soucis d'amélioration continue, des réactions de transestérification ont donc été réalisées.

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'accroitre 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.* [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.* [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 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,* Monpélier: 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 prépartion 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 Barsalogho,* 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 .

Wastewater treatment of the KOSSODO industrial estate: Removal of nitrates, iron and zinc from wastewater by the pilot-scale electrocoagulation process

Aftare Nantchiliba[1], Inoussa Zongo[2], Issa Tapsoba[1]

[1]*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.*
[2]*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*

Abstract
In this work, the performance of pilot-scale electrocoagulation with iron electrodes for wastewater treatment in the KOSSODO industrial zone was evaluated. Operating parameters such as pH, voltage, current density and operation time have been optimised in order to obtain the best conditions for the removal of nitrate ions, iron and zinc from industrial effluents. Our studies show that for wastewater at pH 7, subjected to a voltage of 40 V, a current density of 55.9 A/m² for a period of 14 hours of treatment, the removal rates obtained are 98%, 95% and 100% respectively for nitrate, iron and zinc ions.
Keywords : Electrocoagulation, industrial effluent, nitrate, iron, zinc.

Introduction
Water is essential to life [1]. It is used for our own daily needs, it is essential to maintain our balance. Also, it is used in market gardening, in addition to the construction of buildings, asphalting roads, etc. Population growth leads to water scarcity. Water consumption is one of the greatest current and future challenges facing humanity [2]. World Water Day on Tuesday, March 22, 2016 on the theme "International Solidarity" recalls that several million people, the majority of whom are children, die from contagious diseases almost every year, an estimated percentage of 10% every second [3].
As everywhere in the world, human activities with the rise of new industries are a major source of water contamination given the extremely toxic products used there. Indeed, the massive discharge into the environment of industrial wastewater contaminated with heavy metals due in particular to the rapid development of industries including mining, phytochemicals, etc. contain various types of toxic substances. Among these, lead, zinc, iron, etc. are harmful when discharged into water without prior treatment, as they are not biodegradable and accumulate in living organisms leading to diseases such as cancer [4]. Given the high toxicity of these ions, industrial wastewater is strictly regulated and must be treated before discharge into the environment [5].
Everywhere in other countries around the world and in particular in Burkina Faso, water pollution is due to domestic, agricultural, industrial activities, etc. especially pesticides, consumer chemicals, etc. [6]. According to an IRD report in 2005, 83% of this water is used by hydropower plants, agriculture, etc. In the agricultural field, market gardening is part of the work on which many people depend and it is practiced everywhere thanks to the waters of dams. Since these waters allow us to water the vegetable products used in our supply, etc. despite the fact that their quality does not meet standards governing their use in order to preserve the environment and human health [7], [8]. In these waters, many pollutants are encountered including nitrate, iron and zinc ions, etc. Their presence in high concentrations in the body leads to abnormalities such as weakening of the immune system, cirrhosis etc. This water thus requires effective purification, but it is therefore necessary to know the methods already existing in Burkina Faso.
The purification of industrial effluents is one of the most important challenges facing industrial players. To achieve this, several methods of analysis and purification processes exist. And the existing methods of analysis are: colorimetry, absorption spectrophotometry, selective electrode analyses, etc. Flotation, filtration, sedimentation, etc. are physical processes. Coagulation/flocculation, chlorination, adsorption, ion exchange are chemical processes. As a biological process, activated sludge purification, lagooning, etc. [2]; [9]; [10]; [11]. This last method (lagooning) is the most applied in Burkina Faso because it is considered more economical. However, it requires a long treatment time so the rate of abatement decreases during treatment, etc. This method therefore has shortcomings, hence the need to find alternative, fast and more effective methods.

Electrocoagulation is a method of treating polluted water that has proven effective in the treatment of certain soluble or colloidal pollutants such as smoothing liquids containing emulsions, etc. [12] ; [13]; [14]. Its advantage is the generation, in situ in water subjected to purification, of metal ions obtained by electrodissolution of electrodes (iron or aluminum) capable of forming metal flocs [12]. Other advantages of this process are the production of small volumes of sludge and the removal of small colloidal particles [15]; [16]; [17]. After the passage of a current over the iron anode an oxidation occurs to form Fe^{2+} ions which are in turn oxidized to Fe^{3+} ions according to the appropriate pH and the presence of dissolved oxygen. These ions hydrolyze to form insoluble hydroxides $Fe(OH)_2$ or $Fe(OH)_3$ [18]; [19]; [20]; [21]; [22]; [23]. In the case where the anode is made of aluminum, polyvalent cations ($Al_2(OH)_5^+$, $Al_2(OH)^2{}_4^+$) or poorly soluble hydroxides $Al(OH)_3$ are formed. These formed complexes act as coagulants [12]. The latter have the ability to trap colloidal particles suspended in water and following the molecular weight and it follows a settling making the water clear. Also at the passage of current in the electrolytic cell, the electric field causes the migration of colloidal particles to the anode, which has the effect of increasing their probability of encounter, thus promoting coagulation flocculation. The electrolysis of water also leads to the formation of small bubbles of oxygen and hydrogen at the anode and cathode respectively. This secondary reaction can cause flocculated material to flotation. In recent centuries, electrocoagulation has been used in the United States in the treatment of drinking water despite the high cost of energy [24]. Also many laboratory-scale experiments have been carried out but large-scale implementation is a handicap given the cost of energy consumption. In other countries the electrocoagulation process is used in the treatment of effluent on a large scale, but in Burkina Faso it is not yet used on an industrial scale. The objective of this work is to study the operating parameters for the removal of nitrate, iron III and zinc from wastewater from the KOSSODO industrial zone in Ouagadougou by electrocoagulation at pilot scale using iron electrodes.

I. Material and methods

1. Characteristics of the effluent withdrawn and reagents used

The effluent was sampled at latitude N 12°25'27.4" and longitude W 001°27'59.7" in Ouagadougou. It was introduced into a 220 L fux and subsequently cleaned using the device below (Figure 3). The initial concentrations of nitrate, iron III and zinc that were measured before the treatment are mentioned in the table below:

	NO_3^-	Fe^{3+}	Zn^{2+}
C_1 (mg/l)	0,34	3,14	0,2
C_2 (mg/l)	0,68	2,76	0,19
C_3 (mg/l)	0,78	2,64	0,29
Average (mg/l)	0,6	2,85	0,23

Before and after each experiment, pH and temperature are measured. In this work, the pH and initial temperature measured are respectively: 7.9 and 29.6 °C. The pH of the effluent was stabilized with aqueous solutions of soda ash (NaOH) or sulfuric acid (H_2SO_4), all of FLUKA origin and were used without prior purification. The reagents that allowed the analyses are nitraver 3, ferrover, zincover + cyclohexane all of origin HACH LANGE GmbH.

2. Description of the experimental set-up

The experiment was previously carried out in the laboratory and exported on a pilot scale and the experimental device consists of an electrochemical reactor composed of two flat iron electrodes.

A PM &T WP50 brand-type waterproof pump whose engine model is 160F ensures the circulation of the effluent in the processing circuit. A quantity of effluent with a capacity of 156.62 L is introduced into the electrochemical reactor with a capacity of 180 L. The pipes attached to the pump heads are brand SEMILUX 2 * 40M and its input and output connections are DIA 50 mm type. The maximum pump flow rate is 6.10^6 ml/min.

The enclosure in which the electrochemical reactions take place is the cylindrical stainless metal electrochemical reactor of respective dimensions: height 102 cm and radius 25.15 cm, volume about 0.18 m^3. A glass tab makes it possible to see the level of the effluent contained in the reactor. Two flat and parallel iron electrodes are immersed in the effluent to be treated and act as cathode and anode

respectively. The electrodes are all of equal dimensions of length 500 mm and width 200 mm giving a working surface of about 1000 cm^2. The thickness of the plates is about 2 mm has no effect on the treatment since that for each electrode only one face is in contact with the effluent during the reaction. Indeed, the electrodes housed in the reaction part of the reactor also allow to inactivate a surface and keep only the upper surface active. The electrodes (Figure 1) are immersed in the reactor with an inter-electrode distance of about 20 cm chosen low to limit not only the ohmic fall but reasonably wide to avoid clogging. Also, this inter-electrode gap makes it possible to have a uniform dissolution of the metal. The electrical connection is provided by screws driven into each electrode and protected from insulators at the screwed part to avoid electrocutions. A voltage regulator (Voltcraft 11815) is used to reduce the mains voltage of 220 V to a voltage less than or equal to 40 V. As shown in Figure 3, the treatment device consists of the electrocoagulation cell, the pump and the pipes used for water circulation. A current of intensity 5 A is discharged by the voltage regulator on the iron electrodes which are immersed in the effluent with an active surface of 646 cm^2.

Assuming that the only chemical reactions that occur in the electrochemical reactor are:

- The oxidation of the metal (iron to ferrous ions and then to ferric ion) at the anode,
- The reduction of water to hydrogen at the cathode,

The determination of the mass of metal dissolved during a duration t of electrolysis at a current I is illustrated by Faraday's law:

$$\mathbf{m}=\frac{I.t.M}{n.F}$$

m : mass of the dissolved metal or gas formed (g).
I: intensity of the imposed current (A).
t : electrolysis time (s).
M: molecular weight or molecular weight of the element under consideration ($g.mol^{-1}$).
F: Faraday's constant (96500 $C.mol^{-1}$).
n: number of electrons involved in the electrochemical reaction, 3 for aluminum and 2 for iron.

During the experiment, the effluent is taken after each stop, introduced into a beaker added adjuvants which are NaOH or H_2SO_4 in order to vary the pH and stabilize it. The beaker liquid is placed on a magnetic stirrer for homogenization before sampling for the determination of the pollutants sought. Also, the level of the liquid in the reactor is delimited on the iron electrodes that will be used in the determination of the current density.

3. Analytical methods

- A voltcraft 11815 potentiostat that serves as a generator, a pH-meter coupled to a HANNA brand temperature sensor that allow to measure pH and temperature. A HACH DR/850 spectrophotometer for measuring the concentrations of ions measured before and after their treatments, a magnetic bar, a magnetic stirrer brand AKI color squid white maximum speed 2500 rpm.
- Two iron blades all of dimensions 50 cm x 20 cm and the interelectrode distance is about 20 cm.
- The effluent is taken, introduced into a beaker and left to stand after each treatment to let the flocs settle
- During the experiment, the voltage and current are fixed respectively at 40 V and 5 A.



Figure 1: Working electrodes

After every two hours, the temperature and pH are measured, the effluent contained in the beaker is covered with aluminium paper and then leave for a sufficient time to allow the flocs to settle. It is then filtered. The effluent is then taken and subjected to assays with the HACH DR/850 spectrophotometer

in accordance with the HACH protocol. The speed of the magnetic stirrer is set at 300 rpm so as not to destroy the flocs and allow a good homogenization when adding sodium or hydrochloric acid to stabilize the pH. The iron electrodes that are used can often be covered with layers of protective Al_2O_3 and Fe_3O_4 oxides, when exposed to the open air.

4. Analysis

The HACH DR/850 spectrophotometer (Figure 2) is the instrument used to measure the various pollutants studied. The analysis methodology is as follows:
- preparation of the spectrophotometer;
- sampling of the sample;
- add the reagents of the desired ion;
- setting the spectrophotometer to zero;
- preparation of white;
- after the beep sound of the spectrophotometer, introduce the blank and make the reading followed by the reading of the sample + reagent;



Figure 2: Measurement Cells and Colorimeter Hach DR/850

The measurement range of the HACH DR/850 spectrophotometer for the pollutants sought is grouped in the table below:

Parameters studied	Primary forms	Other forms	Measurement range (mg/L)	Spill standards Burkina Faso (mg/L) *
Nitrate	NO_3	$N\text{-}NO_3$	0-5	≤ 50
Iron	Fe	-	0-3	20
Zinc	Zn	-	0-2	20

Decree on standards and conditions for wastewater discharges. OJ N°01 of 07 January 2016*

✓ **Determination of the abatement rate**

To determine the removal rate (% E) of a pollutant the following formula is used:

$$\% E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

Where % E, C_o, C_1 are the removal rate, the initial mol/L concentration and the final mol/L ion concentration of the pollutant respectively.

II. RESULTS AND DISCUSSION

In this work, operating parameters such as current density, pH and contact time have been optimized to evaluate the removal of nitrate, iron and zinc from the sampled effluent.
Experimental studies were performed at different times 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 and 18 hours. At each stop, the pH is stabilized between 7 and 9 and then the different ions are measured.
During the experiment the following current densities: 39.8; 42,4; 43,9; 46,2; 48,7; 52,6; 55.9 A/m² were obtained by reporting the intensity fixed on the surface of the electrodes immersed in the effluent after each sampling. Figure 3 below shows the experimental device used to treat the effluent.

waterproof pump



Figure 3: Pilot-scale experimental design

✓ **Determination of the optimal pH for the removal of pollutants (nitrates, iron and zinc)**

From the literature, pH is an important parameter in the electrocoagulation process because it leads the formation of coagulant formation and influences the major steps of the process [25];[26]; [27]; [28]; [29]. It describes the stability of chemical species in an electrochemical-pH potential domain. [30]. The purpose of this part is to optimize the pH for a better elimination of different pollutants.

✓ **Effect of pH on nitrate, iron and zinc removal after 14 h of treatment**

During EC treatment after 14 h of treatment, figure 4 shows that the nitrate removal rate reaches 98.55 % before decreasing to 90.9 % after 18 h of treatment at pH 7. Also at pH 8, after 14 h of experience, the nitrate removal rate increases to 96.67 % before decreasing to 78.33 % after 18 h of treatment (Figure 5), the same observation is made at pH 9 where the abatement rate reaches a maximum level of 95 % and decreases to 75.64 % after 18 h of treatment (Figure 6).

The same observation is made during the removal of ferric ions with the same electrodes where in figures 7, 8 and 9 the abatement rates are 95 %, 88.46 % and 90.9 % at pH 7, 8 and 9 respectively after 14 h of treatment then a decrease of these removal rates to 75.64 %, 64.34 % and 70 % respectively in the order of pH mentioned above.

As for the elimination of zinc ions after only 12 h of treatment, a removal rate of 100 % is achieved at pH 7 and 8 and earlier at pH 9 after 8 hours of electrolysis, a removal rate of 100 % is achieved. This rate remained constant until the end of the 18 h experiment. The results are shown in Figures 10 to 12.

The elimination of nitrate, iron and zinc in a medium close to neutrality is better while in a basic medium it decreases exponentially. This removal can be attributed to the presence of polyhydroxide complexes that at this pH are able to trap nitrate, iron and zinc ions contained in the wastewater and deposit them at the bottom of the reactor [31] and effectively reduce their amount by dissolving the anode in the form of coagulant. Also the removal of zinc ions is better and is obtained in reduced time compared to nitrate and ferric ions. The results obtained by Bako et al in 2017 [32]on the elimination of iron and zinc in a synthetic solution at laboratory scale, confirm ours. Our results are similar to those obtained by Mahmad et al in 2016 [29]who worked on chromium removal with iron electrodes. Thus the pH of the effluent is important in the formation of metal hydroxides in the formation of coagulants during the experiment and helps to define the optimal treatment time.

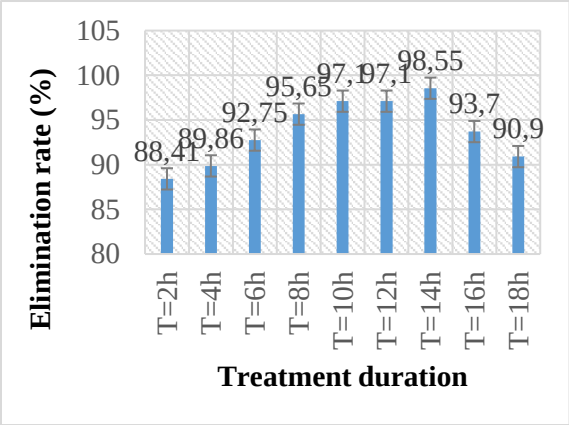


Figure 4: Histogram of nitrate removal as a function of time pH 7

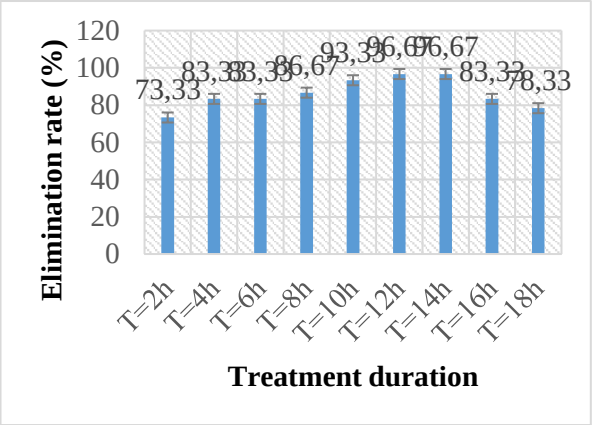


Figure 5: Histogram of nitrate removal as a function of time pH 8

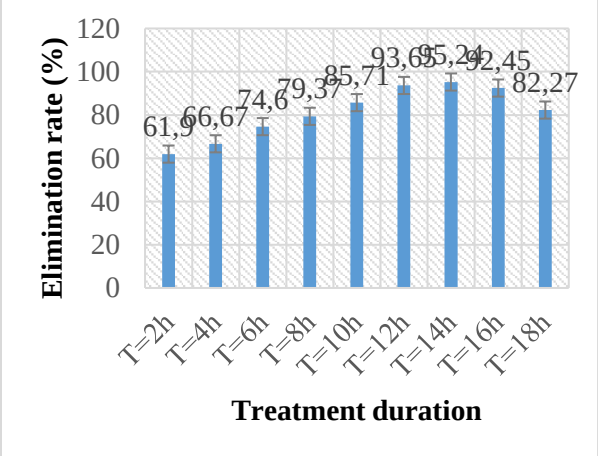


Figure 6: Histogram of nitrate removal as a function of time pH 9

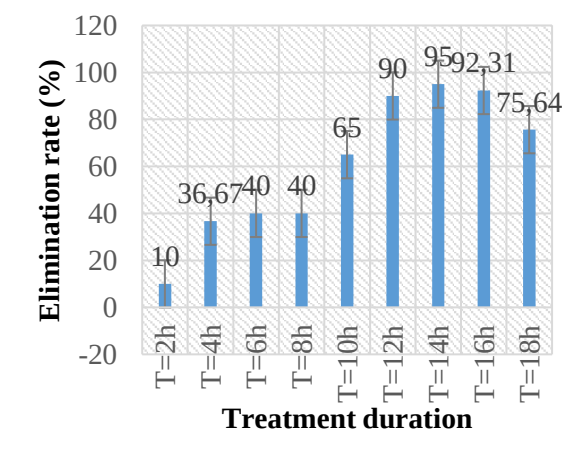


Figure 7: Histogram of iron removal as a function of time pH 7

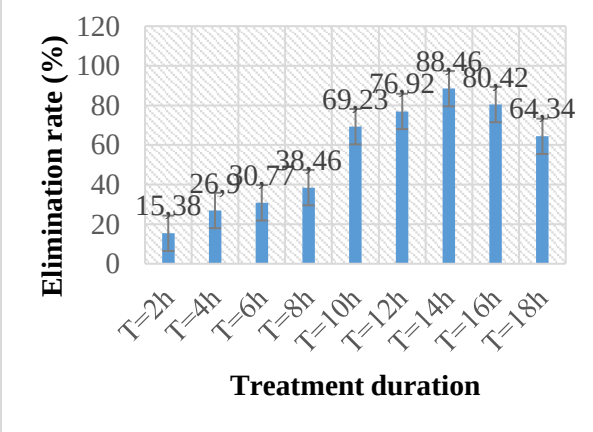


Figure 8: Histogram of iron removal as a function of time pH 8

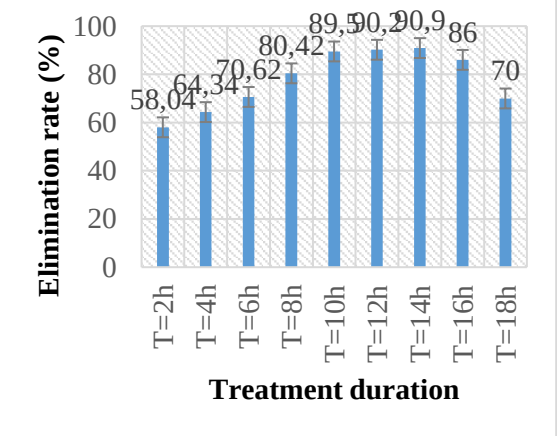


Figure 9: Histogram of iron removal as a function of time pH 9

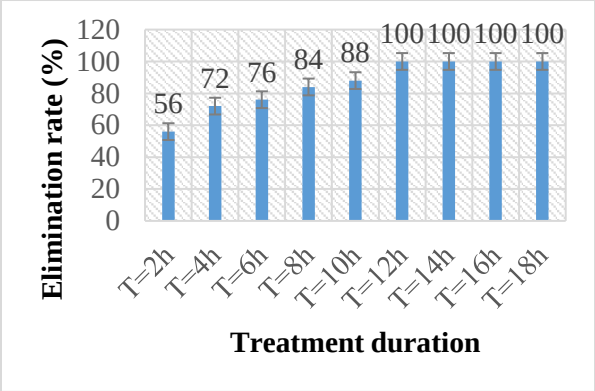


Figure 10: Histogram of zinc removal as a function of time pH 7

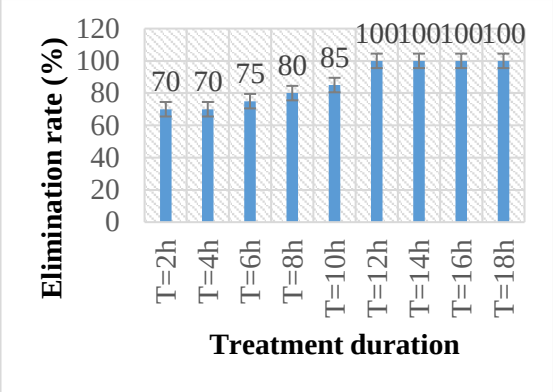


Figure 11: Histogram of zinc removal as a function of time pH 8

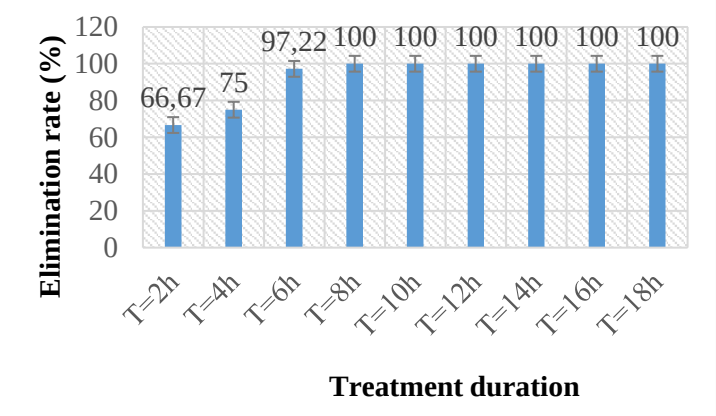


Figure 12: Histogram of zinc removal as a function of time pH 9

- ✓ **Effect of current density on nitrate, iron and zinc removal**

As shown by several authors [33]; [34], current density affected the performance of the electrocoagulation process. The effect of current density was explored in this study to confirm those already obtained. Current density is the most important parameter to control the different chemical reactions that occur and it determines the coagulant rate (amount of Fe^{3+} ions released at the anode). It allows to moderate the amount of hydrogen bubbles, size and distribution. [35]; [36]. Therefore, current density affects the growth of $Fe(OH)_2$ or $Fe(OH)_3$ flocs.

This experiment was performed using current densities ranging from 39.8 to 55.9 A/cm² with an initial pH of 7.9 measured at the beginning of the experiment. The results of the experiments are shown in Figures 13 to 15 and indicate that the removal rates of nitrate, iron and zinc ions increase with increasing current density.

At pH 7 to 9, the removal rates of nitrates, iron and zinc are optimum with a current density of 55.9 A/cm² after 14 hours of treatment.

At pH 7, 8 and 9 with the same current density of 55.9 A/cm² the removal rates of nitrate, iron and zinc are respectively 98.55 %, 95 % and 100 % after 14 h of experience.

These results are in line with the work carried out by Bassam in 2014 [37]which treated a polluted synthetic chromium solution and obtained a reduction rate of 97.1% with iron electrodes. When we compare our results and those he has obtained, ours are better

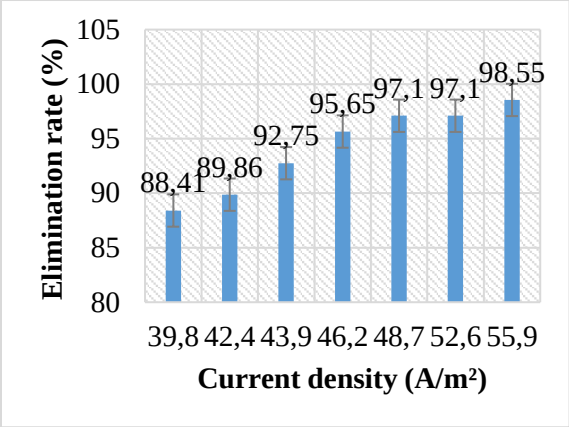


Figure 13: Histogram of nitrate as a function of current density

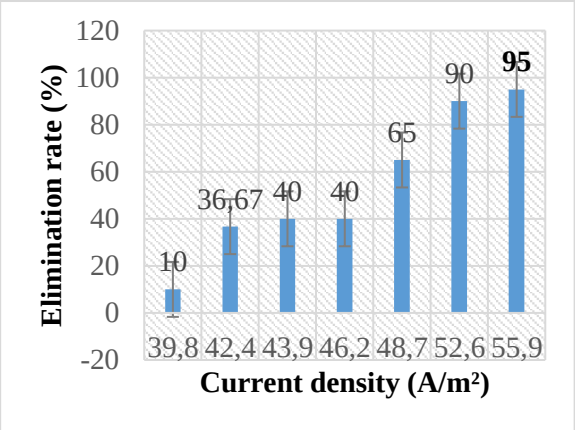


Figure 14: Histogram of iron as a function of current density

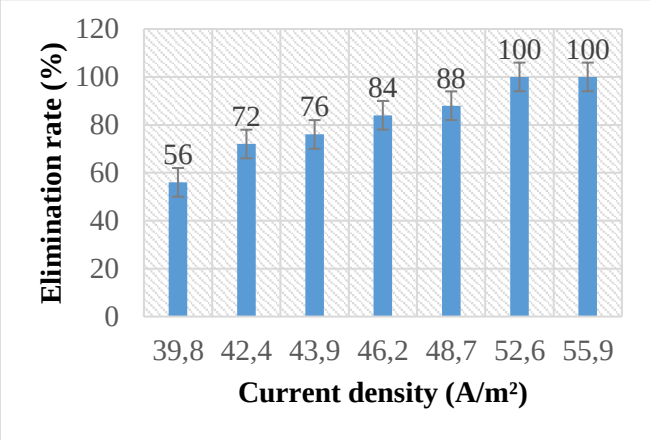


Figure 15: Histogram of zinc as a function of current density

With regard to the histograms above (Figures 13 to 15) which show the evolution of the removal rate as a function of the current density ranging from 39.8 to 55.9 A / m² the values obtained are optimal under a voltage of 40 V, an intensity of 5 A, at pH 7, 8 and 9 with the iron electrodes.

- ✓ **Influence of contact time on nitrate, iron and zinc removal.**

Contact time is also an important parameter in the electrocoagulation process because it allows to know the optimal time interval for a given elimination. Indeed, during our experiment, when the duration of electrolysis is varied from 2 h to 18 h, the results obtained show the rate of removal of nitrates, iron and zinc as a function of the treatment time of the effluent. Removal rates reach maximums of 98.55 %, 95 % and 100 % respectively for nitrates, iron and zinc and for an electrolysis time of 14 h. These results are better than that reported by Kobya et al in 2003 [38]who obtained a reduction rate of 77 % on textile effluents treated with iron electrodes and that reported by Muthukumar et al [39]is much lower than ours.

Conclusion

In the light of the results found in this work, the effluent from the KOSSODO industrial zone is treated by electrocoagulation with iron electrodes on a pilot scale. When a current pass through the iron electrode in the effluent by the electrocoagulation method, effective abatement rates are obtained. By optimizing pH, electrolysis duration and current density, the best reductions are 98.55 %, 95 % and 100 % respectively for nitrate, iron and zinc ions at pH 7 for 14 hours of electrolysis using iron electrodes. Given the multiple benefits of EC identified on a large scale as achieved in our work, the treatment towards more complex molecules such as pesticides, all persistent organic pollutants can be expanded. During this work the current of the sector was used knowing that this energy is a subject of contestation of the EC process. Also solar energy being booming, it will replace that of the sector used.

References

[1] Batenbaum JC, « Synthèse de l'Association Santé Environnement sur la pollution de l'eau », *Forum Mondial de l'Eau*, 2012.
[2] Dina T. Moussa, Muftah H. El-Naas, Mustafa Nasser, Mohammed J. Al-Marri, « A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment », *Potentials and challenges*, 2016.
[3] PMERE (Programme Mondial sur l'Evaluation des ressources en Eau), « Rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau », *l'eau et l'emploi. UNESCO, Paris*, 2016.
[4] Heidmann W. Calmano, « Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag(I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, p. 934–941, 2008.
[5] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, « Physico-chemical treatment techniques of wastewater laden with heavy metals », *Chem. Eng. J.*, vol. 118, p. 83–98, 2006.
[6] « Projet Initiative Pauvreté-Environnement au Burkina », *IPE/Burkina*, 2014.
[7] Diarra J, « Impact des eaux épurées de la station d'épuration de l'ONEA sur la qualité physico chimique et bactériologique des sols de la zone de maraîchage », *Rapport de stage de Licence Professionnelle Sols, Déchets et Aménagement du territoire, IGEDD, UO*, p. 59, 2008.
[8] Sou YM, « Recyclage des eaux usées en irrigation : potentiel fertilisant, risques sanitaires et impacts sur la qualité des sols », Thèse, École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)- Faculté de l'environnement naturel, architectural et construit (ENAC), Suisse, 2009.
[9] J.P. Chenet, X. Wang, « Removal of copper, zinc and lead ion by activated carbon in pretreated fixed bed columns », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 19, p. 157–167, 2000.
[10] N. Sapari, A. Idris, N.H.Ab. Hamid, « Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater, Desalination », vol. 106, p. 419–422, 1996.
[11] Blais J.F., « Assainissement des eaux usées. Institut National de la Recherche Scientifique Eau, Terre et Environnement », *Cours Eau*, vol. 454, 2006.
[12] Zongo I, « Process and Product Engineering », Thesis, Nancy, 2009.
[13] Zodi S, « Process and Product Engineering », Thesis, Lorraine University, Nancy, 2012.
[14] Aimer Y., Benali O., Salghi R., Latapie L., Groenen Serrano K, vol. 8, nº 3, p. 777, 2007.
[15] PERSIN F. et M. RUMEAU, « Le traitement électrochimique des eaux et effluents », *Trib. Eau*, vol. 42, p. 45-56, 1989.
[16] POUET M.F, « Traitements physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 1994.
[17] SHEN G.H. IN et F. CHI. F.P, « Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and actived sludge. », *Water Res*, vol. 30, p. 387-392, 1996.
[18] Moreno, C.H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C, « Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes », *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 48, nº 4, p. 2275-2282, 2009.
[19] Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D, « Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. », *Chem. Eng. Technol*, vol. 28, nº 5, p. 605-612 (Accessed 01), 2005.
[20] Xu, X., Zhu, X, « Treatment of refectory oily wastewater by electro-coagulation process. Chemosphere », vol. 56 (, nº 10, p. 889-894, 2004.
[21] Y.A. Mollah, R. Schennach, J. Parga, D.L. Cocke, « Electrocoagulation (EC)-science and applications, J. Hazard. Mater. », vol. 1, nº 84, p. 29–41, 2001.
[22] Canizares, P., Jimenez, C., Martínez, F., Saez, C., Rodrigo, M.A, « Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes », *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 46, nº 19, p. 6189-6195, 2007.
[23] Linares-Hernandez, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., Urena-Núnez, F, « Influence of the anodic material on electrocoagulation performance », *Chem. Eng. J*, vol. 148, nº 1, p. 97-105, 2009.
[24] Chen, G, « Electrochemical technologies in wastewater treatment. », *Sep. Purif. Technol*, vol. 38, nº 1, p. 11-41., 2004.
[25] Nouri J., Mahvi A.H. and E. Bazrafshan, *Int. J. of environ*, vol. Res. 4, nº 2, p. 201, 2010.
[26] Bazrafshan E., Mohammadi L., Ansari-Moghaddam A., Mahvi A.H, *J. of Environ. Health Sci. and Eng*, vol. 13, p. 74, 2015.
[27] Malakootian M, Mansoorian HJ, Moosazadeh M, « Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water », vol. Desalination 25, p. 67-71, 2010.
[28] Nguyen D. D., Ngo H. H., Guo W., Nguyen T. T., Chang S. W., Jang A., Yoon Y. S, *Sci. of the Total Environ*, vol. 549, p. 563–564, 2016.
[29] Mahmad M. K. N., Rozainy M.A.Z. M. R., Abustan I. and Baharun N, « Electrocoagulation process by using aluminium and stainless steel electrodes to treat total chromium, colour and turbidity », *Procedia Chemistry*, nº 19, p. 681-686, 2016.

[30] Hakizimana JN, Gourich B, Chafi M, Stiriba Y, Vial C, patrick Drogui, Jmal Naja, « Electrocoagulation process in water treatment: . », *A review of electrocoagulation modeling approaches*, vol. Desalination 404, p. 1-21, 2017.
[31] C. Hu, S. Wang, J. Sun, H. Liu, J. Qu, « Colloïds and Surfaces A », *physicochemical eng. aspects*, vol. 489, p. 234, 2016.
[32] Fabrice Y. Roland Bako, Inoussa Zongo, Issa Tapsoba, Barthélemi Baga, Martine Diallo-Koné, Yacouba Konaté, « Removal of zinc and iron from synthetic contaminated solution by electrocoagulation (EC) », p. 2028-2508, 2017.
[33] N. Adhoum, L. Monser, « Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation », *Chem. Eng. Process*, vol. 43, p. 1281–1287, 2004.
[34] S.H. Lin, M.L. Chen, « Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, Water Res », vol. 31, p. 868– 876, 1997.
[35] HOLT P.H., G.W. BARTON, M. WARK et A.A. MITCHELL, . « A quantitative comparison beween chemical dosing and electrocoagulation », *Colloids Surf. A Physicochem. Eng*, vol. 211, p. 233-248, 2002.
[36] Lemlikchi W, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de coprécipitation », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie., 2012.
[37] Bassam Al Aji, « Electrocoagulation with bipolar iron electrodes for trivalent chromium removal from synthetic wastewater », vol. 30, nº 2, 2014.
[38] Kobya M, Can OT, Bayramoglu M, « reatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes », *J. Hazard. Mater*, vol. 100, nº 1-3, p. 163-178, 2003.
[39] Muthukumar M, Karuppiah MT, Bhaskar GR, « Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions », *Sep. Purif. Technol*, vol. 55, nº 2, p. 198-205, 2007.

Traitement d'effluents textiles réels par procédé chimique de coagulation-floculation : Application aux effluents de l'usine TEXCI

Alain Stéphane Assémian [a*], Aké Nancy Karen Tchaké [b], Kopoin Adouby [b], Patrick Drogui [c], David Boa [a]

[a] *Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 01, Côte d'Ivoire.*
[b] *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.*
[c] *Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City,*

L'industrie textile, consomme quotidiennement d'énormes quantités d'eau et de colorants pour répondre à ses besoins. A l'issu du procédé, des effluents fortement colorés sont rejetés[1] bien souvent sans traitement adéquat avec de graves impacts sur l'environnement[2]. L'objectif général de ce travail est donc d'optimiser le traitement des effluents textiles de l'usine TEX-CI par procédé de coagulation-floculation. Pour y arriver, les effluents textiles échantillonnés sur site ont été acheminés au laboratoire pour subir des essais au jar-test en faisant varier plusieurs facteurs opératoires. Les paramètres suivis étaient la turbidité, la DCO et l'absorbance. Il ressort des résultats obtenus, que la dose optimale pour le traitement par chlorure ferrique ($FeCl_3$) s'élève à 2,5 g/L contre 5 g/L pour le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Ces doses optimales ont permis d'éliminer plus de 75 % de la DCO et plus de 92 % de la turbidité. L'analyse du spectre d'absorption et l'étude technico-économique réalisée ont clairement montré que l'effluent traité au sulfate d'aluminium est bien décoloré pour un coût de traitement trois fois moindre. Cependant, l'apparition de certains pics d'absorption dans l'ultraviolet suggère dans la suite des travaux l'adoption l'usage de techniques de traitement plus performantes comme les procédés d'oxydation avancés.
Mots clés : Coagulation-floculation, Effluent Textile, colorant.

Treatment of real textile effluents by chemical coagulation-flocculation process: Application to effluents from the TEXCI factory

The textile industry consumes huge amounts of water and dyes daily to meet its needs. At the end of the process, strongly colored effluents are discharged1 very often without adequate treatment with serious impacts on the environment2. The general objective of this work is therefore to optimize the treatment of textile effluents from the TEX-CI factory by the coagulation-flocculation process. To achieve this, the textile effluents sampled on site were sent to the laboratory to undergo jar-tests by varying several operating factors. The parameters monitored were turbidity, COD and absorbance. The results obtained show that the optimal dose for treatment with ferric chloride (FeCl3) is 2.5 g/L compared to 5 g/L for aluminum sulphate (Al2(SO4)3). These optimal doses made it possible to eliminate more than 75% of the COD and more than 92% of the turbidity. The analysis of the absorption spectrum and the technical-economic study carried out have clearly shown that the effluent treated with aluminum sulphate is well discolored for a treatment cost three times lower. However, the appearance of certain absorption peaks in the ultraviolet suggests that further work should adopt the use of more efficient treatment techniques such as advanced oxidation processes.
Key words: Coagulation-flocculation, Textile Effluent, Dye.

1. Introduction

Les activités industrielles produisent de nombreux effluents liquides issues des processus de fabrication. Le rejet de ces effluents sans traitement adéquat provoque des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé publique [1]. Les eaux usées industrielles lorsqu'elles sont biodégradables, sont en général traitées biologiquement. Mais pour de nombreuses industries comme l'industrie textile, cette méthode s'avère peu efficace, notamment à cause de la non-biodégradabilité des polluants, de la toxicité envers les bactéries, de la variation importante de la charge polluante au cours du temps, et de la lenteur du traitement [2].

Autrefois, ces eaux étaient rejetées sans tenir compte des impacts sur l'environnement. Mais aujourd'hui, l'état de dégradation avancé des milieux récepteurs a éveillé les consciences sur la nécessité de traiter les eaux usées avant leur rejet. La présence abondante de colorants dans les effluents textiles constitue une problématique pour le domaine du traitement des eaux. En effet, les colorants synthétiques dont 15 % sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malheureusement, on estime encore à l'heure actuelle que seulement 60 % des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel [3,4].

La situation est plus préoccupante dans les pays en développement comme la Côte d'Ivoire. Il est donc nécessaire de trouver des méthodes de traitement efficaces et accessibles pour traiter les effluents textiles. Parmi les différentes méthodes physico-chimiques généralement utilisées en milieu industriel la coagulation-floculation se présente comme l'une des techniques les plus pratiques et simples à mettre œuvre. La coagulation chimique se base sur l'ajout d'un réactif chimique (coagulant) permettant de neutraliser le potentiel répulsif de la double couche qui englobe les particules colloïdales [5]. En effet, l'existence de cette double couche empêche les particules colloïdales de pourvoir s'agglomérer en flocs et décanter. Son efficacité est fonction de plusieurs paramètres entre autre la nature du coagulant utilisé, le pH du milieu, des caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute, etc.

L'objectif principal de ce travail est d'optimiser le traitement des effluents textiles de l'usine TEX-CI par application du procédé de coagulation-floculation. Il s'agira dans un premier temps de caractériser les effluents avant de déterminer les doses optimales de réactifs à ajouter.

2. Matériel et méthodes

2.1 Appareillage et mode opératoire

Les effluents ont été échantillonnés au sein d'un unité industrielle située au centre de la Côte d'Ivoire dénommé TEX-CI. Après échantillonnage les effluents ont été acheminés au laboratoire pour des essais. L'appareil utilisé pour les essais de coagulation-floculation est un floculateur de marque VELP. C'est un floculateur de laboratoire multipostes muni d'agitateurs à hélice entrainés par un moteur électrique à vitesse variable. Il est utilisé pour la détermination des doses optimales de réactif à ajouter dans l'eau pour sa clarification.

Le traitement s'effectue en deux étapes. Il permet d'effectuer une agitation rapide au cours de laquelle le coagulant introduit est dispersé. Ensuite, nous procédons à une agitation plus lente destinée à favoriser l'agglomération des particules déstabilisées (flocs). Les réactifs chimiques utilisés pour la coagulation sont le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) et le chlorure ferrique ($FeCl_3$). Le choix de ces coagulants est justifié par leur utilisation répandue à grande échelle dans les stations de traitement des eaux. Il faut noter en outre que la détermination des différents paramètres physico-chimiques s'est faite selon les normes AFNOR.

2.2 Préparation des coagulants

Pour chaque coagulant (sulfate d'aluminium ou chlorure ferrique), un litre de solution mère de concentration 100 g/L a été préparé en dissolvant la quantité nécessaire du réactif. La masse nécessaire du coagulant est pesée et introduite dans une fiole jaugée contenant de l'eau distillée. Après dissolution du coagulant, le niveau est complété jusqu'au trait de jauge. Des solutions filles de concentration 1 g/L, 2,5 g/L, 5 g/L, 7,5 g/L et 10 g/L de coagulants ont été préparées par dilution.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent brut

L'analyse physico-chimique de l'effluent brut a permis de déterminer ses caractéristiques résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau LXI: Caractéristiques de l'effluent brut

Paramètres	Unités	Eaux brutes	Normes ivoiriennes
pH	-	10,33	5,5-9,5
Conductivité	mS	2,87	-
TDS	ppt	3,07	-
Turbidité	NTU	26,10	≤ à 25
DCO	mgO_2 /L	505,26	≤ à 300
MES	mg/L	350,00	≤ à 150

Les eaux usées brutes qui font l'objet de cette étude sont peu turbides (26,1 NTU) et ont une demande chimique organique (DCO) relativement faible (505,26 mgO_2/L). De plus, ces eaux contiennent beaucoup de matière en suspension. Toutefois, ces eaux ne respectent pas les normes de rejet. Par, ailleurs, ces eaux ont une coloration bleue qui pourrait être la résultante d'un mélange de

plusieurs colorants utilisés lors du processus de fabrication. Le spectre d'absorption des espèces absorbantes contenues dans l'effluent brut a été établi (Figure 1). Il montre la présence de trois principaux pics caractéristiques aux longueurs d'onde respectives de 340, 375 et 665 nm.

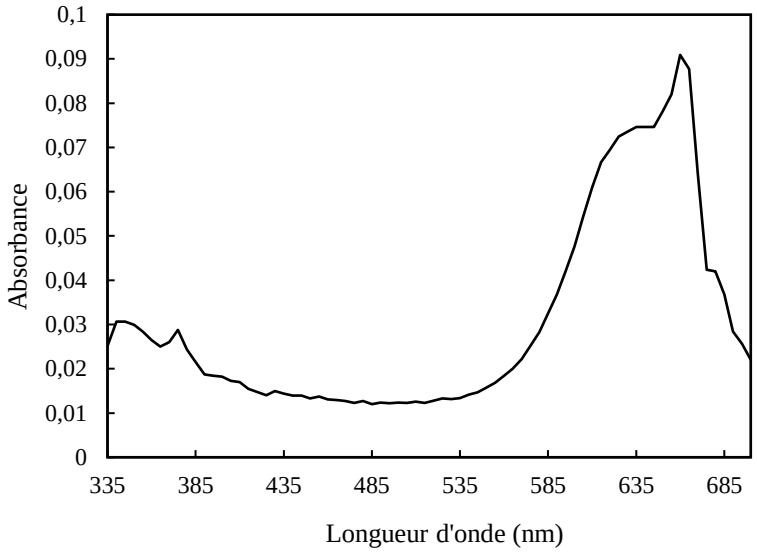


Figure 1: Spectre d'absorption de l'effluent brut

L'apparition de ces pics indique qu'il existe des molécules qui absorbent à ces longueurs d'onde. Le pic maximal situé à la longueur d'onde de 665 nm pourrait traduire la coloration bleue de l'effluent à traiter. En effet, dans le spectre d'absorption du visible, la couleur bleue est absorbée aux longueurs d'onde comprises entre 620 nm et 700 nm.

3.2 Influence du pH

Afin de déterminer le pH optimal pour une bonne coagulation-floculation, différentes valeurs du pH ont été fixées pour le traitement. L'indicateur de performance suivi est la turbidité. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

Tableau II: Détermination de la valeur du pH optimal pour la coagulation

pH	**Turbidité (NTU)**	
	$FeCl_3$ (10 g/L)	**$Al_2(SO_4)_3$ (10 g/L)**
5	1,60	1,30
7	35,71	3,33
9	50,30	0,73

Les valeurs de la turbidité de l'effluent après l'étape de la floculation indiquent que le traitement est efficace pour un pH égale à 5 lorsque le chlorure ferrique est utilisé et à pH égale à 9 dans le cas du sulfate d'aluminium. Dans la suite de cette étude, les valeurs du pH sont fixées 5 lorsque le chlorure ferrique est utilisé et 9 pour le traitement au sulfate d'aluminium.

Lors de la coagulation, le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium ont été ajoutés à différentes concentrations dans les béchers. La cinétique de l'élimination de turbidité a été suivie.

3.3 Influence de la dose de coagulant sur la variation de la turbidité

Les courbes de la figure 10 indiquent l'évolution de la turbidité en fonction de la dose de coagulant injectée.

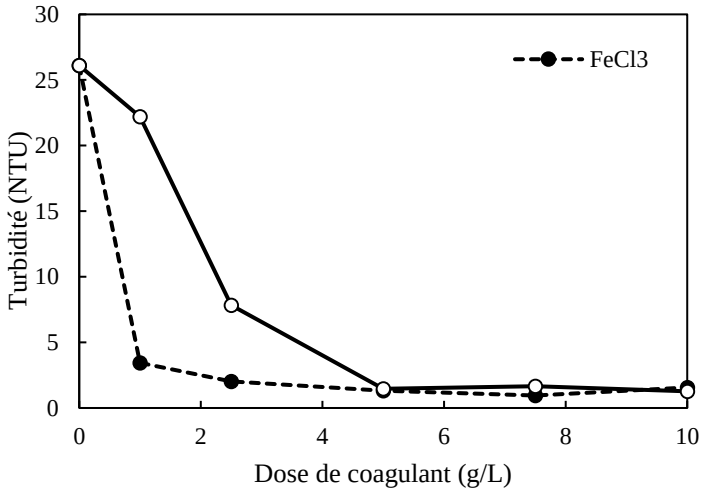


Figure 2: Evolution de la turbidité en fonction de la dose des coagulants

L'évolution de la turbidité en fonction de la dose du chlorure ferrique indique qu'une dose de 1 g/L de $FeCl_3$ permet d'obtenir un abattement de 86,85 % de la turbidité. Pour 2,5 g/L de coagulant, la turbidité est de 2,02 NTU soit une élimination de 92,24 %. Au-delà de cette concentration, le taux d'abattement reste relativement constant. La courbe de la valeur de la turbidité en fonction de la dose de sulfate d'aluminium diminue plus lentement pour des doses de coagulant comprise entre 1 et 5 g/L. Pour une dose de 5g/L la valeur de la turbidité mesurée s'élève à 1,47 NTU équivalent à une réduction de 93,64%. Au-delà de 5 g/L de $Al_2(SO_4)_3$, la turbidité reste constante.

L'évolution des courbes pourrait s'expliquer par le fait que lorsque l'augmentation la dose du coagulant favorise la formation de flocs de grande taille capables de décanter facilement sous l'effet de leur du poids moléculaire en réduisant la turbidité de l'effluent.

4 Conclusion

Ce travail avait pour but l'optimisation du traitement des effluents textiles à partir du procédé chimique de coagulation-floculation. Pour y arriver, nous avons déterminé d'une part, les doses optimales de coagulants pour un traitement efficace par coagulation chimique. A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure qu'un traitement efficace par la technique de coagulation-floculation de ces effluents, nécessite une dose de 2,5 g/L de chlorure ferrique ($FeCl_3$) ou de 5g/L de sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Cependant, au regard des taux d'abattement de la turbidité (93,64 %.), de la DCO (86,82 %), de l'absorbance et en considérant le coût de revient du traitement, nous pouvons déduire que le traitement par le sulfate d'aluminium est meilleur.

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,

Suivi spectrophotochimique de la croissance de quelques légumières pour l'optimisation de leur culture sous serre

Koraou Nomaou Abdou-Rahimou[1*] ; Ayouba Mamane Abdoulkadri [2]; Hassane Adamou Hassane[3] ; Ranbani Adamou[4]

1 Doctorant de Chimie Inorganique à Université Abdou Moumouni, abdourahimouk@gmail.com , BP 10662, Niamey/NIGER
2 Maitre-Assistant de Chimie, Université Abdou-Moumouni, kadayouba@gmail.com BP 10662, Niamey/NIGER
3 Assistant de recherche au Centre WASCAL DRP-CCE de la Faculté des Sciences et techniques de l'université Abdou Moumouni, ada_hassa@yahoo.fr, BP 10662, Niamey/NIGER
4 Professeur titulaire de Chimie, Université Abdou Moumouni,rabadamou@gmail.com, BP 10662, Niamey/NIGER.
*** abdourahimouk@gmail.com**

Résumé
L'atteinte du deuxième objectif du développement durable dans les régions chaudes est confrontée à plusieurs entraves malgré les alternatives proposées [1]. L'une des solutions adaptée est la culture sous serre [2]. Cette étude a porté sur le suivi spectrophotochimique de l'évolution de quelques légumières afin de fournir les conditions adéquates pour l'optimisation de leur culture sous serre en dehors de leur saison, dans le Sahel et particulièrement au Niger. Le sol de culture, dans la localité de Say (Niger), a subi préalablement une analyse pédologique. Durant la croissance des plantes, les conditions climatiques de culture avaient été mesurées. Les pigments photosynthétiques extraits des feuilles de ces légumières avec l'éthanol et séparés par chromatographie sur couche mince (avec 75 % d'éther de pétrole et 25 % d'acétone) ont fait ensuite l'objet d'une analyse spectrale afin de déterminer les besoins en termes de radiations solaires des plantes au cours de leur croissance. Cette analysée montre une forte absorption de l'énergie lumineuse dans le domaine du visible (400-500 nm et 600-700 nm) par ces plantes. Les bonnes caractéristiques de ce sol combinées à une température de 26 °C et une humidité relative inférieure à 50% favorisent la culture de la laitue, la courgette, la tomate et la pomme de terre ensemble dans les mêmes conditions. Le poivron demande une température de 30 °C. L'exploitation de ces résultats permettra de conduire une culture sous serre avec des bons rendements.
Mots clés : suivi spectrophotochimique, légumières, croissance, culture sous serre, Niger

Abstract
TAchieving the second objective of sustainable development in hot regions faces several obstacles despite the alternatives proposed [1]. One of the suitable solutions is greenhouse cultivation [2]. This study focused on the spectrophotochemical monitoring of the evolution of some vegetables in order to provide adequate conditions for the optimization of their cultivation in greenhouses outside their season, in the Sahel and particularly in Niger. The cultivation soil, in the locality of Say (Niger), has previously undergone a soil analysis. During the growth of the plants, the climatic conditions of culture had been measured. The photosynthetic pigments extracted from the leaves of these vegetables with ethanol and separated by thin layer chromatography (with 75% petroleum ether and 25% acetone) were then subjected to spectral analysis in order to determine the needs in terms of solar radiation of the plants during their growth. This watch analyzed a strong absorption of light energy in the visible range (400-500 nm and 600-700 nm) by these plants. The good characteristics of this soil combined with a temperature of 26°C and a relative humidity of less than 50% free the cultivation of lettuce, zucchini, tomato and potato together under the same conditions. Peppers require a temperature of 30°C. The exploitation of these results will make it possible to conduct a greenhouse culture with good yields.
Keywords : spectrophotochemical monitoring, legumes, growth, greenhouse cultivation, Niger

1 Introduction

L'insécurité alimentaire demeure de nos jours une préoccupation à l'échelle mondiale [1]. En effet, en 2018, près d'une personne sur 8 soit 820 millions de la population mondiale souffrent encore de la faim [3]. L'Afrique et l'Asie portent à elles seules la plus grande charge de toutes les formes de malnutrition, car elles comptent plus de neuf enfants sur dix présentant un retard de croissance [4].
Au Niger, l'insécurité alimentaire est généralement liée à une baisse de la production agricole [5]. Cette baisse s'explique non seulement par les aléas climatiques, mais aussi par des attaques sans cesse croissantes des ennemis de cultures [6,7]. Les systèmes de production agricole au Niger, se caractérisent par les cultures pluviales, les cultures irriguées et l'élevage [8,7].

Pour pallier cette situation, une des alternatives proposées est l'intensification et la diversification des productions agricoles par les cultures irriguées de contre-saison et particulièrement les cultures maraîchères. En effet, le maraîchage est non seulement l'un des domaines porteurs retenus par la politique nationale de plusieurs pays, mais aussi l'une des alternatives proposées et

recommandées par les Nations Unies (NU) pour faire face aux défis démographiques. Toutefois, il est important de souligner que les cultures irriguées au Niger ne sont propices que pendant la saison sèche froide. A cela, s'ajoute l'exigence de l'utilisation des produits agrochimiques notamment les pesticides pour lutter contre les attaques persistantes des ennemis de cultures. Néanmoins, ces produits agrochimiques peuvent être toxiques pour l'environnement et la santé humaine, d'où la nécessité de trouver d'autres stratégies de production agricole.

La culture biologique sous serre à toiture photovoltaïque constitue une des stratégies actuelles, innovantes et respectueuse de l'environnement de production des légumes dans le monde [2]. Cette alternative importante pourrait s'adapter aux conditions climatiques du Niger. En effet, la puissance du rayonnement solaire au Niger est l'une des plus importantes au monde entre 5 et 7 kWh m-2 jour-1 selon les saisons, avec une durée moyenne journalière d'ensoleillement de 8,5 heures [9]. Ainsi, la serre à toiture photovoltaïque servira d'alternative efficace pour augmenter les rendements agricoles, réduire les coûts de production, protéger les cultures des attaques et permettre une production indépendamment des saisons.

Plusieurs paramètres dont la température, l'humidité relative, les types de radiations solaires, l'échange gazeux, la vitesse du vent etc. peuvent influencer le climat intérieur d'une serre agricole. Tous ces paramètres influent la croissance des plantes et variables d'une plante à une autre et selon les régions. Ainsi, la maîtrise de chacun de ces paramètres est d'une importance capitale pour un bon fonctionnement des cultures sous serre. Ces paramètres particulièrement les radiations solaires sont importantes pour la synthèse des pigments photosynthétiques chez les plantes. Ces pigments absorbent l'énergie lumineuse utilisée dans les réactions photochimiques.

Au Sahel en général et au Niger en particulier, des travaux scientifiques solides manquent sur l'étude de ces paramètres permettant de reproduire des conditions identiques de cultures des plantes conduisant à une agriculture sous serre durable et rentable. Ainsi, ce travail vise comme objectif général à créer les conditions idoines de culture sous serre hors saison et sur toute l'année dans le Sahel et particulièrement au Niger de quelques légumières (laitue, pomme de terre, courgette, tomate et poivron) à travers leur suivi spectrophotochimique au cours de leurs stades de croissance pour l'optimisation. Il s'agit spécifiquement de :

- extraire efficacement par solvant et séparer les pigments photosynthétiques (carotènes, xanthophylles, chlorophylle a, chlorophylle b) par chromatographie sur couche mince (CCM) ;
- faire l'analyse spectrale de ces principaux pigments photosynthétiques extraits ;
- déterminer les besoins des plantes en termes de radiations solaires en fonction de leurs stades de croissance ;
- obtenir les meilleures conditions de culture sous serre dans le milieu sahélien.
-

2. Matériels et méthodes

Les feuilles, sièges de la photosynthèse, ont été prélevées à chaque stade de développement des légumières tout en mesurant les variables climatiques autour des légumières, il s'agit de : la laitue (*Lactuca sativa*, variété Eden), la pomme de terre (*Solanum tuberosum,* Variété Famela), la tomate (*Solanum lycopersicum,* variété F1 Mongal), la courgette (*Curcubita pepo,* variété F1 color) et le poivron (*Capsicum annuum,* variété F1 Jason). Le sol de culture de ces légumières a subi une caractérisation physique et chimique de sa composition en suivant le protocole de laboratoire de la faculté d'agronomie afin d'évaluer l'aptitude culturale de ce sol.

L'éthanol (CH_3CH_3O, 99,9%, AnalaR NORMAPUR), L'acétone (C_3H_6O, 99,5%, Analytical Reagent) et l'éther de pétrole ($CH_3(CH_2)_nCH_3$, 0,01% en hydrocarbure aromatique, AnalaR NORMAPUR) sont les solvant utilisé lors de cette étude, pour l'extraction et la séparation des différents pigments photosynthétiques.

Des ciseaux et des gants ont servi au cours de l'échantillonnage. Des pipettes (1 mL et 2 mL), béchers (50 mL et 100 mL), éprouvettes (50 mL et 100 mL) et une cuve de chromatographie ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Une balance électronique PRECISA 2005 A,. Un mortier muni d'un pilon, du sable fin (silice), un entonnoir et du papier filtre standard plissé (diamètre 150 mm porosité 10-20 µm) ont été utilisé dans l'étape d'extraction des pigments photosynthétiques. Des plaques CCM en silice de 15 cm de long et 2 cm de large avec un support en aluminium et de 20 cm

de long et large avec un support en verre, et des tubes capillaires ont servi à la caractérisation chromatographique des pigments photosynthétiques extraits.

Les paramètres environnementaux ont été mesurés à l'aide des appareils spécifiques. La température et le pH du sol sont mesurés avec un analyseur numérique de pH/température (KETOTEK). La température des feuilles est mesurée à l'aide d'un thermomètre à infrarouge à visée laser (KETOTEK). L'humidité relative et la température de l'air ont été mesurées à l'aide d'un thermo-hygromètre (Digital, Température de -20 à 60 °C, Humidité de 5 à 95 %). L'intensité de la lumière est prise à travers le luxmètre électronique (Digital Luxmetre lumière Mètre TASI-8721 Lux/FC mètres Luminometer photomètre 200000 lux Handheld Type Luxmetre Illuminometer) de marque générique

L'analyse spectrale a été réalisée par le spectrophotomètre UV-Visible double faisceaux Evolution 300. Les spectres sont enregistrés à travers le logiciel Vision pro et traité avec Origine 6.0 dans la gamme de 190 à 1100 nm. Des cuves en quartz (Hellma 100B-QS) de parcours optique $\ell = 1$ cm sont associées au spectrophotomètre pour la mesure du signal de l'absorbance et de transmittance.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation physico-chimique du sol de culture : granulométrie et salinité

La composition granulométrique du sol de culture (88% sable, 10,71 limon et 0,8 argile). Ce sol est favorable à la culture de la laitue, la pomme de terre, du poivron, de la tomate et de la courgette, du point de vu granulométrique puisque ces plantes se développent aisément sur des sols sableux [10].

Les caractéristiques du sol de culture (tableau I) montrent une certaine pauvreté de ce sol. D'où l'origine de son amendement avec excréments des bovins pour permettre aux plantes étudiées de se développer convenablement.

Tableau I: Résultat de l'analyse chimique du sol

Paramètres	pH	CE	P T	P as	Carbone	MO	Azote
Unités		µS cm^{-1}	Ppm			%	
Valeurs	6,35	183	11,24	6,27	0,20	0,34	0,02

Paramètres	C/N	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	S	CEC	S/T
Unités					méq/100g			
Valeurs	9,50	5,32	3,27	0,08	0,11	8,78	10,25	0,86

3.2. Impact des conditions environnementales (climatiques) sur la croissance des légumières

Les différentes températures enregistrées (tableau II) sont favorables au développement de toutes les légumières étudiées [11]. Les valeurs d'humidité relative enregistrées ont l'avantage de limiter le développement des certains maladies qui, entrainent une baisse de rendement des cultures [12]. Combinée, aux températures enregistrées et l'humidité relative, l'intensité de la lumière favorise une photosynthèse active à travers la production des pigments photosynthétiques [11].

Tableau II: Mesure du pH du sol, de l'humidité relative de l'air (HR) et des températures de la feuille (Tf) de l'air (Tair) et du sol (Ts) des légumières étudiées aux différents stades de leur croissance

Légumières	Stades de développement/ Croissance	pH	T (°C)			HR (%)	Intensité lumineuse (lux)
			T_f	T_s	T_{air}		
Laitue	Deux vraies feuilles	7	32,33	25,67	33,07	43	
	Dix feuilles	7	23,83	24	38,33	10	84100
	Pommaison	7	24,33	25,67	37,6	10	69700
Pomme de terre	Levée	7	29,67	32,67	41,1	14	
	Initiation de tubérisation	7	25,17	32,33	40,17	10	84000

	Grossissement des tubercules	7	23,33	25	36,77	16	65800
	Senescence	7	28,17	30	39,67	20	71900
Courgette	Levée avancée	6,5	27,7	27,5	37,6	27	
	Floraison	7	26,98	26,88	41,35	17	84000
	Fructification	7	23,5	25	36,6	17,75	59300
Tomate	Levée avancée	7	22,67	26	25,73	48,67	
	Floraison	7	27,5	31	43	20,33	65700
	Fructification	7	26,67	29,33	43,8	10,67	74100
Poivron	Levée avancée	7	22,33	26,66	35,97	10	84600
	Floraison	7	31,33	29,33	39,53	10	71900
	Fructification	7	35,5	37	51,5	35,5	90900

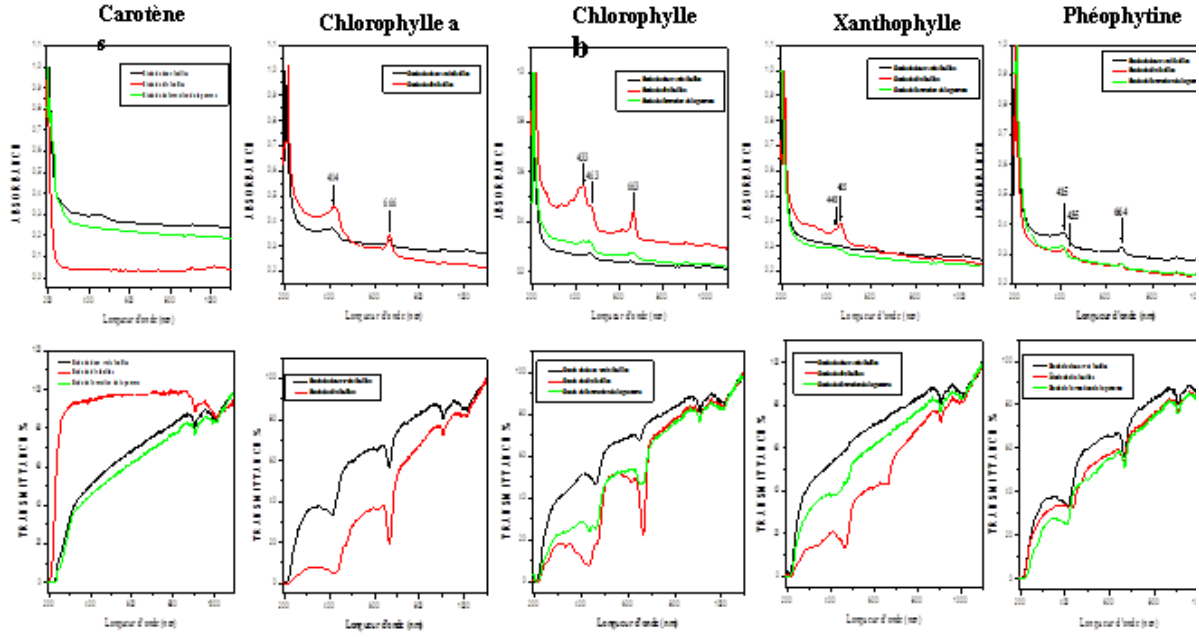
3.4. Extraction et caractérisation chromatographique des légumières en pigments photosynthétiques

Les meilleures conditions d'extraction sont un volume de 20 mL d'éthanol et l'utilisation du pipier filtre rapide. Les extraits obtenus à l'issue de l'étape d'extraction ont fait l'objet d'identification de leur composition en pigments photosynthétiques par chromatographie sur couche mince (CCM). Avec diverses compositions de l'éluant en proportion de l'éther de pétrole et de l'acétone. Le meilleur résultat est obtenu avec 75 % d'éther de pétrole et 25 % l'acétone.

L'analyse des chromatogrammes met en évidence cinq sortes de pigments : carotènes (jaune-orange) : très peu polaires, chlorophylle a (vert bleu) : peu polaire, chlorophylle b (vert-jaune) : moyennement polaire, xanthophylles (jaune) : polaires, phéophytine (en gris).

3.5. Propriétés spectrales des plantes étudiées

Les besoins en radiations des plantes au cours de leur croissance sont estimés à travers l'absorption et la transmittance des radiations par les pigments photosynthétiques. Les spectres (figure 2) montrent la variation de la quantité de lumière absorbée et transmise par les pigments foliaires retrouvés dans les extraits. Les spectres de la laitue sont présentés ici mais sachez que chaque spéculation à ces propres caractéristiques.



Références des absorbances des différents pigments : Carotènes : 440 nm ;Chlorophylle a : 414 nm et 665 nm ; Chlorophylle b : 435 nm et 664 nm ; Xanthophylles 440 nm et 465 nm.

Figure 2 : Spectres d'absorption et de transmittance des pigments photosynthétiques extraits de la laitue extraits de la laitue

Tableau VI : Récapitulatif de besoin en lumière chez les différentes spéculations étudiées

	Stades	**Caroténes (400-500 nm)**	**Chlorophylle-a (400-500 nm et 600-700 nm)**	**Chlorophylle-b (400-500 nm et 600-700 nm)**	**Xanthophylles (400-500 nm)**	**Phéophytine (400-500 nm et 600-700 nm)**	**Feuilles**
Laitue	Deux vraies feuilles	Forte	Moyenne	Faible	Moyenne	Forte	Faible
	Dix feuilles	Faible	Forte	Forte	Forte	Moyenne	Forte
	Pommaison	Moyenne		Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne
Pomme de terre	Levée	Faible	Moyenne	Forte	Forte	Forte	Forte
	Initiation de la tubérisation	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Moyenne	Forte
	Grossissement des tubercules	Forte	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne
	Senescence	Forte	Faible	Moyenne	Moyenne	Faible	Faible
Courgette	Levée	Forte	Moyenne	Faible	Faible	Faible	Moyenne
	Floraison	Faible	Forte	Forte	Forte	Forte	Forte
	Fructification	Moyenne	Faible	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne
Tomate	Levée	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Faible	Moyenne	Moyenne
	Floraison	Forte	Forte	Forte	Forte	Forte	Forte
	Fructification	Moyenne	Forte	Moyenne	Moyenne	Forte	Moyenne
Poivron	Levée	Forte	Moyenne	Forte	Moyenne	Faible	Moyenne
	Floraison	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Faible	Forte	Forte
	Fructification	Moyenne	Forte	Moyenne	Forte	Moyenne	Faible

4. CONCLUSION

Les pigments photosynthétiques sont quasiment extraits dans leur intégralité avec les bonnes conditions d'extraction, un rapport (m:v) de 1:4 entre la masse de la matière végétale et le volume d'éthanol et une bonne filtration avec l'utilisation d'un papier filtre très disponible et bon marché. Ces pigments photosynthétiques sont distinctement identifiés et facilement récupérés avec une grande pureté à travers leurs couleurs et rapports frontaux au cours de la caractérisation par la chromatographie sur couche mince dans l'éluant de meilleure composition 75 % d'éther de pétrole et 25 % d'acétone.

L'analyse spectrale dans les domaines de IR, UV, et Visible, des extraits des feuilles des légumières a montré un besoin important des radiations du visible précisément les radiations bleues et rouges. Ce besoin en énergie lumineux varie d'une spéculation à une autre et aussi en fonction du stade de croissance de la plante.

Ces résultats obtenus sont directement exploitables pour la réalisation d'une culture sous serre de ces plantes en recréant les conditions climatiques nécessaires dans des serres et surtout en fournissant aux plantes les rayonnements lumineux bleus et rouges. Les plantes pourraient suivre convenablement leur croissance et conduire à des excellents rendements. Les conditions et possibilités de cultiver ensembles les spéculations étudiées sont obtenues. Ainsi, la laitue, la courgette et la tomate peuvent être cultivées ensemble dans les mêmes conditions de culture en terme de température (26 °C) et en diminuant l'humidité relative au cours de la croissance de la plante (moins de 50 %). La pomme de terre peut être combinée à ces plantes mais en augmentant l'humidité relative. La plante

du poivron demande une augmentation de la température jusqu'à 30 °C et un accroissement de l'humidité relative. Une forte et variante intensité lumineuse favorise une photosynthèse active à travers la production des pigments photosynthétiques.

5. Référence bibliographique

[1]. FAO (Organisation de nation unis pour l'alimentation et l'agriculture), (2019). Etat de la sécurité alimentaire et de la nutrition dans le monde.
[2]. MORILLE B, (2016). Élaboration d'un modèle du climat distribué à l'échelle de l'abri et de la plante en cultures ornementales sous serres: analyse des transferts de masse et de chaleur, bilans énergétiques. Thèse de doctorat : Spécialité : Sciences de l'environnement. AGROCAMPUS OUEST Université Nantes Angers Le Mans. P288.
[3]. ONU (Organisation des nations unies), (2019). Rapport de l'ONU : la faim dans le monde persiste alors que l'obésité continue de croitre.
[4]. IFAD, FAO et UNICEF, (2019). L'état de la sécurité alimentaire et de la malnutrition dans le monde.
[5]. M'AIDAI A, (2015). Stratégie de la petite irrigation au Niger. Rapport, Ministère de l'agriculture, (Niger).
[6]. ILLYASSOU K.M, ADAMOU R & SCHIFFERS1 B, (2017). Risk assessment for small farmers exposed to plant protection products in the niger river valley. Comm. Appl. Biol. Sci, Ghent University, 82/2.
[7]. ZAKARI A.H, MAHAMADOU K.B et TOUDOU A, (2016). Les systèmes de productions agricoles du Niger face au changement climatique (défis et perspectives). International Journal of Biological and Chemical Sciences, 11p
[8]. MAHAMADOU M, ABDOULAYE H, (2015). Étude de développement des oasis sahéliennes en république du Niger (edos). Support de formation sur les techniques des cultures maraîchères, Décembre (Niger).
[9]. ME (Republique du Niger Ministere de l'Energie), (2019). Prospectus d'investissement de l'énergie durable pour tous (SEforALL).
[10]. Doumbia (2011). normes et interprétations des résultats d'analyse au laboratoire
[11]. PROM (Programme d'appui au développement des filières Manioc et maraichers en Côte d'Ivoire), (2019). Etude d'identification et d'analyse des contraintes à la production
[12]. Hesham A. A, TONG Y, YANG Qi-C, Abdulellah A. Al-Faraj
, Ahmed M. A, (2019). Spatial distribution of air temperature and relative humidity in the greenhouse as affected by external shading in arid climates. Journal of Integrative Agriculture 2019, 18(12): 2869–2882

Amélioration de la teneur de P_2O_5 dans le SSP Fabriqué à partir du phosphate naturel de Tahoua

ABDOUL BARI IDI AWALI[1*], MANZOLA Abdou Salam[1]

Etudiant doctorant, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni, BP 10662, Niamey, Niger
Professeur titulaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni, BP 10662, Niamey, Niger

Résumé
La teneur en phosphore disponible est nécessaire dans les engrais phosphatés. Le superphosphate simple (SSP) fabriqué à partir de phosphate marchand de Tahoua (PNT) étant de faible teneur en P_2O_5 à cause de ses impuretés. Nous pensons à trouver une technique qui permet à améliorer le SSP à faible teneur de P_2O_5. L'objectif de cette étude est d'améliorer l'engrais superphosphate simple et d'étudier sa solubilisation dans la solution d'acide perchlorique et dans l'eau en fonction de la granulométrie. Le superphosphate simple a été amélioré par l'ajout d'un acide. Les superphosphates améliorés (SSPAs) ont été caractérisés par la spectrométrie aux rayons X. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la teneur de P_2O_5 de deux fractions des granulométries étudiées. Les études de dissolution de SSPAs montrent une augmentation progressive du taux de dissolution de superphosphates concentrés des granulométries 63 et 160 µms. La dissolution est plus importante à 63 µm dans l'eau et à 160 µm dans la solution acide.
Mots clés : *Superphosphate amélioré, dissolution, acide sulfurique, acide phosphorique*

I. Introduction

Dans le cadre de la valorisation du phosphate naturel de Tahoua, nous avons fabriqué un engrais phosphaté à base du phosphate naturel de Tahoua (PNT) communément appelé superphosphate simple. Sa solubilité est faible dans l'eau alors que le PNT est un phosphate naturel sédimentaire de type nodulaire qui constitue en majorité par la fluorapatite et titre environ 30% de P_2O_5 en moyenne, mais il contient des impuretés dont leur présence influe sa qualité [1]. De nombreuses études entreprises sur la valorisation du phosphate naturel de Tahoua dans l'agriculture, n'ont pas pu donner de bons résultats à cause de sa faible solubilité dans l'eau qui est due à sa forme d'apatite [2]. Ce qui justifie que le superphosphate simple nécessite un apport pour pouvoir augmenter sa solubilité. A cet effet, nous avons une alternative mieux pour la roche phosphatée qui consiste à l'utiliser en tant que matière première pour la production d'engrais phosphatés améliorés. Le phosphate est un élément minéral essentiel aux cultures et est impliqué dans les métabolismes des plantes. Il doit être apporté en quantités suffisantes pour leur permettre un bon développement. Le phosphate naturel a besoin d'être traité afin d'améliorer la solubilité. Pour cela, il existe différents procédés tels que le broyage, les attaques acides, les lavages, qui permettent de fabriquer les engrais à savoir le superphosphate normal, le super triphosphate, le diammonium phosphate, l'ammonium phosphate, le superphosphate concentré. Ce travail opte à améliorer le superphosphate simple et étudier sa solubilité dans l'eau et dans l'acide perchlorique.

II. Matériel et méthodes

1. Matériel

1.1. Le minerai de phosphate

La poudre du phosphate marchand de Tahoua était de 63 et 160 micromètres de maille avec une teneur moyenne de 30% de P_2O_5 [3]. Au cours de cette recherche nous avons utilisé phosphate naturel en poudre (phosphate marchand) de Tahoua figure ci-après. La granulométrie de cette poudre est comprise entre 63 à 160µm. L'analyse élémentaire de ce minerai a permis d'établir sa composition chimique. D'autres caractéristiques du minerai ont permis d'établir sa formule générale : Ca_{10-x} (K, Na, Mg) $x(PO_4)_{6-y}$ (CO_3F, SO_3, SiO_4) $yF_{2-z(}$OH) z. x est le degré de substitution molaire de Ca par K, Na, Sr, Mg, y celui de PO_4 par CO_3F, SO_3, SiO_4et z celui de F par OH.

Tableau n°1 : Composition chimique du phosphate naturel de Tahoua

Elements majeure	%		Elements traces	Ppm
CaO	49,66		Ti	570,14
P_2O_5	27,98		Nd	486,14
Fe_2O_3	7,15		Sr	430,5
SiO_2	7,80		Zn	160,11
Al_2O_3	2,42		As	57,22
Na_2O	0,53		Cu	22,18
MgO	0,17		Ni	49,6
K_2O	0,13		U	32,17
Y_2O_3	0,15		Ba	20,52
MnO	0,11		Cr	19,52
			Pb	7,96
			Cd	3,9

1.2. Produits chimiques utilisés

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les produits chimiques d'origine commerciale. Leurs caractéristiques sont illustrées au tableau **n°**2.

Tableau n°2: Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produits	**Masse molaire [g. mol^{-1}]**	**Densité [$g.cm^{-3}$]**	**Pureté [%]**	**Origine**
Acide phosphorique	98	1,834	85	Normapur
Acide sulfurique	98	1,83	98	Damaorea gent
Acide perchlorique	100,46	1,61	65	Prolabo
Mono vanadate d'ammonium	116,98	2,33	99	Acros organics
Hydrogénophosphate de sodium dihydraté	177,90	0,85	98	Proanalys

1.3. Appareillages utilisés

Nous avons utilisé ces différents appareils au cours de cette recherche. Le tableau n°3 illustre leurs caractéristiques

Tableau n°3: Caractéristiques des appareils utilisés

Appareils	Modèle	Producteur	Pays d'origine
Balance	Precisa 205A	Swiss quality	Switzer land
Spectrophotomètre d'absorption moléculaire	Evolution 300	Thermo Ficher Scientific	-
Spectromètre de fluorescence aux rayons X	Minipal 4	-	-

2. Méthodes

2.1. Préparation des échantillons

10 grammes du phosphate de Tahoua des mailles 63 et 160 micromètres ont été soigneusement pesés. L'acide sulfurique H_2SO_4 obtenu sur le marché a été dilué à 65 % par ajout de l'eau distillée. Ainsi, des masses variées de H_2SO_4 dilué ont été mélangées avec la quantité variable de H_3PO_4. Les solutions obtenues ont été ajoutées dans la poudre du phosphate et les mélanges ont été agités à l'aide d'un agitateur en verre (Tableau n°4). Les échantillons obtenus ont été séchés à l'étuve réglée à 80°C pendant une heure.

Tableau n°**4** : Échantillons de super phosphate amélioré

Echantillons	Composition		
1	10g PM (63 µm)	7mL H2SO4	
2	10g PM (63 µm)	6,5 mL H_2SO_4	0,5 mL H_3PO_4
3	10g PM (63 µm)	5 mL H_2SO_4	2 mL H_3PO_4
4	10g PM (160 µm)	7 mL H2SO4	
5	10g PM (160 µm)	6,5 mL H_2SO_4	0,5 mL H_3PO_4
6	10g PM (160 µm)	5 mL H_2SO_4	2 mL H_3PO_4

2.2. Préparations des solutions

2.2.1. Préparation de la solution complexante

La complexation des ions phosphates dissous au cours de l'attaque a été réalisée à l'aide de la solution complexante. La méthode utilisée pour la préparation de cette solution est celle de **Boulahbel, H** [4]. Ensuite trois solutions ont été préparées dans des fioles de 250 mL puis, mélangées dans l'ordre et en proportions égales.

2.2.2. Attaque du superphosphate amélioré par l'eau

0,25gramme de chaque échantillon a été ajouté séparément dans un bécher de 250 mL avec une quantité d'eau distillée, puis le mélange a été agité avec l'agitateur magnétique pendant 30 minutes pour assurer la dissolution complète ; puis le mélange a été filtré et le filtrat est recueilli dans un flacon sec soigneusement lavé et rincé avec de l'eau distillée. Ensuite, dans une fiole de 50 mL, on introduit 2 mL de chaque filtrat et 10 mL de la solution de vanadomolybdate et on complète avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge. Les solutions ainsi obtenues sont homogénéisées et laissées au repos pendant 10 minutes, temps nécessaire pour que la coloration jaune se développe. La solution de vanadomolybdate est mise en excès afin de s'assurer de la complexation totale de tous les groupements de phosphates contenus dans les filtrats prélevés. La densité optique est lue à l'aide d'un spectrophotomètre moléculaire de type Evolution 300 à la longueur d'onde λ = 430 nm [4; 5; 6; 7].

2.2.3. Attaque du superphosphate amélioré par acide perchlorique (AP)

Une masse de 0,50 g du minerai finement moulu pesé à l'aide d'une balance de précision (type Precisa 205 A) est introduite dans un bécher de 200 mL préalablement séché. On verse quelques mL de l'eau distillée et ajoute 7,5mL de l'acide perchlorique. On chauffe le mélange jusqu'à la disparition de la coloration blanche. Ensuite on le laisse refroidir, puis le contenu est transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 250mL en rinçant soigneusement le bécher avec de l'eau distillée. Le mélange est homogénéisé et le volume est ajusté jusqu'au trait de jauge. On le filtre sur un filtre plissé en rejetant les premiers mL du filtrat dans un flacon sec. Le filtrat est prêt à analyser pour le dosage du taux d'anhydride phosphorique (P_2O_5) dissous [8]. Dans une fiole de 50 mL, on introduit 2,5 mL de chaque filtrat et 10 mL de la solution de vanadomolybdate et on complète avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge. Les solutions ainsi obtenues sont homogénéisées et laissées au repos pendant 10 minutes, temps nécessaire pour que la coloration jaune se développe. La solution de vanadomolybdate est mise en excès afin de s'assurer de la complexation totale de tous les groupements de phosphates contenus dans les filtrats prélevés. La densité optique est lue à l'aide d'un spectrophotomètre moléculaire de type Evolution 300 à la longueur d'onde λ = 430 nm [4 ; 5 ; 6 ; 7]

I. Résultats

1. Détermination de la composition chimique de ssp concentré par fluorescence aux rayons x

Huit échantillons du superphosphate concentré ont été analysés par la spectrométrie de fluorescence aux rayons X à dispersion d'énergie (EDXRF) du modèle « Minipal 4 ». Seule la moyenne des résultats obtenus est rassemblée dans le tableau n°5 :

Tableau n°5: Composition chimique du superphosphate amélioré

Eléments majeurs en %								**Eléments traces en %**				
	63 µm			**160** µm					**63** µm		**160** µm	
Oxydes	**SSP_1**	**$SSPA_2$**	**$SSPA_3$**	**SSP_4**	**$SSPA_5$**	**$SSPA_6$**		**Métaux**	**$SSPA_1$**	**$SSPA_2$**	**$SSPA_3$**	**$SSPA_4$**
SO_3	10,98	10,33	5,56	10,58	9,67	6,48		**Sr**	-	-	-	-
CaO	53,09	53,12	52,31	52,55	52,76	53,25		**Sc**	-	-	-	-

P_2O_5	20,56	22,45	35,75	19,09	20,71	30,94
Fe_2O_3	3,10	2,96	1,97	3,20	3,64	3,77
Al_2O_3	2,95	2,53	1,07	2,85	2,51	2,11
SiO_2	5,89	5,45	3,02	5,55	4,11	3,79
MnO	0,25	0,24	0,24	0,78	0,89	1,03
MgO	0,98	0,73	0	0,1	0,01	0
TiO_2	0,07	0,06	0,053	0,051	0,049	0,045
Na_2O	0.001	-	-	0.002	-	-
K_2O	0,58	-	0,093	0,85	0,179	0,097
CeO_2	0,2	0,09	0.08	0,02	0,08	0,04
LOI	2.10	1,95	0.98	4.25	3.96	3.12

Nb	-	-	-	-
Ba	0	0	0	0
Cu	0,00004	0,00004	0	0
Zr	-	-	-	-
Zn	-	0,00727	0,0065	0,00732
Bi	0	-	0,03505	-
Hg	-	-	-	-
La	-	-	-	-
Hf	-	-	-	-
U	0,387	0,417	0,301	0,410
Y	0,02334	0,02301	0,02277	0,02169
W	0,00982	0,01002	0,01043	0,01026
Cd	0	0	0	0
Pb	0,0080	0,01052	0,00688	0,0369

2. Test de solubilisation de SSPs et SSPAs dans eau

La dissolution du superphosphate normal ($Ca(H_2PO_4)$ et superphosphate amélioré par eau à des granulométries variables a été réalisée pendant un temps d'agitation de 30 minutes. Les résultats de cette étude sont reportés à la figure n°1**.**

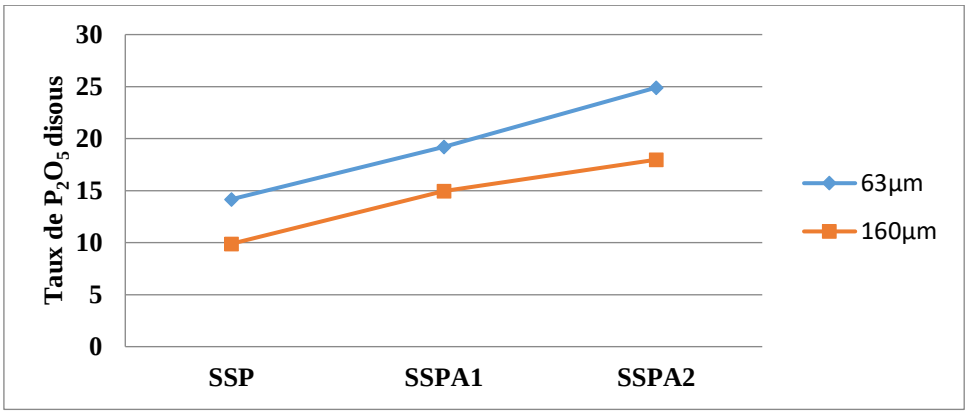


Figure n°1 : Taux de P_2O_5 dissous de SSPs et SSPAs dans l'eau

3. Test de solubilisation de SSP et SSPAs dans l'acide perchlorique

Nous avons également étudié l'action de solution d'acide perchlorique sur le superphosphate simple et le superphosphate amélioré. Les résultats de cette étude sont matérialisés par la figure n°2.

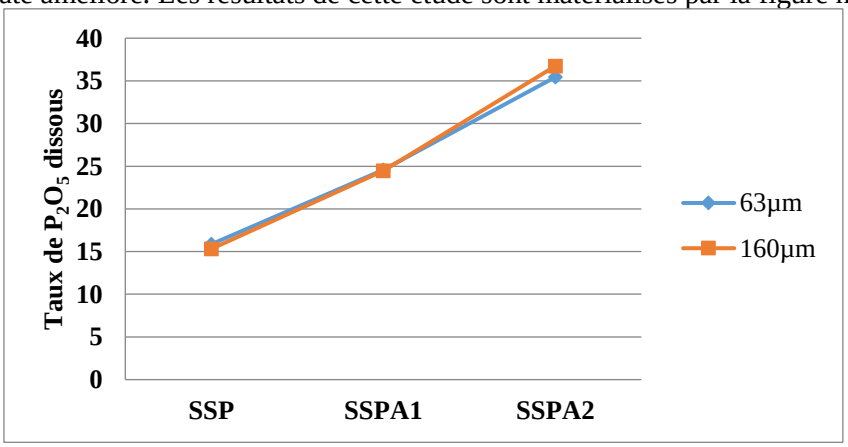


Figure n°2 : Taux de P_2O_5 dissous de SSPs et SSPAs dans l'acide perchlorique

II. Discussion

Les résultats obtenus de l'analyse par la fluorescence aux rayons X des superphosphates simples améliorés de mailles 63 µm et 160 µm sont respectivement les teneurs en pourcentage de P_2O_5 (de 22,45 % à 35,75% et de 20,71 à 30,94%), CaO (de 23,12 % à 23,31 % et de 18,76 à 20,25 %) ; SO_3 (de 10,33 % à 7,56% et de 9,67 à 6,48 %) ; Al_2O_3(de 2,53% à 2,07 % et de 2,51 à 2,11%), SiO_2 (de 5,45 % à 5,02 % et de 4,11 à 3,79 %), MgO (de 0,73 à 0 % et de 0,01 à 0 %). Nous constatons une augmentation de la teneur de P_2O_5 dans tous les échantillons de superphosphate amélioré et une diminution de certains oxydes métalliques tels que SO_3, Al_2O_3, SiO_2, MgO dans le milieu. Ces résultats montrent que le superphosphate simple fabriqué à partir du phosphate marchand de Tahoua, a été bien amélioré. Ceci montre que le rehaussement de la teneur de P_2O_5 peut être expliqué par l'ajout de l'acide phosphorique. Alors, plus qu'on ajoute de l'acide phosphorique dans les échantillons, plus la teneur de pentoxyde de phosphore augmente. Dans le cadre de la valorisation du phosphate naturel de Tahoua, des études ont été entreprises dans le phosphate naturel contenant des impuretés qui empêchent la libération des particules phosphatées [9; 10; 11]. Malheureusement, les résultats ne sont pas satisfaisants. Ceux-ci poussent à chercher des solutions.

Les résultats de la dissolution du superphosphate simple (SSP) et celle des superphosphates améliorés (SSPAs) sont respectivement pour 63µm de 14,17% ; 19,20% et 24,90% et pour 160µm de 9,54% ; 14,97% et 17,97%. La dissolution des SSP (sans H_3PO_4) est de 14,17 % (63µm) et 9,54% (160µm) tandis que les taux de dissolution des SSPCs de 63µm sont de 19,20% et 24,90%) et de 160µm sont 14,97% et 17,97% dans l'eau. Ceci révèle une augmentation importante de taux de P_2O_5 dissous dans les échantillons de SSPAs. Cette élévation de taux de la dissolution de superphosphate concentré pourrait être due à l'addition de l'acide phosphorique qui est également une source de phosphore d'une part et d'autre part, est lié des protons H^+. Cela peut confirmer que le superphosphate concentré a été bien amélioré et donne une teneur maximale de dissolution de 24,90% avec une petite granulométrie. En ce sens, des études sur la dissolution de superphosphate simple amélioré ont montré le taux de la dissolution allant de 11,14% sans H_3PO_4 à 18,23% avec 25g de H_3PO_4 dans l'eau [1]. Les taux de solubilisation que nous avons obtenue après l'amélioration sont plus importants que ceux obtenus par Hina, et al. [1] pour la dissolution de superphosphate simple. Théoriquement, le superphosphate enrichi (concentré) a une gamme d'habituelle de 22 à 25% de P_2O_5 (Morel, 1988) [12]. Donc le SSPA peut être un produit utile pour les applications dans les zones déficientes en soufre où le SSP fournisse plus de soufre. Leur avantage est que l'acide mixte de concentration appropriée peut être obtenu en mélangeant l'acide sulfurique concentré avec l'acide phosphorique dilué mais en évitant aussi de concentrer ce dernier [13]. Donc il faut noter que le phosphate naturel est utilisable pour la fabrication des engrais améliorés.

L'analyse de la dissolution de SSPs et des SSPAs permet de constater une augmentation progressive de taux de P_2O_5 dissous pour les deux granulométries. Le taux de P_2O_5 dans le SSPs et SSPAs dans la solution d'acide perchlorique sont respectivement de 15,86 % ; 24,56% et 35,44% pour la granulométrie de 63µm et de 15,31% ; 24,44% et 36,73% pour la granulométrie de 160µm. Cette dernière présente le taux de P_2O_5 le plus élevé. En l'absence de l'acide phosphorique dans l'échantillon, le pourcentage total de P_2O_5 était de 15 %. Le taux de P_2O_5 dissous augmente à mesure que le H_3PO_4 ait été ajouté dans les échantillons. Ce qui justifie un taux élevé P_2O_5 de 35 à 36% avec l'utilisation de 2g de H_3PO_4. Cette élévation progressive de taux de P_2O_5 dissous est liée à l'ajout de l'acide phosphorique (0 ; 0,5g et 2g) et l'effet de libération des particules phosphatées. Ceci a pour conséquence une importante consommation des ions H_3O^+ dans le milieu en augmentant la dissolution de produits améliorés. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par Hina ; et ses collaborateurs en 2014. Ils ont révélé la valeur maximale de taux de P_2O_5 total dans l'échantillon de 22,09% en ajoutant 2,5g H_3PO_4 [1]. La dissolution de superphosphate amélioré a donné un taux de 22 à 35% de P_2O_5 [14]. Cela peut confirmer que la dissolution de SSPAs pourrait corriger la déficience des sols en phosphore. Il semble que la disponibilité du phosphore à l'égard de la plante diffère largement suivant le type de sol [12]. Donc il est important de noter que la dissolution obtenue de SSPAs permet de garantir que les produits fabriqués à partir du phosphate naturel seront efficaces dans l'agriculture et donneront des résultats satisfaisants. Ceux-ci pourraient répondre aux difficultés structurelles et organisationnelles du secteur des engrais nigériens qui handicapaient jusqu'à la réalisation des ambitions nationales et internationales en termes

de performance du secteur agricole. Ces engrais de haute qualité seront disponibles et accessibles aux producteurs et à des prix abordables pour tous les agriculteurs mais en particulier à ceux qui sont vulnérables, puis augmenter significativement leur utilisation.

III. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons réalisé la valorisation de superphosphate simple de faible teneur en P_2O_5 par l'ajout de l'acide phosphorique. Ensuite, la caractérisation du SSPA avec la spectrométrie de fluorescence aux rayons X a montré que la teneur de P_2O_5 passe de 22,45% à 35,75%, soit une augmentation de 13,30% à 63 µm. L'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique augmente la disponibilité de taux de P_2O_5 dissous dans les SSPAs. La dissolution de SSPs et SSPAs par deux solutions a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que la dissolution passe de 14,17 % (sans H_3PO_4) à 24,90 % (en ajoutant 2 mL de H_3PO_4) de granulométrie de 63 µm dans l'eau tandis que la dissolution dans l'acide perchlorique la dissolution passe de 15,31 % (sans H_3PO_4) à 36,73 % (en ajoutant 2 mL de H_3PO_4) de 160 µm.

Références

2. Hina Arshad,Shahid Raza Malik, Muhammad Usman Tahir,Waqar Ali Khan, and Muhammad Usman., (2014). Enhancement of P_2O_5 Content in SSP Made from Local Rock Phosphate of Pakistan. 2028-9324 Vol.9No.1Nov.2014, pp.484-489
3. Abdoul B, I, A, (2019). Effet de traitement thermique sur la solubilité du phosphate naturel de Tahoua dans l'acide sulfurique et dans l'acide citrique. Mémoire de Master à l'Université Abdou Moumouni de Niamey. 52 Pages
4. Natatou, I., Zanguina, A., Ikhiri, K., Boos, A., Guille, J., Rastegar, F., Burgard, M. (2005). Caractérisation physico-chimique du phosphate naturel de Tahoua (Niger). Annales de Chimie-Sciences des Matariaux, 30 : 67-76.
5. Boulahbel. Hani, (2009-2010). Étude de la réaction de formation des superphosphates simples fabriqués à partir des phosphates de djeb. Mémoire de Master en catalyse, université Badji Mokhtar Annaba.100 Pages
6. Caichun Wei, Yinian Zhu, Feng Yang, Jiao Li, Zongqiang Zhu and Hongxiang Zhu, (2013). Dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25oC at different pH. Res. J. Chem. Environ. 5 Pages.
7. Mechay. A, (2014). Elaboration des biomatériaux apatitiques nano structurés en milieux polyols : Caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering. Thèse de doctorat en chimie de l'Université Paris 13-Sorbonne Paris Cité-Institut Galilée. 152 Pages
8. MANZOLA A. S, (1997). Précipitations de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} par le phosphate mono sodique, application au traitement d'eau dure. Mémoire de Master en Chimie d'état solide à l'Université de Tunis II. 79 Pages
9. [Bassirou. I, Halidou, (2015). Etude comparative de la dissolution du phosphate naturel de Tahoua dans divers acides minéraux et organique. Mémoire de Master en chimie inorganique, Université Abdou Moumouni de Niamey ,60Pages.
10. Valyasko V. M., Kogardo L. N., Khodakovsky I. L, (1968**).** Stability of fluorapatite, chloroapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperature. Goech. Inter., 5, (1968), p. 21-30.
11. Christian Morel, (1988). Analyse par traçage isotopique, du comportement du phosphore dans les systèmes sols-engrais-plante : conséquence en matière de fertilisation. Thèse de doctorat en science de la vie de l'Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille.176Pages
12. Claire. C., (2005). Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. Thèse de doctorat de l'université Toulouse III en géochimie expérimentale.
13. Christian MOREL. (1988). Analyse par traçage isotopique du comportement du phosphore dans les systèmes sol-engrais-plante conséquences en matière de fertilisation, en science de la terre à l'Université de Droit, D'Economie et des sciences d'Aix-Marseille. 177 Pages
14. Fertilizer Manual, UN Industrial Development Organization, International Fertilizer Development Center, (1998). Springer Science & Business Media, ISBN: 978-079235032
15. Petr Ptáček, (2016). Utilization of Apatite Ores. Brno University of Technology, Czech Republic. Additional information is available at the end of the chapter. 38 Pages.doi.org/10.5772/62215

Etude cinétique de la dégradation de colorant organique par procédé type fenton

N'goran Sévérin Eroi[1], N'guadi Blaise Allou[2], Ello Serge Aimé[2]

[1]*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu, UFR SFA, Université NANGUI ABROGOUA, Abidjan, Côte d'Ivoire*
[2]*Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matiere, UFR SSMT, Université Félix Houphouët Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire*

Résumé : La forte utilisation de colorants synthétiques dans l'industrie à entrainer une hausse d'effluents de colorants organiques rejetés dans l'environnement. Ces effluents d'eaux usées constituent une véritable source de dégradation de l'environnement du fait de la toxicité de leurs constituants. Leur toxicité et la résistance à certains procédés de traitement constituent un énorme défi pour les scientifiques. Dans ce travail, nous examinons la cinétique et l'étude thermodynamique de la dégradation l'orange de méthyle par le couple oxyde de tungstène-H_2O_2 (WO_3-H_2O_2). L'influence de paramètre tel que la concentration de MO a été étudiée et des modèles de pseudo-premier ordre et de second ordre ont été appliqués. WO_3/H_2O_2 a montré une grande efficacité dans l'élimination de l'orange de méthyle et a atteint plus de 92,8% en 180 min. Le modèle cinétique de premier ordre a été décrit par le processus d'élimination avec un coefficient de corrélation R^2 = 0,99.
Mots clés : Oxyde de tungstène, procédé type fenton, colorant, orange de méthyle.

Kinetic study of the degradation of organic dye by fenton like process

Abstract: The heavy use of synthetic dyes in the industry has led to an increase in organic dye effluents released into the environment. These wastewater effluents are a real source of environmental degradation due to the toxicity of their constituents**.** Their toxicity and resistance to some treatment processes is a huge challenge for scientists**.** In this work, we examine the kinetics and thermodynamic study of the degradation of methyl orange by the tungsten oxide-H_2O_2 (WO_3-H_2O_2) couple. The influence of parameter such as MO concentration was studied and pseudo-first and second order models were applied. WO_3/H_2O_2 showed high efficiency in methyl orange removal and reached more than 92.8% in 180 min. The first-order kinetic model was described by the removal process with a correlation coefficient R^2 = 0.99.
Keywords: Tungsten oxide, Fenton like process, dye, methyl orange.

1. Introduction

La forte utilisation de colorants synthétiques dans l'industrie à entrainer une hausse d'effluents de colorants organiques rejetés dans l'environnement. Ces effluents d'eaux usées constituent une véritable source de dégradation de l'environnement du fait de la toxicité de leurs constituants **(Saha et al., 2012)**. Les colorants organiques utilisés sont composés en grande partie de colorants azoïques du fait de leur forte utilisation. Plusieurs études ont révélé que les eaux usées contenant des colorants azoïques sont toxiques et cancérigène pour l'homme et les espèces aquatiques **(Wong et al., 2019)**. Leur toxicité et la résistance à certains procédés de traitement constituent un énorme défi pour les scientifiques **(Nabil et al., 2014)**. Par conséquent, la recherche de techniques de traitement efficaces et réalisable tout en respectant l'environnement est nécessaire.

Plusieurs méthodes de traitement comme l'adsorption **(Huong et al., 2018)**, la coagulation-floculation **(Moghaddam et al., 2010)**, la méthodes biologique **(Sekar et al., 2012)** ont étés mises en place selon la nature du colorant. D'autres procédés tels que les procédés d'oxydation classique peuvent avoir des effets secondaires tel que le déplacement de la pollution nécessitant des coûts de traitements supplémentaires **(Pang et al., 2013)**. Bien que la méthode de traitement biologique soit moins couteuse, elle est inefficace pour le traitement des colorants azoïques du fait de leur nature **(Ji et al., 2011)**. De plus en plus, les recherches sont orientées vers l'utilisation des procédés d'oxydations avancées en raison de son efficacité mais aussi, pour résoudre le problème de transfert de phase de la pollution rencontré dans la plupart des méthodes de traitement **(Park et al., 2018)**. Ces procédés d'oxydations avancées utilisent les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$, comme puissant réactif pour la destruction des colorants organiques. L'avantage de ce procédé réside dans la conversion des polluants organiques en produits non toxique et à une possible minéralisation des sous-produits de dégradation **(Harifi et al., 2018)**. Des études ont montré que les oxydes de métaux de transition tels que l'oxyde de tungstène sont capable de

stimuler la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles **(Paz et al., 2010)**.
Cependant, la connaissance des paramètres de dégradation tels que la cinétique de dégradation et les paramètres thermodynamiques joue un rôle important dans le processus de dégradation du colorant (**Zahra et al., 2017)**.
Le mécanisme de dégradation de l'orange de méthyle au niveau de la cinétique de dégradation et de l'étude thermodynamique est très peu abordé dans les recherche de méthodes de traitement des effluents. L'objectif de ce travail est d'étudier la cinétique de dégradation de l'orange de méthyle par l'oxyde de tungstène couplé au peroxyde d'hydrogène.

2. Matériel et méthodes

L'oxyde de tungstène a été synthétisé à partir de la poudre de tungstène en présence de peroxyde d'hydrogène 30 %. Le traitement de la solution aqueuse d'orange de méthyle a été réalisé dans un réacteur constitué d'un ballon à fond rond de 250 mL et d'un réfrigérant permettant de condenser la vapeur. Tout au long du traitement, le mélange réactionnel a été agité en continu à l'aide d'un agitateur magnétique à 400tr.min^{-1}.
Le pourcentage d'élimination du colorant a été obtenu à l'aide de la relation :

$$\%\ \text{Elimination} = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100 \qquad (1)$$

Ou C_r est la concentration (mg. L^{-1}) de la solution d'orange de méthyle à tout instant t du traitement et C_0 la concentration initiale (mg. L^{-1}) du colorant.
L'étude cinétique a été étudié à l'aide des cinétiques d'ordre 0, de premier ordre et d'ordre 2 à partir des relations respectives :

$$\ln(\frac{C_0}{C_t}) = kt \qquad (2)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt \qquad (3)$$

Les constantes de vitesses apparentes ont été calculées à partir de la pente des courbes obtenues.

3. Résultat et discussions

3.1. Etude de la dégradation de l'orange de méthyle en fonction de la concentration initiale

La concentration initiale de colorant est une spécification très importante dans la gestion des eaux usées. L'influence de la concentration initiale de l'orange de méthyle dans le processus de dégradation. L'influence de la concentration dans le processus de dégradation est représentée dans la **figure 1** ci-après.

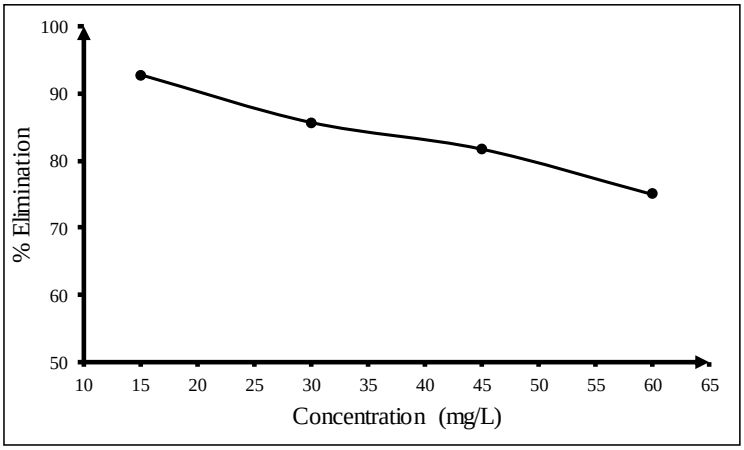


Figure 1: Influence de la concentration initiale de colorant sur la dégradation
pH = 4, T = 65 °C, m = 300 mg

Une augmentation de la concentration initiale du colorant de 15 à 60 mg/L entraine une diminution du pourcentage de dégradation de 92 à 75 % après 3h de traitement. L'augmentation de la concentration initiale de l'orange de méthyle pourrait diminuer la réactivité entre les molécules de colorants et les radicaux hydroxyles **(Vu et al., 2019).**

3.2. Etude de la cinétique de dégradation de l'OM en fonction de la concentration initiale

La cinétique de dégradation de l'orange de méthyle par le couple C_0/H_2O_2 a été étudié avec une variation de la concentration initiale du colorant. Nous avons utilisé les modèles cinétiques de premier ordre et second représentés respectivement par la courbe $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ et $1/C_t = f(t)$. Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 2** et le **tableau 1.**

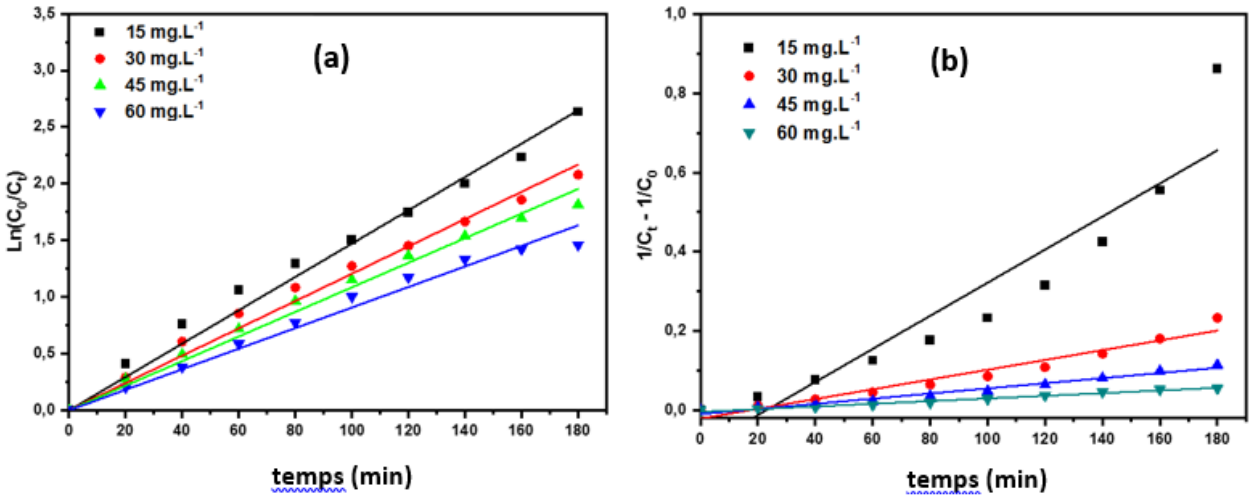


Figure 2: Modèle cinétique de dégradation de l'OM: (a) pseudo premier ordre, (b) second ordre.

Tableau 62: Paramètres cinétiques de la dégradation de l'orange de méthyle

Concentration initiale de colorant(mg.L^{-1})	Modèle cinétique de 1er ordre		Modèle cinétique de 2^{e} ordre	
	$k_1 \times 10^{-2}$	**R^2**	**$k_1 \times 10^{-2}$**	**R^2**
15	1,42	0,996	1,16	0,879
30	1,19	0,995	0,58	0,953
45	1,03	0,996	0,31	0,977
60	0,88	0,994	2,99	0,983

En comparant les différents coefficients de corrélation obtenus, le processus de dégradation suit une cinétique d'ordre 1, toutes les valeurs de R^2 étant proche de l'unité.
Pour la cinétique d'ordre 1, la valeur de kapp diminue de 0,0127 à 0,0081 min^{-1} avec une augmentation de la concentration de l'orange de méthyle. Cette diminution indique l'influence de la concentration du polluant dans le processus de dégradation.
En effet, une augmentation de la concentration affecte la vitesse de la réaction entrainant une baisse du pourcentage de dégradation.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons évalué l'étude cinétique de la dégradation de l'orange de méthyle par le couple oxyde de tungstène/H_2O_2. Dans les conditions optimales, le processus de dégradation suit une cinétique d'ordre 1.

REFERENCES

Harifi T., Montazer M., Dillert R., and Bahnemann. D. W. (2018). TiO2/Fe3O4/Ag nanophotocatalysts in solar fuel production: New approach to using a flexible lightweight
sustainable textile fabric," Journal of Cleaner Production..
Huong P.T.L., N. Tu, H. Lan, N. Van Quy, P.A. Tuan, N.X. Dinh, V.N. Phan, A.-T. Le, (2018). Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As (V) ions from aqueous solution, RSC Adv. 8, 12376–12389.
Ji, F., Li, C.L., Zhang, J.H., Deng, L., 2011. Efficient decolorization of dye pollutants with
LiFe(WO4)2 as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst. Desalination 269, 284–290.

Moghaddam S.S., M.A. Moghaddam, M. Arami, (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology, J. Hazard. Mater. 175, 651–657.

Nabil G.M., N.M. El-Mallah, M.E. Mahmoud, (2014). Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS), J.Ind. Eng. Chem. 20, 994–1002.

Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., 2013. Status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review. Clean 41, 751–764.

Park, J.H., Wang, J.J., Xiao, R., Tafti, N., DeLaune, R.D., Seo, D.C., (2018). Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. Bioresour Technol 249, 368-376.

Paz. E C., Luci R. A., Victor S. P., Felipe M. S., Veronica B. L., Fernando L. S., Peter H., Marcos R.V. L., Mauro C. S., (2010). Evaluation of H_2O_2 Electrogeneration and Decolorization of Orange II Azo Dye using Tungsten Oxide Nanoparticle-Modified Carbon, 232, 436-445

Saha, P., Das Mishra, R. Husk, R. (2012). Adsorption of safranin on chemically modified rice husk in a upward flow packed bed reactor: artificial neural network modeling. Biotechnol. Adv. 44, 7579-7583.

Sekar S., M. Surianarayanan, V. Ranganathan, D.R. MacFarlane, A.B. Mandal, (2012). Choline-based ionic liquids-enhanced biodegradation of azo dyes, Environ. Sci.Technol. 46, 4902–4908.

Wong, J.K.H., Tan, H.K., Lau, S.Y., Yap, P., Danquah, M.K., (2019). Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering 7, 103261.

Zahra H. S., Majid S., (2017). Photocatalytic degradation of azo anionic dye (RR120) in ZnO-Ghezeljeh nanoclay composite catalyst/UV-C system: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, 111,180-193.

Caractérisation des eaux d'arrosage des domaines du groupement maraîcher SAGBAYA dans la Commune Urbaine de Faranah.

Diariou DIALLO[1]*, Boubacar DIALLO[2]*, Alhassane DIALLO[3], Hamidou BAH[2], Pr. Diawadou DIALLO[2].

1 Département Génie rural, Institut Supérieur Agronomique et Vétérinaire de Faranah diariouloppe@gmail.com, BP : 131, Guinée.
2 Département Agriculture, Institut Supérieur Agronomique et Vétérinaire de Faranah, bdialloisav@gmail.com, bahamidou2004@gmail.com, diallodiawadou@yahoo.fr
BP : 131, Guinée.
3 Département de Chimie, Université de N'Zérékoré, alhassanediallo750@gmail.com, BP : 50, Guinée.

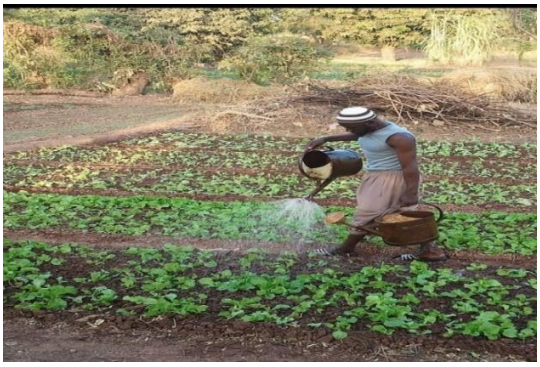
Résumé : En vue de caractériser les eaux d'arrosage utilisées par le groupement maraîcher SAGBAYA une étude a été réalisée dans la période allant du 10 octobre 2014 au 20 juin 2015. Pour cela nous avons déterminé des paramètres physiques, identifier des paramètres chimiques enfin analysé et interprété les résultats. Les activités ont été réalisées *in-situ* et au Laboratoire. Pour cela dix échantillons d'eaux de puits maraîchers ont été prélevés et analysées au laboratoire des Eaux et Hygiène à l'UGAN-Conakry. Les paramètres physiques et chimiques ont été déterminés par mesures et par des méthodes colorimétriques et potentiométriques. Les résultats obtenus ont prouvé qu'elles sont caractérisées en moyenne par : une température de 24,90°C; un pH de 4,98; une turbidité de 117,89 NTU; une conductivité de 215,94 µS/cm; une minéralisation de 101,5 mg/l. Ensuite les analyses des eaux ont révélé la présence en moyenne de 20,79 mg/l de chlorures; 49,94 mg/l de nitrates; 0,15 mg/l de fer et 0,68 mg/l de manganèse. De ces résultats d'analyse, nous pouvons conclure que ces eaux présentent des caractéristiques physiques et chimiques appréciables. En perspective, nous pouvons approfondir les recherches sur l'effet de la fréquence et la dose d'arrosage sur la croissance et le développement des légumes.

Mots-clés : Caractérisation ; eau ; arrosage ; maraîcher.

1. Introduction

Dans plusieurs pays en voie de développement, l'arrosage représente jusqu'à 95% de toutes les utilisations d'eau, et joue un rôle important dans la production de nourriture et la sécurité alimentaire **[**1**].** L'intensité de l'arrosage dans différents pays dépend évidemment du climat, du type de récoltes et de la source d'eau. Dans les conditions arides et semi arides, les exploitants agricoles sont amenés à utiliser différentes sources d'eau pour l'arrosage de leurs cultures **[**3**].** Sur certains sites, ils utilisent des eaux usées non traitées, pouvant provenir aussi bien des ménages que des industries. Les données hydro chimiques montrent une macro pollution intense dans les eaux de puits. Pour éviter les problèmes liés à l'utilisation de ces eaux, une planification rationnelle s'impose pour permettre d'en tirer le profit. La qualité de l'eau d'arrosage peut varier selon la nature de la qualité des éléments chimiques que contiennent de l'eau **[**4**]**.

En Guinée, l'agriculture arrosée est tributaire d'un bon approvisionnement en eau de qualité et en quantité. Etant donné que l'agriculture, de façon générale, est une grande consommatrice d'eau il faut désormais, faire une étude qualitative des eaux apportées aux cultures maraîchères **[**2**].**



Séance d'arrosage

Ainsi, des sources d'approvisionnement en eau telles que les puits maraichers doivent être entretenus de façon appropriée et l'eau doit être régulièrement testée pour évaluer la présence ou non des contaminants

microbiens, chimiques et organiques, également, limpidité, couleur, odeur et de son goût, ou s'il y a une modification dans l'utilisation des terres avoisinantes **[**5**].**



Photo d'un Puits non protégé

La caractérisation des eaux souterraines a été réalisée en synthétisant les données déjà existantes dans la zone d'étude et via une campagne d'échantillonnage visant à mieux cerner la qualité de l'eau dans les zones potentielles de prélèvement pour des fins d'arrosage **[**6**].**
Ainsi, l'eau d'arrosage du domaine maraicher SAGBAYA doit présenter des qualités physiques et chimiques adéquates, exemptée de produits qui peuvent causer des effets néfastes sur les cultures.
Les eaux d'arrosage du domaine proviennent du ruissellement des eaux de surface et les eaux de crue du fleuve Niger et eaux usées péri-urbaines. Ces eaux renfermeraient des matières minérales insolubles, des limons, des argiles, des sables, des graviers, des ordures ménagères, des souillures issus des engrais, des linges et ustensiles qu'on y lave surtout en saison sèche.



Canal de pollution des eaux

Toutefois, les résultats de l'analyse des paramètres physiques et chimiques des eaux de puits traditionnels utilisées par le groupement maraîcher SAGBAYA, sont très limités. C'est pourquoi il est nécessaire d'entreprendre des travaux de recherche, pour vérifier les qualités physiques et chimiques de ces eaux afin d'apprécier leur conformité pour leur utilisation dans le maraichage.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériels utilisés pour les analyses

2.2.1 Techniques de préparation et prélèvement des échantillons d'eau

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans dix puits utilisés par les membres du groupement.
Ces activités ont porté sur, le prélèvement, le conditionnement et l'expédition des échantillons au laboratoire des Eaux et Hygiène - Hydrotechnique – Génie Civil – UGAN – BP : 1147 Conakry – Guinée. Tous les emballages ont été soigneusement rincés avec de l'eau de robinet et ensuite au niveau des zones de prélèvement par l'eau à analyser, avant le prélèvement. Les échantillons ont été hermétiquement fermés. Ces procédés de prélèvement ont été identiques à ceux recommandés au **[**7**]**
La température et le pH ont été déterminés *in situ*.

2.2.2 Activités menées

Les activités réalisées *in-situ* et au laboratoire ainsi que le matériel utilisé apparaissent dans le tableau ci-dessous.

Tableau des activités réalisées

N°	Paramètres analysés	Matériel utilisé	Méthode	Observation
A		**Analyse en plein champ *(in-situ)***		
1	Température	Thermomètre	Mesure	Portatif
2	pH	pH-mètre Bleu de Bromotymol, eau distillée		pH-HJ 90B
B		**Analyse au Laboratoire *(in-situ)***		
3	Turbidité	Turbidimètre cuves, eau distillée, Sondes spécifiques.	Potentiométrie	2100P HACH EDIT
4	Minéralisation	Conductimètre cuves, eau distillée Sondes spécifiques.		CO/150 HACH
5	Conductivité			
6	Chlorures	Spectrophotomètre gélules, tissu propre, comparateurs avec disques, plaquettes huile de silicone	Colorimétrie	DR/2000HACH
7	Nitrates			
8	Fer			
9	Manganèse			

3. Résultats et discussion

3.1 Résultats

Les figures 1 à 4 représentent les résultats de l'analyse physiques et chimiques des eaux d'arrosage de 10 puits

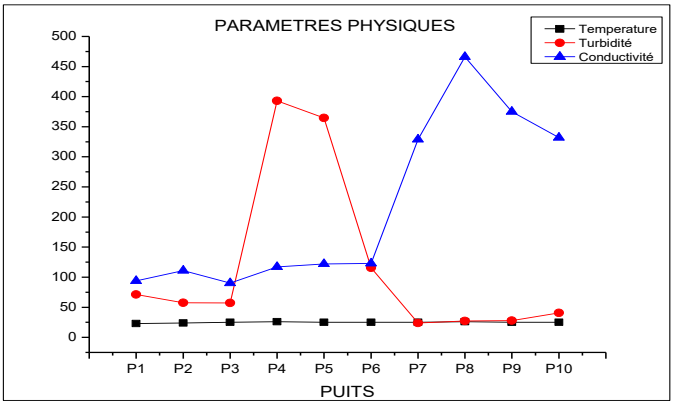


Figure 1 : Variation des paramètres physiques des eaux de puits

Nous constatons qu'il y a une légère variation de la température des eaux des puits maraîchers, cela serait probablement dû à l'exposition de certains puits au rayonnement solaire. Ainsi, les eaux les plus chaudes ont été trouvées dans les puits 4 et 8 et les plus froides dans le puits 1.

La courbe de la turbidité des eaux d'arrosage nous affiche que les valeurs oscillent entre 23,94 NTU au puits 7 et 393 NTU dans le puits 4. Cette grande fluctuation serait due à la position topographique du domaine par rapport aux sources d'approvisionnement des alluvions d'une part et d'autre part à la nature de la structure du sol sur laquelle repose la surface d'eau du puits.

Pour la conductivité des eaux d'arrosage, la courbe indique que la plus grande valeur a été obtenue dans les eaux du puits 8 soit 466 µS/cm alors que la plus petite valeur a été trouvée dans le puits 3 soit 90,30 µS/cm. Cette variation serait due au lessivage des intrants chimiques dissous utilisés par les maraîchers d'une part et d'autre part par la dégradation des roches sous-jacentes situées au fond des puits.

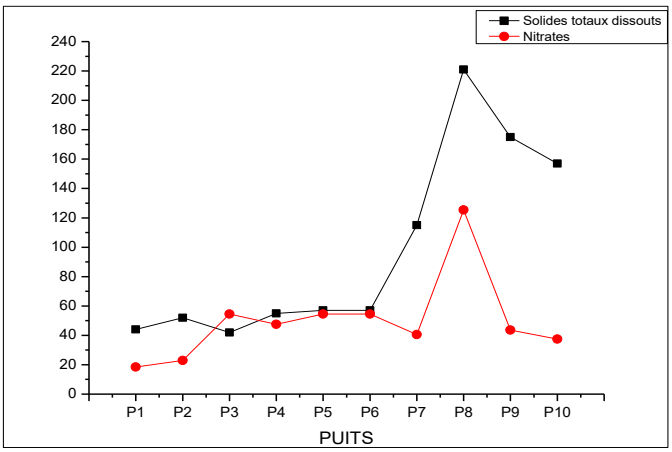


Figure 2 : Variation des Solides Totaux Dissous et des Nitrates dans les eaux de puits

Les deux courbes caractérisant les contenus des eaux d'arrosage en Solides Totaux Dissous (STD) et nitrates présentent la même allure. Ainsi, la teneur en STD des eaux du puits 3 et en Nitrates du puits 1 ont enregistré les plus petites valeurs (42,00 mg/l et 18,48 mg/l) et celles du puits 8 a donné les plus grandes valeurs avec 221,00 mg/l et 125,40 mg/l respectivement. Ce qui dépendrait de la présence des ions chlorures, Nitrates, Fer et Manganèse à des proportions variables dans les eaux d'arrosage, ainsi que des grandes quantités de Nitrates libéré par percolation, lixiviation, ruissellement et de lessivage suite à l'utilisation des engrais azotés tels que le triple et l'urée par les producteurs.

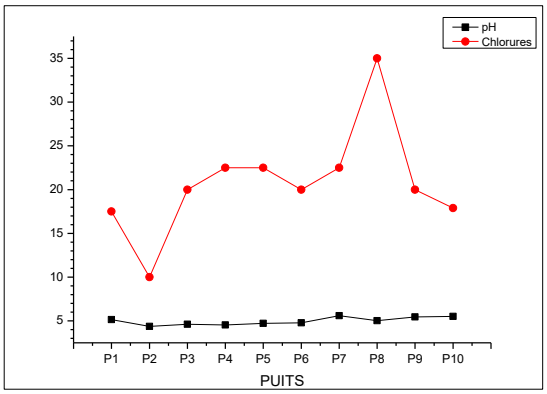


Figure 3 : **Variation du pH et des Chlorures des eaux de puits**

Des résultats d'analyse des eaux de puits ont montrées qu'elles sont tous acides avec une légère variation dont les valeurs oscillent entre 4,37 (puits 2) et 5,60 (puits 7). Ceux qui seraient due à l'utilisation des engrais acidifiants tels que l'urée.
Au niveau de la courbe de chlorures, nous constatons une grande fluctuation dont la plus petite valeur a été retrouvée dans les eaux du puits 2 (10,00 mg/l) et la plus grande valeur a été celle du puits 8 (35,00 mg/l). La présence de chlorures dans les eaux d'arrosage pourrait être due à des contaminants extérieurs.

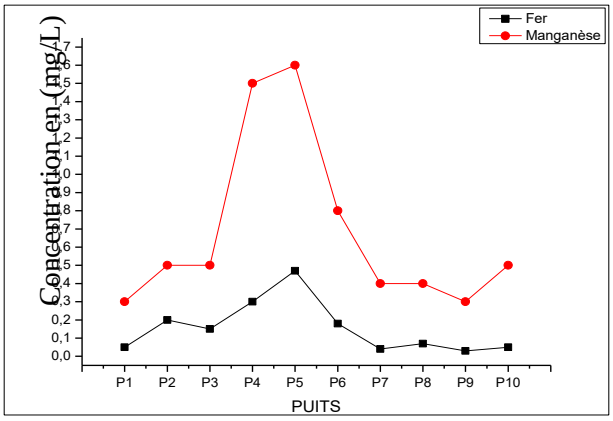


Figure 4 : Variation de concentration en Fer et Manganèse des eaux de puits

Les résultats obtenus des paramètres chimiques des eaux de puits ont montré une grande disproportion de contenu en Fer et Manganèse. Ce pendant tous les puits contiennent moins de Fer que de Manganèse ainsi, le puits 9 contient 0,03 mg/l en Fer et le puits 5 contient la plus grande valeur qui est 0,47 mg/l. Pour le Manganèse les eaux du puits 1 et 9 ont affiché la plus petite valeur 0,30 mg/l alors que les eaux du puits 5 ont donné la plus grande valeur 1,60 mg/l. La variation de la concentration en Fer hydrosoluble pourrait être due à la submersion du domaine provoquée par des crues du fleuve Niger ainsi des eaux de ruissellement de pluies en saison hivernale.

3.2 Discussion

La présente recherche qui nous ont permis d'avoir des informations relatives à la détermination des propriétés physiques et chimiques des eaux d'arrosage utilisées par les membres du groupement.

3.2.1 Paramètres physiques

Les propriétés physiques des eaux d'arrosage analysées ont fourni des résultats suivants :

La température moyenne 24,90°C obtenue dans les résultats des analyses des eaux d'arrosage dans l'intervalle donnée par [1] qui indique que la température optimum de l'eau se trouve aux environs de 20 à 25 °C pour la majorité des plantes durant la période active de végétation, et que si l'eau est trop froide ou trop chaude, elle peut porter préjudice aux jeunes plantes.

La turbidité moyenne de l'eau d'arrosage trouvée après analyse a été de 117,89 NTU. Et que l'eau d'arrosage utilisée est de nature colorée et appartient à la classe de turbidités 3. Ce qui corrobore les idées rapportées par [8] qui affirme que la turbidité définit l'aspect plus ou moins trouble de l'eau.

3.2.2 Paramètres chimiques

La valeur moyenne de pH (4,98) trouvée dans l'eau d'arrosage indique qu'elle est acide et se trouve au-dessous de l'optimum de l'eau indiquée par [4] qui affirme que le pH optimum de l'eau est de 6. Ce qui justifie la présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles. Ainsi le pH influence la forme et la disponibilité des éléments nutritifs dans l'eau d'arrosage.

La moyenne des Solides Totaux Dissous trouvée dans l'eau d'arrosage a été de 215,00 mg/l confirme les idées de [9] qui précisent que la minéralisation de la plupart des eaux est dominée par 8 ions, appelés couramment les majeurs à savoir : Calcium, Magnésium, Sodium, Potassium, Chlorure, Sulfate, Nitrate, et bicarbonate.

4. Conclusion

Les travaux de recherche nous ont permis de tirer la conclusion suivante

- la température de l'eau se situe dans les normes d'utilisation (23° à 26°C) ;
- la turbidité de l'eau d'arrosage trouvée après analyse se trouve dans un écart considérable. Elle est de nature colorée et appartient à la classe de turbidités 3 en moyenne 23,94 à 393 NTU);
- la conductivité électrique des eaux d'arrosage montre qu'elles se chargent en différents sels, dissociés en cations et anions qui augmentent avec celle de la température ;
- les eaux d'arrosage sont acides à cause de la présence d'acides minéraux et/ou organiques dans les eaux naturelles et varient de 4,37 à 5,60 en moyenne ;
- les eaux d'arrosage sont très minéralisées car elles renferment des éléments tels que : les chlorures, les nitrates etc.;
- les eaux d'arrosage des membres du groupement contiennent de chlorures provenant de sources souterraines d'une part et d'autre part à des concentrations moyenne de 20,79 mg/cm ou à une contamination par des eaux de surface ;
- les eaux d'arrosage renferment du fer hydrosoluble et du manganèse très instables à cause des submersions répétitives du domaine en saison hivernale d'une part et d'autre part à sa nature géologique. Au regard des résultats obtenus des paramètres physiques et chimiques nous pouvons affirmer que les eaux de puits sont aptes à l'arrosage des cultures maraîchères du domaine SAGBAYA.

5. Bibliographie :

[1] Hoedeman, O. et Kishimoto, S. (2011). L'eau, un bien public, Paris, éditions Charles Léopold Mayer, 322 pages.

[2]. Thomas, J.G (2010). Irrigation Water Quality Guidelines for Mississippi. Mississippi State University Extension Service 44 pages.

[3]. Ayes, R.S. et Wescot, D. W. (1988). La qualité de l'eau en agriculture, bulletin FAO d'irrigation et de drainage n° 29 Rev. Rome, 174 pages.

[4]. Vincent, L. (2014). Utilisation de l'eau pour arrosage. Société du canal de province et aménagement de la région provençale. P5

[5]. Duchemin, M. et Roy, M. (1997), Contamination de l'eau par les pesticides dans les régions de culture intensive de maïs au Québec. P50

[6]. Arnaudet, L. et Bonnet, A. S. (2009). Chargé d'études agriculture - Agence de l'eau Seine-Normandie. Direction de l'Eau, des Milieux Aquatiques et de l'Agriculture. Service eaux souterraines et agriculture. Thèse de l'Université d'Annaba, 129 pages.

[7]. Guilleret, J .R. (1997), cours de chimie séquence 3, chimie des eaux.
[8]. Diallo, M. A, (2012) « caractérisation des eaux de la retenue du barrage Founkama pour l'irrigation à l'ISAV-VGE/F » République de Guinée. Mémoire de Master. 65 Pages.
[9]. Jaina, A. (1980). Blood pressure and renin activity in Na^+, Cl^-, or NaCl loading in rats. Miner. Electrolyte Metab., 3 : 276.

Adsorption du bisphénol A sur des nanoparticules d'alumine gamma modifiées par le CTAB

Ollé Rodrigue KAM[1], Issaka GARIKOE [1], Corneille BAKOUAN[1], Inoussa ZONGO[2], Boubié GUEL[1]

[1]*Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux (LC2M) /Equipe Chimie Physique et Électrochimie, U.F.R – SEA/Université Joseph .KI-.ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina-Faso.*
[2]*Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies/Centre National de la Recherche Scientifique et Technologique (IRSAT-CNRST) ,03 BP 7047 Ouagadougou, Burkina-Faso.*
Auteur correspondant : *kamollrodrigue@yahoo.fr*

Résumé

Les nanoparticules d'alumine gamma (NPAγ) faisant l'objet de cette étude ont été obtenues à partir d'un procédé utilisant la bauxite naturelle du Burkina Faso comme matière première. Cette étude présente la fonctionnalisation de ces nanoparticules d'alumine avec le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), conduisant à des nanoparticules d'alumine γ modifiées par le CTAB (NPAγ -CTAB). Ces nouveaux matériaux fonctionnalisés ont été caractérisés par la DRX, MEB-EDX et l'IRTF puis utilisés comme adsorbants pour l'élimination du bisphénol-A (BPA) des solutions aqueuses. Des essais en batch ont été menés dans différentes conditions expérimentales afin d'optimiser l'adsorption du BPA et d'identifier les mécanismes d'adsorption dans le système NPAγ -CTAB-BPA. Pour une concentration initiale en BPA de 20 mg/L et une dose d'adsorbant de 12,5 g/L à une valeur de pH de 10, l'efficacité d'élimination obtenue était de 91,80 ± 0,21 %. Le mécanisme d'adsorption était décrit par le modèle cinétique pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir. Les matériaux γANPs-CTAB se sont révélés être des adsorbants efficaces pour éliminer le BPA des solutions aqueuses en raison des attractions électrostatiques entre les charges positives de la surface des nanoparticules d'alumine modifiée et le BPA chargé négativement.

Mots-clés : nanoparticules, BPA, matériaux, CTAB

Abstract

The gamma alumina nanoparticles (γANPs) subject of this study were obtained from a process using natural bauxite from Burkina Faso as raw material. This study presents the functionalization of these alumina nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), leading to CTAB-modified γ-alumina nanoparticles (γANPs-CTAB). These new functionalized materials were characterized by XRD and IRTF then used as adsorbents for the elimination of bisphenol-A (BPA) from aqueous solutions. Batch tests were carried out under different experimental conditions in order to optimize the adsorption of BPA and to identify the adsorption mechanisms in the γANPs-CTAB-BPA system. For an initial BPA concentration of 20 mg/L and an adsorbent dose of 12.5 g/L at a pH value of 10, the elimination efficiency obtained was 91.80 ± 0.21%. The adsorption mechanism was described by the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm. γANPs-CTAB materials have been shown to be efficient adsorbents to remove BPA from aqueous solutions due to electrostatic attractions between the positive charges of the surface of the modified alumina nanoparticles and the negatively charged BPA.

Keywords: nanoparticles, BPA, materials, CTAB

Introduction

L'accès à une eau de qualité est fondamental pour le développement et le bien-être des êtres humains. Outre le risque pathogène dû aux microbes, plusieurs contaminants chimiques présents dans l'eau en raison d'origine anthropique peuvent imposer des risques sur la santé humaine et animale [1,2]. Certains des principaux produits chimiques sont connus sous le nom de perturbateurs endocriniens tels que les substances fluorées, les bisphénols, les phtalates, les pesticides et les œstrogènes naturels et synthétiques. L'exposition à ces composés est associée à des effets néfastes sur la santé et le système de reproduction chez les animaux et les humains ; ainsi, la présence de ces produits chimiques dans l'eau est devenue un problème de santé publique [3,4]. Parmi les perturbateurs endocriniens, le BPA est le composé artificiel le plus largement utilisé. Dans les pays en développement, plusieurs industries constituent une source de pollution au BPA des eaux souterraines et des eaux usées et une source d'exposition pour l'homme. Bien que plusieurs industries locales utilisent actuellement du BPA dans leur production (production de bouteilles en plastique, teintures et revêtements, etc.), le rejet de BPA dans l'environnement n'est pas réglementé en Afrique subsaharienne. Au Burkina Faso, le BPA est utilisé dans la fabrication des plastiques par certaines industries locales. Des concentrations allant de 2 à 8 mg/L ont été détectées par notre laboratoire dans les eaux de rejets de certaines industries locales. Ces industries constituent donc une source de pollution de l'environnement en BPA et d'exposition pour l'homme. En effet, le BPA peut être rejeté dans l'environnement au cours de sa production, de sa

transformation, de son utilisation et de son élimination. Dans ce contexte, il est urgent de trouver des méthodes rentables et fiables pour l'élimination du BPA des eaux souterraines et des eaux usées.

Différentes méthodes fiables, telles que l'adsorption, l'oxydation avancée chimique, la filtration membranaire, la minéralisation électrochimique, l'ozonation, la dégradation de Fenton, la décomposition photocatalytique, l'oxydation UV/H_2O_2 et la biodégradation [5], ont été utilisées pour éliminer le BPA de matrices aqueuses complexes. De ces procédés, le processus d'adsorption sur des adsorbants appropriés est fortement favorisé en raison de sa simplicité, de sa rentabilité, de sa facilité d'utilisation et de sa grande efficacité pour l'élimination du BPA [5]. De plus, le procédé pourrait être applicable pour une grande quantité d'eau et peut être mis en œuvre en milieu rural. Les nanoparticules d'alumine gamma avec une surface spécifique élevée se sont avérées très prometteuses pour l'élimination des colorants dangereux, tels que les colorants azoïques et l'orange G, à partir de solutions aqueuses [6,7]. Cependant, du fait de leur surface de charge négative, les polluants récalcitrants sont très difficiles à éliminer par adsorption sur celles-ci. Heureusement, la modification de leur surface, par des tensioactifs appropriés, améliore leurs propriétés structurelles, augmente leur potentiel en tant qu'adsorbants et améliore considérablement l'élimination des polluants inorganiques et organiques [8,9]. Parmi les différents tensioactifs utilisés pour la modification de la surface des adsorbants en vue de l'élimination du BPA des solutions aqueuses [8,9], le CTAB s'est avéré très efficace.

Dans cette étude, des nanoparticules d'alumine gamma (NPAγ) ont été obtenues à partir d'un procédé à faible coût avec le procédé sol-gel en utilisant des bauxites naturelles du Burkina Faso. La bauxite est un matériau hétérogène qui se produit naturellement et est principalement composé d'un ou plusieurs minéraux d'hydroxyde d'aluminium, ainsi que de divers mélanges de silice (SiO_2), d'oxyde de fer (Fe_2O_3), de dioxyde de titane (TiO_2), d'aluminosilicate et de traces de plusieurs impuretés [47]. L'objectif de ce travail est: (i) d'augmenter la valeur ajoutée des bauxites locales qui sont abondantes et largement disponibles au Burkina Faso en les utilisant comme matière première dans la préparation de nanoparticules d'alumine gamma (NPAγ), et par la suite d'étudier les propriétés physicochimiques des NPAγ fonctionnalisés par le CTAB (NPAγ -CTAB) ; (ii) étudier l'élimination du BPA des solutions aqueuses par adsorption sur NPAγ -CTAB, en mettant particulièrement l'accent sur les effets suivants : dosage de l'adsorbant, temps de contact (cinétique), concentration initiale (isothermes), effet du pH et effet de charge de tensioactif. Les nouveaux matériaux d'alumine γ fonctionnalisées (NPAγ -CTAB) ont également été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre (XRPD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

La bauxite naturelle locale, nommée BA, utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'alumine γ (NPAγ), a été collectée dans le village de Foulou situé dans la région du Centre-Nord du Burkina Faso. L'acide chlorhydrique (HCl, 37 % extra pur), l'éthanol (99,8 %, Fluka,) et l'ammoniaque (32 %, BDH) ont été utilisés pour préparer et modifier les matériaux des nanoparticules d'alumine γ. Le surfactant N-cétyl-N, N, N, bromure de triméthylammonium (CTAB) a été fourni Sigma-Aldrich (pureté ≥99%). Le nitrate d'argent ($AgNO_3$ ≥ 99,8 % de pureté) a été acheté auprès de Sigma-Aldrich pour tester les ions bromure.

L'acétonitrile de qualité analytique (CH_3CN ≥ 99 % de pureté), les filtres en PTFE hydrophile et l'hydroxyde de sodium (NaOH ≥ 99 % de pureté) ont été fournis par Sigma-Aldrich. L'eau Milli-Q utilisée pour toutes les expériences a été produite par le système de purification d'eau Milli-Q.

2.2 Méthodes

Le matériau adsorbant nano-alumine gamma (NPAγ) a été préparé à partir de la bauxite locale naturelle en utilisant le procédé sol-gel dans nos travaux antérieurs [5]. Le CTAB en tant que stabilisant joue un rôle important dans la vitesse d'adsorption, qui dépend des caractéristiques physicochimiques du système adsorbat, adsorbant et solution. Dans ce cas, le tensioactif CTAB a une charge positive et montre donc une affinité pour les espèces anioniques [5] en occurrence le BPA qui existe sous trois formes dont une moléculaire et deux anioniques. Compte tenu de la méthodologie utilisée, on s'attend à trouver du CTAB à la surface des nanoparticules d'alumine gamma rendant la surface hydrophobe, ce qui fournit des sites appropriés pour l'adsorption du BPA. Pour préparer les NPAγ modifiés par CTAB, une quantité de NPAγ et de CTAB a été mélangée. Le CTAB a d'abord été dissous dans un mélange

composé d'eau et d'éthanol (1 :1, v/v). A ce système d'émulsion biphasique sous agitation constante, la nano-alumine a été ajoutée. Le pH de cette suspension a été ajusté entre 9,0 et 10 par addition d'une solution d'ammoniaque (0,1 mol. L^{-1}). La solution mélangée a été agitée pendant 1 h puis chauffée à 60°C pendant 5 h. Les NPAγ -CTAB ont été séparés du milieu réactionnel sous centrifugation et lavés plusieurs fois à l'eau pure et séchés à l'étuve à 105°C. Ce produit (NPAγ -CTAB) a été utilisé comme adsorbant des espèces du BPA.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet de la teneur du surfactant (CTAB)

L'influence de divers pourcentages de CTAB, dans le système $\gamma Al_2O_3 - CTAB$, sur l'adsorption de 20 mg/L du BPA a été étudié. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale était obtenue lorsqu'un mélange contenant 35 % du CTAB a été utilisé (**Figure 1**). Ainsi, les adsorbants $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ utilisés dans la suite seront constitués de nanoparticules d'alumine avec une taille autour de 4,1 nm et de CTAB estimé à 35%.

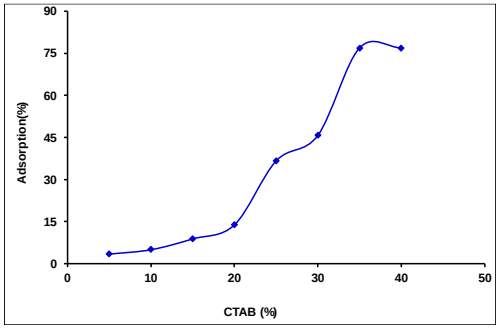


Figure 1 : Effet de la teneur du surfactant CTAB sur l'adsorption du BPA par γAl_2O_3-CTAB

3.2 Etudes en batch de l'adsorption du BPA sur les γAl_2O_3-CTAB

3.2.1 Effet du pH

Le pH de la suspension a une grande influence sur les conditions optimales pour le processus d'adsorption, et cela a été étudié à des valeurs de pH allant de 2 à 12. Les résultats de la **figure 2** montrent que les $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ ont une capacité d'adsorption plus élevée pour le BPA lorsque les valeurs de pH sont comprises entre 4 et 10 (1,39 à 1,41 mg/g), avec une légère diminution de la capacité d'adsorption (1,02 mg/g) à pH 10. Pour des valeurs de pH inférieures à quatre (4), l'élimination du BPA de la solution aqueuse était plus faible et cela signifie qu'en milieu acide l'élimination des molécules de BPA par les $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ est très influencée. A des valeurs de pH supérieures à 10, une diminution de la capacité de l'adsorbant a été observée. Comme rapporté par Pham et al. lorsque la valeur du pH est inférieure à quatre (pH < 4), les γAl_2O_3 sont dissoutes et cela modifie les caractéristiques telles que la texture, la diminution des sites acido-basiques et la réactivité des hydroxyles de surface de ces matériaux [10]. Ce qui entraîne la diminution de l'efficacité des $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ sur l'adsorption du BPA. De pH 4 à 9,6, le mécanisme d'adsorption peut s'expliquer par des interactions hydrophobes. Au-dessus de pH 9,6, le BPA devient une espèce anionique, et l'adsorption est régie par des interactions électrostatiques. Par conséquent, l'adsorption du BPA sur $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ à pH 10 est principalement due aux interactions électrostatiques entre le BPA, chargé négativement, et la micelle cationique positive de l'adsorbant. Les résultats sont similaires à ceux rapportés par Dovi et al. sur l'élimination du BPA à l'aide de noix de coques fonctionnalisées par le CTAB [11]. En effet, les auteurs rapportent que la surface de l'adsorbant modifiée est devenue à la fois chargée positivement et non polaire, ce qui l'a rendue plus appropriée pour l'adsorption du BPA neutre ainsi que du BPA anionique. Sur la base de ce résultat, le pH de fonctionnement pour les expériences suivantes a été fixé à une valeur de 10. A des valeurs de pH plus élevées (pH > 10), le milieu devient très riche en ions hydroxyles (OH^-). La surface de l'adsorbant étant chargée positivement, les ions OH^- neutraliseraient les charges positives du CTAB. En conséquence, il y a une diminution de l'interaction entre la surface positive de l'adsorbant et les ions du BPA [11].

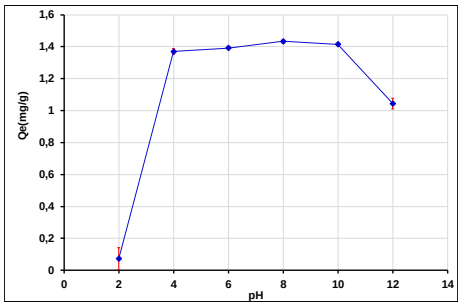


Figure 2 : Effet du pH sur l'adsorption du bisphénol A par NPAγ-CTAB

3.2.2 Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant est indiqué sur la **figure 3**. Nous avons noté que la quantité de BPA adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisée, pour atteindre un palier autour de 0,5g d'adsorbant. Cela signifie que l'augmentation de la dose d'adsorbant augmente le nombre de sites disponibles pour l'élimination du bisphénol-A [12]. Par conséquent, la dose d'adsorbant a été maintenue à 0,5 g dans toutes les expériences ultérieures.

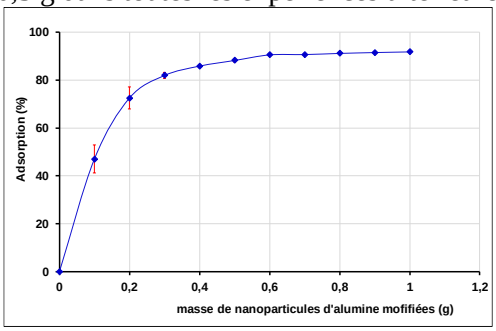


Figure 3 : Effet de dose sur l'adsorption du BPA par γANPs-CTAB

3.2.3 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption et la cinétique du BPA

3.2.3.1 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du BPA

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps d'agitation pour déterminer la quantité de BPA adsorbée à différents intervalles de temps (**Figure 4**). La quantité de BPA adsorbée pour chaque intervalle de temps a été calculée et les résultats obtenus ont permis la détermination du temps d'agitation minimal nécessaire pour atteindre l'équilibre et l'évaluation des modèles cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-second ordre. L'analyse de la **figure 4** montre que le taux d'adsorption du BPA par les $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ change rapidement pendant les 20 premières minutes (atteignant 89 % d'adsorption de BPA), puis diminue avec le temps jusqu'à ce qu'il atteigne la saturation après 1 h. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée au cours des premières minutes s'explique par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption.

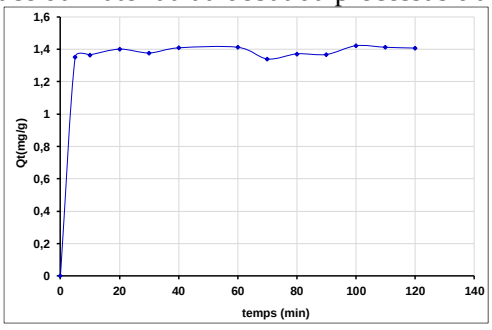


Figure 4 : Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du BPA

3.2.3.2 Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique de l'adsorption du BPA sur les $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ sont indiqués sur les **figures 5a** et **5b**. Les résultats cinétiques ont été évalués à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Les constantes cinétiques obtenues et les coefficients de détermination de la

cinétique de l'élimination du BPA, sont résumées dans le **tableau 1**. Les résultats indiquent que le modèle cinétique de pseudo-second ordre correspond mieux aux résultats expérimentaux que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. En effet, le coefficient de détermination est plus élevé pour le modèle cinétique de pseudo-second ordre ($R^2 > 0,99$) en comparaison avec celui du modèle cinétique de pseudo premier ordre ($R^2 < 0,85$) (**Tableau 1**). Le modèle cinétique pseudo-second ordre suggère que la chimisorption pourrait être considérée comme une étape limitante au cours du processus d'adsorption [13].

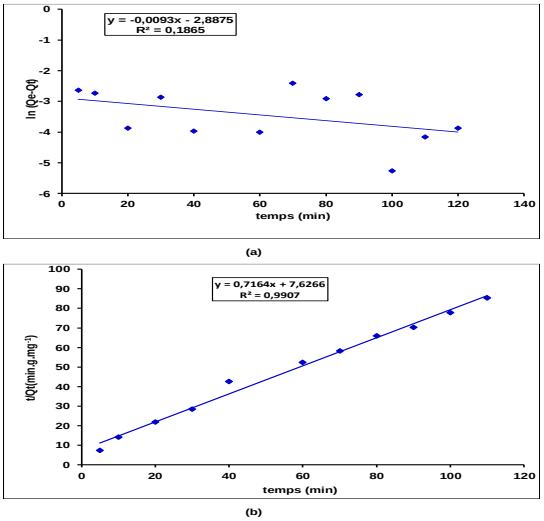


Figure 5 : (**a**) Modèle pseudo-premier ordre ; (**b**) modèle pseudo-second ordre

Tableau 1 : Constantes cinétiques d'élimination du BPA sur γANPs-CTAB

Adsorbant	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	$K_1\,(min^{-1})$	Qe_1(mg/g)	R^2	$K_2\,(min^{-1})$	Qe_2(g/mg.min)	R^2
(γ-Al_2O_3-CTAB)	0,0093	0 ,0557	0,1865	0,0673	1,3959	0,9907

3.2.4 Effet de la concentration initiale et les isothermes d'adsorption

La **figure 6** montre les quantités de BPA éliminé à différentes concentrations initiales et pendant 24 h comme temps d'agitation. Ces résultats indiquent que la capacité d'adsorption à l'équilibre du BPA sur les $\gamma Al_2O_3 -$ CTAB augmente avec la concentration initiale croissante, jusqu'à saturation des sites réactifs disponibles [14].

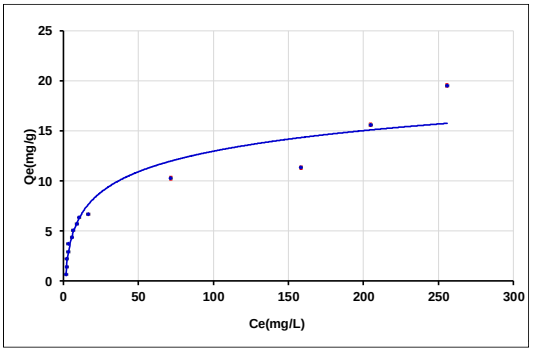


Figure 6 : **E**ffet de la concentration initiale sur l'adsorption du BPA par γANPs-CTAB.

Les **figures 7a** et **7b** présentent respectivement les modèles de Freundlich et de Langmuir.

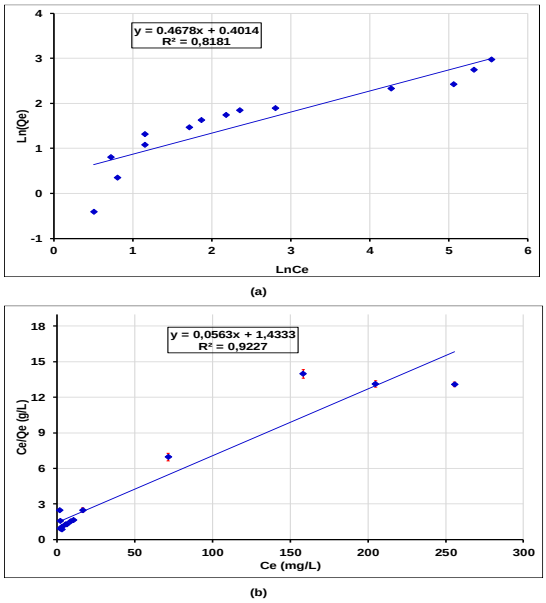


Figure 7 : (**a**) Isotherme de Freundlich ; (**b**) isotherme de Langmuir

Les paramètres isothermes de l'adsorption du BPA ont été évalués à température ambiante et sont résumés dans le **tableau 2**. Les valeurs obtenues pour le coefficient de détermination (R^2) indiquent que les données d'adsorption du BPA correspondent mieux à l'isotherme de Langmuir ($0,89 < R^2 < 0,99$) qu'à l'isotherme de Freundlich ($0,8 < R^2 < 0,95$) [15].

Tableau 2 : Paramètres isothermes d'adsorption du BPA sur γANPs-CTAB

Adsorbant	**Langmuir**			**Freundlich**		
	K_L (L/mg)	Q_m(mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
(γ-Al_2O_3-CTAB)	0,0403	17,4825	0,9201	1,5324	2,1786	0,8077

3.2.5 Effet de la température et paramètres thermodynamiques

L'effet de la température a été étudié et Les paramètres thermodynamiques (ΔG, ΔH, et ΔS) obtenus sont récapitulés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BPA par γAl_2O_3-CTAB

Matériau	Paramètres thermodynamiques					
	T(K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔHx (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
γAl_2O_3-CTAB	303	-8,78	-36,090	13,622	-90,132	0,996
	313	-7,878				
	323	-6,977				
	333	-6,076				

La valeur de la variation d'enthalpie (ΔH) est négative ; ce qui suggère que l'adsorption du BPA est un processus exothermique. La valeur de ΔHx comprise entre 2,1 et 20,9 kJ/mol indique que l'adsorption de BPA par les nano-alumines modifiées par le CTAB est régie par la physisorption.

Les valeurs négatives des variations de l'énergie libre (ΔG) suggèreraient que la réaction d'adsorption du BPA par γAl_2O_3-CTAB est un processus spontané et plus favorable à des basses températures [16,17]. Les valeurs de ΔG, $-6,076 \leq \Delta G \leq -8,78$ kJ/mol (**Tableau 3**) confirment les résultats de ΔH_X indiquant la physisorption [16,17] comme mécanisme prédominant impliqué dans le processus d'adsorption du BPA en solution aqueuse.

Les valeurs négatives de ΔS suggèrent une diminution de l'aspect aléatoire ou du désordre à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption du BPA par les γAl_2O_3-CTAB [16,17]. Des résultats ci-dessus, nous pourrions proposer que la physisorption (forces de van der Waals, liaison hydrogène, interactions π*-π) soit impliquée dans le processus d'adsorption du BPA par les γAl_2O_3-CTAB.

3.3 Caractérisation de γAl_2O_3-CTAB avant et après adsorption du BPA

Les **figures 8a** et **8b** montrent le mode ATR des spectres infrarouge de $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ avant et après adsorption du BPA, respectivement. L'apparition d'une importante bande de vibration d'étirement C-H comprise entre 3000 et 2800 cm^{-1} indique la présence de la chaîne alkyle de la molécule matrice de CTAB. Les γAl_2O_3 fonctionnalisés par le CTAB génèrent de nouvelles bandes significatives observées vers 2800 et 2900 cm^{-1} grâce à la bande de vibration d'étirement symétrique et asymétrique du groupe CH_2. Ce résultat indique que le CTAB est déposé à la surface des γAl_2O_3 et induit une augmentation du nombre de sites actifs. Quand on compare les spectres FTIR des $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ avant et après adsorption du BPA (**Figures 8a** et **8b**respectivement), on observe que les intensités du mode d'étirement -OH observé à 3651cm^{-1}, diminuent de 3643 et 3480 cm^{-1} après adsorption de BPA. Les intensités des bandes attribuées à la vibration d'étirement du CH_2 observée à 2925 et 2857 cm^{-1} diminuent après adsorption de BPA sur $\gamma Al_2O_3 - CTAB$, indiquant que ces groupes participent au processus d'adsorption. Une nouvelle bande apparaissant à 2965 cm^{-1} est attribuée aux groupes méthyle des molécules de BPA.

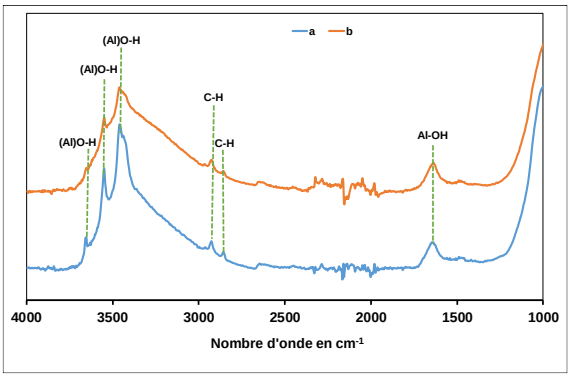


Figure 8 : Spectres FTIR de (**a**) γAl_2O_3 modifiée (γAl_2O_3-CTAB) et (**b**) γAl_2O_3-CTAB après adsorption du BPA

L'image des $\gamma Al_2O_3 - CTAB$ avant l'adsorption du BPA (**Figure 9a**) indique une faible agglomération de particules avec une structure spongieuse. La **figure 9b** montre une forte agglomération après adsorption du BPA.

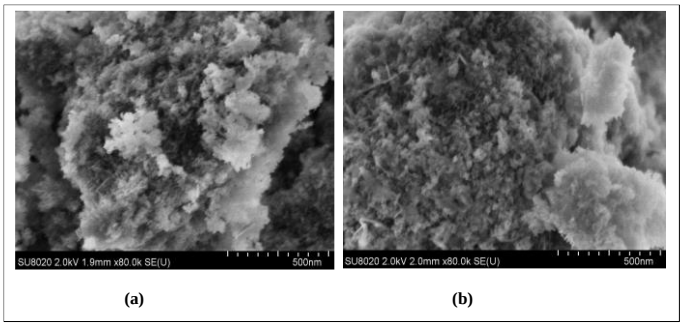


Figure 9 : Images MEB de (**a**) γAl_2O_3-CTAB ; (**b**) γAl_2O_3-CTAB après adsorption du BPA

Des diffractogrammes de rayons X (**Figure 10a**), on note la présence des pics caractéristiques du CTAB [18]. De plus, les intensités des pics observés à 18,8 ; 20,29 et 40,59◦ diminuent légèrement après l'adsorption du BPA (**Figure 10b**).

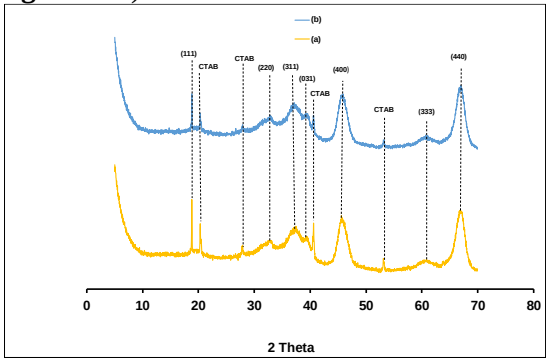


Figure 10 : Diffraction des rayons X de (**a**) γAl_2O_3-CTAB et (**b**) γAl_2O_3-CTAB après adsorption du BPA

4 Conclusion

Ce travail a montré que la modification de l'alumine synthétisée à l'aide d'au moins 35% de CTAB conduit à une meilleure performance d'adsorption du BPA avec un taux d'adsorption élevé. Des modèles cinétiques et isothermes ont été testés. Nous avons montré que les données cinétiques sont mieux décrites par le modèle pseudo-second ordre, et le modèle d'isotherme est décrit par l'isotherme de Langmuir. Dans ce cas, le processus d'adsorption peut être lié à une interaction hydrophobe à des valeurs de pH allant de 4 à 9,6, et une interaction électrostatique à une valeur de pH de 10. A des valeurs de pH supérieures à 10, la surface adsorbante étant neutralisée par des ions hydroxyles, l'interaction entre la surface adsorbante et les ions BPA s'affaiblit et cela conduit à la diminution de l'adsorption. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption du BPA était une réaction spontanée, exothermique et gouvernée par la physisorption (forces de van der Waals, liaison hydrogène, interactions hydrophobes, interactions π^*-π).

Références bibliographiques

[1] Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Batt A.L., Benson R., Boone J.S., Conerly O., Donohue M.J., King D.N., Kostich M.S., et al. Nation wide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States, Sci. Total. Environ. 581-582 (2017) 909–922.

[2] Richardson S.D., Ternes T.A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. Anal. Chem. 90 (2017) 398–428.

[3] Smarr M., Kannan K., Louis G.B. Endocrine disrupting chemicals and endometriosis. Fertil. Steril. 106 (2016) 959–966.

[4] Adoamnei E., Mendiola J., Vela-Soria F., Fernandez M.F., Olea N., Jørgensen N., Swan S., Torres-Cantero A. Urinary bisphenol A concentrations are associated with reproductive parameters in young men. Environ. Res. 161 (2018) 122–128.

[5] **Kam O.R., Garikoé I., Bakouan C., Guel B.** Low-cost synthesis of Alumina nanoparticles and their usage for bisphenol-A removal from aqueous solutions. **Processes 9, 10(2021)1-22.**

[6] Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. Sep. Purif. Technol. 44 (2005) 139–144.

[7] Banerjee S., Dubey S., Gautam R.K., Chattopadhyaya, M.C., Sharma Y.C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. Arabian J. Chem. 12 (2019) 5339–5354.

[8] Dong Y., Wu D., Chen X., Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. J. Colloid Interface Sci. 348 (2010) 585–590.

[9] Rovani S., Santos J.J., Guilhen S.N., Corio P., Fungaro D.A. Fast, efficient and clean adsorption of bisphenol-A using renewable mesoporous silica nanoparticles from sugarcane waste ash. RSC Adv. 10 (2020) 27706–27712.

[10] Pham T.D., Kobayashi M., Adachi Y. Interfacial characterization of α-alumina with small surface area by streaming potential and chromatography. Colloids Surf. A. 436 (2013) 148–157.

[11] Dovi E., Kani A.N., Aryee A.A., Jie M., Li J., Li Z., Li Q., Han R. Decontamination of bisphenol A and Congo red dye from solution by using CTAB functionalised walnut shell. Environ. Sci. Pollut. Res. 28 (2021) 28732–28749.

[12] Makhlouf M., Hamacha R., Villières F., Bengueddach A. Kinetics and thermodynamics adsorption of phenolic compounds on organic-inorganic hybrid mesoporous material. Int. J. Innov. Appl. Stud. 3 (2013) 1116–1124.

[13] Rathnayake S.I., Xi Y., Frost R.L., Ayoko G.A. Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. J. Colloid Interface Sci. 470 (2016) 183–195.

[14] Liu C., Wu P., Zhu Y., Tran L. Simultaneous adsorption of Cd^{2+} and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite. Chemosphere 144 (2016) 1026–1032.

[15] Liu S., Wu P., Chen M., Yu L., Kang C., Zhu N., Dang Z. Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A. Environ. Pollut. 228 (2017) 277–286.

[16] Tian G., Wang W., Kang Y., Wang A. Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet. J. Environ. Sci. 41 (2016)
33–43.

[17] El-Eswed, R. I. Y.; Al-Muhtaseb, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. Chem. Eng. J. 171 (2011,) , 1143–1149.

[18] Ding S-J., Nan F., Liu X-L., Hao Z-H., Zhou L., Zeng J., Xu H-X., Zhang W., Wang Q-Q. Plasmon-Modulated Excitation Dependent Fluorescence from Activated CTAB Molecules Strongly Coupled to Gold Nanoparticles. Scientific Report 7, 1(2017) 1-9.

Production et caractérisation du charbon actif à partir des épluchures d'ananas

AKPOLOU Sodoadika[i], KORIKO Moursalou[ii], TCHAKALA Ibrahim[iii]

[1] Université de Lomé (Togo), Faculté Des Sciences, Département de Chimie, laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD) 05B.P. :796 Lomé-TOGO
[1] Université de Lomé (Togo), Faculté Des Sciences, Département de Chimie, laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD) 05B.P. :796 Lomé-TOGO
[1] Université de Lomé (Togo), Faculté Des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire d'Hydrologie Appliquée & Environnement (LHAE), 01B.P. :1515 Lomé 01-TOGO

Résumé :
L'objectif de cette étude est de transformer les épluchures d'ananas en charbon actif pour l'élimination des polluants des eaux, puis d'effectuer sa caractérisation. La méthode d'activation adoptée est chimique, à l'acide phosphorique H_3PO_4 à 50% avec un ratio d'imprégnation de 1,7 grammes d'acide par gramme de la biomasse pendant 10 heures à la température ambiante. Le rendement massique de carbonisation du charbon actif est 85,5%. Le pH au point de charge nulle (méthode de LOPEZ Ramon) du charbon actif élaboré est 3,6; les fonctions de surface (méthode de Boehm) sont plus acides (5,9 méq.g^{-1}) que basiques (1,3 méq.g^{-1}) ; ses indices du bleu de méthylène et de diiode sont respectivement 349,62 mg.g^{-1} et 317,5 mg.g^{-1}. L'élimination de bleu de méthylène sur le charbon actif a révélé un abattement à 99,5% après une durée de 90 minutes de contact. Le charbon actif, préparé à base des épluchures d'ananas, peut être appliqué dans l'élimination des polluants des eaux.
Mots clés : Charbon ; actif; adsorption ; ananas

Abstract:
The aim of this study is to transform pineapple peelings into activated carbon for the removal of pollutants from water, and then to carry out its characterization. The activation method adopted is chemical, using 50% H_3PO_4 phosphoric acid with an impregnation ratio of 1.7 grams of acid per gram of biomass for 10 hours at room temperature. The carbonization mass yield of activated carbon is 85.5%. The pH at zero charge point (LOPEZ Ramon method) of the activated carbon produced is 3.6; the surface functions (Boehm method) are more acidic (5.9 meq.g^{-1}) than basic (1.3 meq.g^{-1}); its methylene blue and diiodine indices are 349.62 mg.g^{-1} and 317.5 mg.g^{-1} respectively. Elimination of methylene blue on activated carbon revealed 99.5% abatement after 90 minutes contact time. Activated carbon, prepared from pineapple peelings, can be used to remove pollutants from water.
Key words: activated carbon; adsorption; pineapple

1-Introduction

La croissance démographique mondiale entraine inévitablement la production des objets abandonnés que sont les déchets. Ces derniers sont sources de la contamination de l'environnement notamment les eaux. En plus, les activités effectuées dans les secteurs d'industries agricoles[1], pharmaceutiques, et dans les ménages, engendrent des déchets qui polluent l'environnement et l'eau [2]. La population est confrontée au problème d'accès à l'eau potable en quantité suffisante.

Diverses technologies sont utilisées pour le traitement des eaux, parmi lesquelles on note les méthodes biologiques, chimiques et physiques comme l'oxydation par ajout d'agents chimiques, l'ozonation, la coagulation/floculation, la filtration membranaire, l'adsorption. L'adsorption paraît la méthode simple, moins onéreuse et efficace pour l'élimination des colorants des eaux. C'est une méthode physique qui consiste à fixer les molécules des polluants sur la surface d'un solide poreux appelé adsorbant [3]; les principaux adsorbants utilisés sont les alumines, les zéolites, les argiles, les gels de silice, les charbons actifs. Parmi ces adsorbants, les charbons actifs sont plus accessibles, moins chers pour les pays en voie de développement. C'est dans ce contexte que le présent programme de recherche a pris corps en vue de contribuer à répondre au besoin de la population en eau potable.

Par ailleurs, hormis le traitement d'eau, la production des charbons actifs à partir des épluchures d'ananas et leurs utilisations auront un triple avantage : la réduction de la quantité des déchets organiques qui polluent l'environnement, la valorisation des déchets agroalimentaires en charbons actifs, la réduction du coût lié à l'acquisition des charbons minéraux industriels dans le processus de traitement d'eau [4]. C'est la raison qui motive le choix de notre étude intitulée « Production et caractérisation du charbon actif à partir des épluchures d'ananas ».

D'autres chercheurs ont déjà élaboré des charbons actifs pour éliminer des polluants organiques, et des métaux lourds des eaux [5], [6]. Il nous parait donc important de transformer les épluchures d'ananas en charbons actifs pour éliminer les polluants des eaux.
L'objectif général de ce travail est de valoriser les épluchures d'ananas en charbons actifs pour le traitement des eaux. Plus spécifiquement, il s'agit de produire le charbon actif, effectuer sa caractérisation et l'appliquer pour l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau.
Pour ce faire, les épluchures d'ananas ont été transformées en charbon actif par l'activation chimique à l'acide phosphorique, sous l'effet de la pyrolyse dans un four. Le solide poreux obtenu après lavage, filtration et séchage, sera utilisé pour éliminer le colorant, bleu de méthylène dans l'eau en adoptant la méthode Bach.

2-Matériel et méthodes

2.1-Matériel

Le four est de marque SNOL 15/1200 et fonctionne à une température comprise entre 20° à 1000° C.
L'étuve utilisée pour le séchage est de marque Interlab Instruments de type DP1-I. Elle peut fonctionner jusqu'à une température maximale de 220°C.
Le pH-mètre utilisé pour mesurer le pH des solutions est de marque WTW 330i/SET.
Le système d'agitation magnétique multiposte est de marque THERMO SCIENTIFIC MILTIPOINT 6.
Le Spectrophotomètre utilisé pour les analyses spectrophotométriques lors notre étude est de marque 6705 UV/Vis Spectrophotometer JENWAY. Il effectue des lectures dans l'Ultraviolet et dans le visible.
Les matières premières sont les épluchures d'ananas.

Le Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène ou le Chlorure de méthylthioninium de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$ de masse molaire 319,852 ± 0.022 $g.mol^{-1}$ est un colorant cationique ; c'est une molécule organique appartenant à la famille des xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de tailles moyennes. L'adsorption du Chlorure de méthylthioninium est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. Sa structure est représentée par la figure 1.

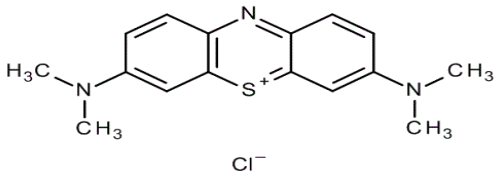


Figure1 : Structure de bleu de méthylène

2.2-Méthodes

2.2.1-Caractérisation de la matière première

Les épluchures d'ananas, matières premières, ont été collectées auprès des revendeuses de fruits d'ananas à Lomé (TOGO). La figure 2 montre ces épluchures obtenues après le pelage, le découpage et le séchage au soleil.



Figure2 : Épluchures d'ananas

Après la collecte, le découpage et le séchage au soleil pendant plusieurs jours, les épluchures sont écrasées au moulin. Ensuite, on passe au tamisage pour n'obtenir que des grains de diamètre inférieurs à 1 mm. Les analyses de la biomasse ont conduit à déterminer le taux d'humidité (AFNOR XP CEN/TS 14774-3), de cendres (AFNOR XP CEN/TS 14775) et matières volatiles (XP CEN/TS 151A8).

Taux d'humidité et taux de matières volatiles :
On introduit 3 g de la biomasse dans un creuset séché au préalable à 105°C pendant 3 heures ; on pèse la masse de l'ensemble, notée P_1. Ensuite, on porte le creuset dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Après refroidissement, on pèse de nouveau le creuset contenant la biomasse, soit P_2. Puis le creuset est placé au four à 650°C pendant 3 heures. Après refroidissement, on pèse le creuset avec son contenu, soit P_3. Le taux humidité et le taux de matières volatiles sont déterminés par les équations 1 et 2 suivantes.

$$(\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - P} \times 100$$ **Taux d'humidité** **Équation 1**

$$(\%) = \frac{P_2 - P_3}{P_1 - P} \times 100$$ **Taux de matières volatiles** **Équation 2**

P : masse du creuset à vide (après four 650 °C) ; P_1 : masse du creuset + la biomasse ; P_2 : masse du creuset + la biomasse après l'étuve à 105°C ; P_3 : masse après le four à 650°C.

2.2.2-Préparation du charbon actif
2.2.2.1-Prétraitement et imprégnation de la matière première
Prétraitement : il a consisté à découper la biomasse en petits morceaux avec le couteau, puis à réduire en granulés les morceaux obtenus au moulin. Enfin, les granulés sont séchés et conservés dans un flacon clos pour l'imprégnation.
Imprégnation : la biomasse préalablement traitée est imprégnée dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 50% (pourcentage en volume de l'acide pur en solution diluée) pour un ratio d'imprégnation égal à 1,7 gramme d'acide par gramme de biomasse. L'imprégnation est réalisée à la température ambiante pendant 10 heures, puis l'ensemble est placé à l'étuve (Interlab Instruments de type DP1-I) à 105°C pendant 24 heures. Les échantillons de biomasse imprégnés sont conservés hermétiquement dans une bouteille en plastique jusqu'aux essais de carbonisation.

2.2.2.2-Carbonisation
La carbonisation est faite dans un four (SNOL 15/1200) préalablement chauffé pendant 2 heures avant le début de l'expérience pour atteindre une température d'équilibre. La carbonisation est faite à 400 °C pendant une durée de 2 heures. Le charbon actif obtenu est refroidi jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur avant de passer au lavage.
2.2.2.3-Lavage du charbon actif
Afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, le charbon actif obtenu est lavé dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1M puis rincé abondamment à l'eau distillée jusqu'à un pH constant (pH égal à 6,02). Le charbon lavé et rincé est séché à l'étuve à 105°C pendant au moins 24 heures. Le charbon actif séché est conservé dans un flacon hermétiquement fermé jusqu'aux essais de caractérisation.
2.2.2.4-Caractérisation du charbon actif
2.2.2.4.1-Indice d'iode :
Le protocole utilisé a été celui du Centre d'Étude de Déchet, qui est une adaptation de la méthode du Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) et de la norme AWWA B 600.
Dans un bécher de 100 ml, on introduit 0,2 g du charbon actif (CA) préalablement séché à l'étuve pendant 24 h à 105 ºC. Ensuite, on ajoute 20 mL de la solution d'iode à 0,02 N. Le mélange est agité pendant 4 à 5 minutes puis filtré. Par la suite, on procède au dosage de 10 mL du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N. L'amidon a été utilisé comme indicateur coloré.
Ainsi, à l'équivalence (décoloration), on note le volume de la solution de thiosulfate versé Vthio. Le bilan de la réaction est donné par l'équation 3

$$2NaS_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$ **Équation 3**

[2], [7].
L'indice d'iode est donné par l'équation 4

$$Q_{I_2} = \frac{\left(C_o - \frac{C_{thio} V_{thio}}{2V_{I_2}}\right) M_{I_2} V_{ads}}{m_{CA}}$$ **Équation 4**

Avec Q_{I_2} : capacité d'adsorption d'I_2 ou indice d'I_2 ; C_o : concentration initiale de la solution d'I_2 (en $mol.L^{-1}$) ; C_{thio} : la concentration de $Na_2S_2O_3$ (en $mol.L^{-1}$) ; V_{thio} : volume de $Na_2S_2O_3$ à l'équivalence (en mL) ; V_{I_2} : le volume d'iode dosé (en mL) ; M_{I_2} : la masse molaire de l'I_2 (en g/mol) ; V_{ads} : le volume d'adsorption (en mL) ; m_{CA}: la masse du charbon actif utilisée (en g).

2.2.2.4.2-Indice du bleu de méthylène.

La méthode du Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) est adoptée pour déterminer l'indice du bleu de méthylène. Le protocole expérimental adopté est décrit comme suit : Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit $m_{CA} = 0{,}2$ g de charbon actif et 100 mL de solution de bleu de méthylène de concentration initiale C_i=100mg/L soit $3{,}12989.10^{-4}$ M. Le mélange est mis sous agitation à 2500 tours/min pendant 20 minutes, puis filtré sur le papier filtre Whatman N°2. La concentration résiduelle en bleu de méthylène a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (6705 UV/Vis Spectrophotometer JENWAY) à une longueur d'onde λ= 620 nm.

L'indice du bleu de méthylène a été donné par l'équation 5 [2] [8] :

$$\mathbf{Q_{BM}}=\frac{(Ci-Cr)V}{m_{CA}} \qquad \textbf{Équation 5}$$

Avec C_i : la concentration initiale du bleu de méthylène (BM) ; C_r : la concentration résiduelle du bleu de méthylène (BM) ; m_{CA} : la masse du charbon actif ; V : le volume de la solution du bleu de méthylène ; Q_{BM} : capacité d'adsorption du charbon actif CA (en mg/g)

2.2.2.4.3-Rendement de préparation du charbon actif et taux d'activation

Le rendement de préparation du charbon actif

Le rendement de préparation du CA exprime le rapport de la masse du charbon obtenu pour une masse de la biomasse utilisée. Il est donné par l'équation 6

$$\textbf{Rendement du CA(\%)}=\frac{Masse\ du\ CA\ obtenu}{Masse\ sèche\ de\ la\ biomasse}\times 100 \quad \textbf{Équation 6}$$

Le taux d'activation du charbon actif (Burn-Off) est donné par l'équation 7. [9]

$$\textbf{Burn-Off (\%)}=\frac{Masse\ sèche\ la\ biomasse-masse\ du\ CA\ obtenu}{Masse\ sèche\ e\ la\ biomasse}\times 100 \quad \textbf{Équation 7}$$

Le degré d'activation (Burn-off) ou le taux d'activation est un paramètre qui caractérise la porosité d'un charbon actif. En effet, pour un degré d'activation supérieur à 50 %, on a une macroporosité ; en revanche, on a un développement des pores de faibles diamètres pour des valeurs inférieures à 50 %.

2.2.2.4.4-Le pH au point de charge nulle.

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) du charbon actif est déterminé en utilisant la méthode de Lopez-Ramon. [10]

2.2.2.4.5-Fonctions de surface

Pour mesurer les fonctions de surface du charbon actif, la méthode de Boehm a été utilisée.

Cette méthode classique permet de déterminer à la fois la nature et la quantité des groupements de surface, acides et basiques, présents à la surface des charbons actifs. Cette méthode consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de la surface des charbons, par des solutions basiques et acides respectivement. La quantité de groupements présents à la surface est déterminée par la différence entre les quantités d'acides ou de bases dosés en solution, avant et après immersion du charbon actif. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant différentes bases de forces différentes. Ainsi, la soude permet de doser tous les groupements acides excepté les groupements carbonyles ; le carbonate de sodium neutralise les groupements carboxyles et lactones ; l'hydrogénocarbonate de sodium neutralise les carboxyles uniquement. Le méthanolate de sodium permet de doser les groupements carbonyles. L'acide chlorhydrique neutralise quant à lui tous les groupements basiques. Le protocole expérimental se présente comme ci-après :

Des solutions à 0,1 M de NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CH_3ONa et HCl (Fulka) sont préparées en utilisant de l'eau distillée.

1g de charbon actif sec est mis en contact avec 100 mL de chacune de ces solutions. Chaque solution est agitée pendant 24 heures, afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du charbon actif a réagi. À la fin de cette période, les solutions sont filtrées (papier filtre double ring). On dose par pH-métrie (pH-mètre WTW 330i/SET) 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. [10]

À l'équivalence de dosage, on a :

$$\mathbf{Ce.\ Ve=C.V} \qquad \textbf{Équation 8}$$

$$\mathbf{C}=\frac{\mathbf{Ce.Ve}}{\mathbf{V}}$$

$$\boldsymbol{n}=(\boldsymbol{Ci}-\boldsymbol{C})\cdot\boldsymbol{Vi} \qquad \textbf{Équation 9}$$

n : quantité de matière de groupements par gramme de charbon actif ; Ve: volume d'acide chlorhydrique ou de soude versé à l'équivalence ; Ce : concentration de la solution d'acide chlorhydrique ou de soude ;

V : volume de la solution à doser ; **C**: concentration de la solution à doser ; **Vi** : volume de la solution de départ ; **Ci**: concentration de la solution de départ.

NB: Pour appliquer la méthode du dosage de Boehm à nos charbons activés chimiquement par l'acide phosphorique, il a été nécessaire de rincer abondamment avec de l'eau distillée le charbon avant le dosage.

2.2.3-Test d'adsorption du bleu de méthylène, influence de masse du charbon actif

2.2.3.1-Test d'adsorption du bleu de méthylène

Dans un bécher de 500 mL contenant 200 mL de la solution de bleu de méthylène à 100 mg/L, on ajoute 0,02 g de charbon actif. Ensuite, on met l'ensemble sous l'agitation magnétique à 300 tours.min^{-1}. À des intervalles de temps précis, on effectue des prélèvements suivis d'une filtration sur un papier Wattman N° 2. Enfin, on effectue la lecture de l'absorbance des solutions filtrées au spectrophotomètre à la longueur d'onde λ= 620 nm.

2.2.3.2-Influence de masse du charbon actif sur l'adsorption

Cette expérience vise à étudier les effets de la masse du charbon actif sur l'adsorption. Pour ce faire, on introduit dans cinq béchers distincts de 250 mL, des masses variables du charbon actif. Ensuite, on verse dans chaque bécher 100 mL de bleu de méthylène de concentration 100 g.mL^{-1}. L'ensemble est mis sous agitation, sur l'agitateur magnétique multiposte, de marque THERMO SCIENTIFIC MILTIPOINT 6, à 300 tours.min^{-1}. Après une durée de 90 minutes, on arrête l'agitation puis on passe à la filtration du mélange de chaque bécher à travers le papier filtre Wattman N° 2. Enfin, on effectue la lecture des concentrations résiduelles au spectrophotomètre à λ= 620 nm.

3-Résultats et discussion

3.1-Le rendement massique et le taux d'activation du charbon actif

Le charbon actif des épluchures d'ananas, obtenu par activation chimique est représenté par la figure 3.



Figure3 : Charbon actif

En moyenne, le rendement massique vaut 85,5 % ; le taux d'activation (Burn-Off) correspondant est 14,5%.

La valeur du taux d'activation est inférieure à 50%. Alors le charbon a développé des micropores. Cette valeur relativement faible s'explique par une perte de masse lors de la carbonisation de la biomasse et du pouvoir oxydant de l'acide phosphorique à température élevée. En effet, la biomasse subit des réactions de décompositions thermiques au cours de la carbonisation entraînant du coup, la perte de CO_2, CH_4, H_2 créant ainsi des espaces vides dans le charbon [10]

3.2-Le taux de cendre

En moyenne, le taux de cendre présente dans le charbon actif des épluchures d'ananas est C(%)= 5,33. Par conséquent, la composition en matière carbonée est donc égale à 94,67 %, valeur qui prouve que les matériaux précurseurs sont parfaitement éligibles pour élaborer des charbons actifs. Par ailleurs, une condition pour qu'un charbon actif soit un bon adsorbant est qu'il ne possède pas un taux de cendre élevé [9].

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend de la teneur en cendre des matériaux précurseurs. En effet, l'efficacité d'un charbon sur l'adsorption d'une substance diminue lorsque sa teneur en cendre augmente. La cendre est la composante inorganique, inerte et inutilisable du charbon actif, constituée des sels de calcium et d'oxydes métalliques.

3.3-Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH au point de charge nulle (ou pH à zéro charge) du charbon actif élaboré est le pH de la solution aqueuse pour lequel le charbon actif existe sous un potentiel électrique nul [10]. La valeur du pH au point de charge nulle, déduite de la figure 4, est pH_{PCN} = 3,6.

La surface du charbon actif obtenu a un caractère acide, puisque la valeur du pH_{PCN} = 3,6<7. Les résultats similaires ont été publiés par d'autres chercheurs. En effet, Altenor et ses collaborateurs en 2008, ont

obtenu une valeur de pH_{PCN} = 3,7 pour le charbon actif préparé à partir des racines de vétiver imprégnées d'acide phosphorique 85% à 600°C [11] ; quant à Balogoun et ses collaborateurs en 2015, cette valeur devient pH_{PCN}=3,16 pour le charbon actif de la coque de noix de coco imprégnée d'acide phosphorique 50% élaboré à 500°C [12].

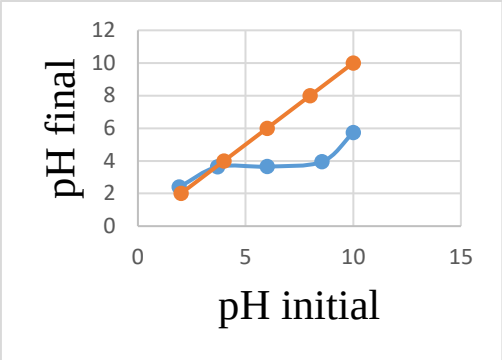


Figure4 : pH au point de charge nulle

3.4-Les fonctions chimiques de surface

L'étude de la surface du charbon actif vise à déterminer la charge de sa surface et estimer son comportement vis-à-vis des molécules des polluants. En effet, les résultats de mesure groupés dans le tableau 1, ont révélé des fonctions acides et basiques. On note que 81,94% de la surface du charbon actif est acide tandis que 18,06% seulement est de basique.

Tableau 1 : Fonctions de surface

Fonctions de surface	Fonctions acides					Fonctions basiques
	Carboxylique	Carbonyle	Lactone	Phénol	Globalité	Globalité
méq.g^{-1}	1	2,4	2	0,5	5,9	1,3

Avant la carbonisation, une quantité des épluchures d'ananas a été dissoute dans l'eau distillée. Quelques temps après le mélange, le filtrat donne un pH très acide. La biomasse renferme alors des fonctions chimiques responsables de cette propriété acide. Ce qui est en accord avec les résultats du tableau 1, selon lesquels la surface du charbon actif élaboré contient des groupements fonctionnels quasiment acides (groupements carboxyliques, carbonyles, lactones).

3.5-Indice d'iode

La recherche de la capacité du charbon actif à fixer les molécules de petites tailles a guidé les activités à déterminer son indice d'iode. La capacité d'adsorption des molécules de diiode par le charbon actif des épluchures d'ananas donne, par application de l'équation 4, **317,5 mg.g^{-1}**. Cette valeur est deux fois inférieure à 787 mg.g^{-1}, indice d'iode du CA de la coque de noix de coco préparé à 500°C avec un ratio d'imprégnation de H_3PO_4 50% Xp = 1,5 par Balogoun et ses collaborateurs [12].

3.6-Indice du bleu de méthylène

Afin d'évaluer la méso et la macroporosité du charbon actif, il a donc été nécessaire de trouver l'indice du bleu de méthylène du charbon actif élaboré à 400°C. En effet, l'indice du bleu de méthylène du charbon actif des épluchures d'ananas, obtenu par application de l'équation 5, vaut : **349,62 mg.g^{-1}**. Ce résultat est pratiquement deux fois plus faible par rapport à celui de charbon actif de noix de *Balanites egypriaca* préparé par activation chimique H_3PO_4 et H_2SO_4, par Mamane et ses collaborateurs en 2018 [8]. Le charbon actif possède donc des méso- et macrospores. De ce fait, il possède la capacité de d'élimination des polluants de grandes et moyennes tailles.

3.7-Le test d'adsorption du bleu de méthylène.

L'étude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de concentration initiale Co=100 mg.L^{-1}, a été effectuée sur le charbon actif. Les résultats des différentes absorbances lues au spectrophotomètre

à λ= 620 nm, sont présentés dans le tableau 2. La figure 5 donne l'évolution de l'adsorption du bleu de méthylène dans l'eau en fonction du temps.

Par ailleurs, la courbe représentative de la concentration résiduelle C ($mg.L^{-1}$) en fonction du temps montre trois phases d'adsorption de bleu de méthylène. Il y a une élimination très rapide entre 0 et 5 minutes jusqu' à 60% de la concentration initiale ; elle devient lente entre 5 à 140 minutes au-delà desquelles l'adsorption des molécules du bleu de méthylène est presque totale. Le temps d'équilibre d'élimination du colorant est donc t_e=140 minutes avec la concentration à l'équilibre : Ce=0,465 $mg.L^{-1}$.

Tableau2 : Résultats expérimentaux des absorbances du BM à λ=620 nm

t (min)	0	2	5	15	20	30	40	50	60	70	80
Abs	100	3,825	10	2	2,30	2,625	0,725	0,725	0,420	0,470	0,732
t (min)	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190
Abs	0,617	0,234	0,113	0,100	0,061	0,054	0,040	0,030	0,050	0,030	0,030
t (min)	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
Abs	0,031	0,030	0,032	0,020	0,023	0,006	0,030	0,032	0,025		

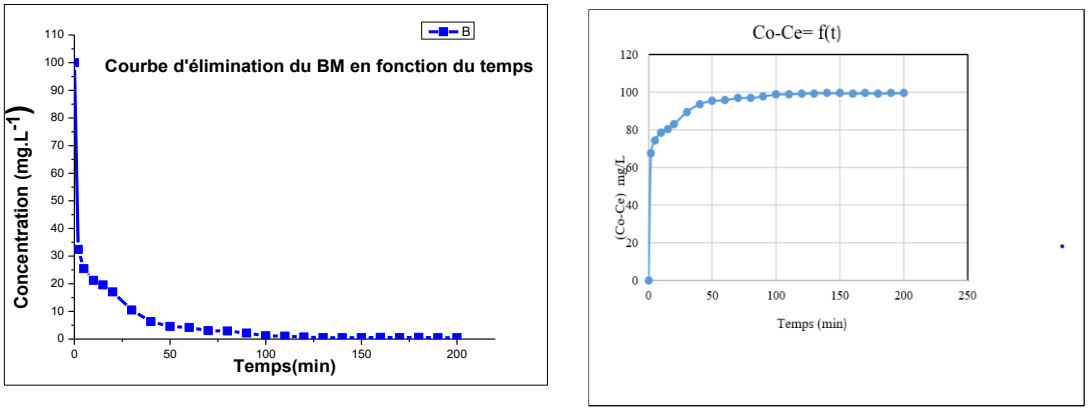


Figure 5 : Courbe d'élimination du bleu de méthylène

3.8. Influence de masse du charbon actif sur l'adsorption du bleu de méthylène.

La quantité du charbon actif utilisée influence considérablement l'élimination du polluant. En effet, la quantité de bleu de méthylène fixée sur le charbon actif, après 90 minutes de contact, augmente avec la masse de l'adsorbant. Les résultats d'influence de masse sont dans le tableau 5. Avec ces résultats, on obtient la figure 6.

Tableau3 : Influence de masse sur l'élimination du BM

Masse (g)	Co-Cm ($mg.L^{-1}$)
0,1	32,4469697
0,2	61,0664983
0,3	81,2685185
0,4	91,3695286
0,5	99,6481481

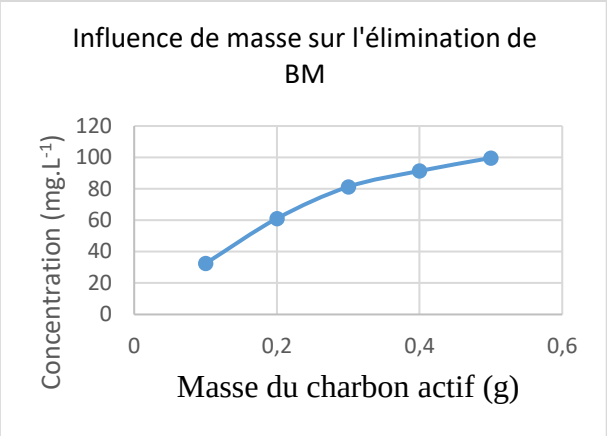


Figure 6: Influence de masse du charbon actif sur l'élimination du bleu de méthylène

4-Conclusion

Dans le cadre de valorisation des déchets agro-alimentaires, il est préférable à l'humanité d'orienter les études dans la transformation des matières naturelles, en produits finis de grande utilité. C'est dans ce sens que nous avons utilisé les épluchures d'ananas pour produire le charbon actif par activation chimique avec l'acide phosphorique H_3PO_4 50%, à partir de la pyrolyse 400°C. Après la caractérisation, le charbon actif a été employé pour réaliser les tests d'élimination du bleu de méthylène, un colorant cationique. Les résultats de ces travaux, au laboratoire, révèlent les caractéristiques du charbon actif suivantes :

Un bon taux d'activation qui vaut 14,5%. L'indice d'iode $mg.g^{-1}$ de 317,5 $mg.g^{-1}$ de charbon actif montrant la présence des micropores. L'indice de bleu méthylène 349,62 $mg.g^{-1}$, ce qui prouve que le charbon a développé des pores de tailles moyennes, des mésopores. Les fonctions de surface sont plus acides (5,9 $méq.g^{-1}$) que basiques (1,3$méq.g^{-1}$). Le pH au point de charge nulle de valeur, pH_{PCN} = 3,6 est en accord avec les résultats des fonctions de surface du charbon. Le test d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif, en milieu aqueux et à température ambiante donne un taux de rabattement de 99,5% après un temps optimum de contact de 140 minutes.

En somme, nous déduisons que le charbon actif élaboré a des caractéristiques acceptables pour éliminer des polluants des eaux, à moindre coût, avec un résultat aussi efficace que les charbons importés. Alors, les objectifs visés par la présente étude sont positivement atteints.

5-Références bibliographiques :

[1] M. B. Djellouli, M. M. Boutahala, et M. S. Nacef, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. », p. 103, 2014.

[2] S. D. B. Maazou, H. I. Hima, et M. M. M. Alma, « Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca », p. 16, 2017.

[3] M. M. Gueye, « Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en énergie et procédés industriels », Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, Burkina-Faso, p.61, 2009.

[4] O. S. Mamane, A. Zanguina, I. Daou, et I. Natatou, « Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana », p. 10, 2016.

[5] H. Guedidi, « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques », p. 231, févr. 2015.

[6] R. Lambrecht, « Adsorption of the dye reactive blue 5g in retorted shale », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 32, nº 01, p. 13, 2015.

[7] M. C. Nko'o Abuiboto, J. Avom, et R. Mpon, « Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (Baillonella toxisperma Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse », *Rev. Sci. L'eau*, vol. 29, nº 1, p. 51-60, mars 2016, doi: 10.7202/1035716ar.

[8] O. S. Mamane, M. S. D. Boukari, et A. R. Chaibou, « Valorisation de coques de noix de Balanites aegyptiaca (L.) Del. et élimination du Chrome en solution », p. 16, 2018.

[9] N. J. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », Université de Toulouse, France, p. 208, 2010.

[10] I. Tchakala, L. M. Bawa, et G. Djaneye-Boundjou, « Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton », p. 18, 2012.
[11] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, et S. Gaspard, « Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation », *J Hazard Mater*, p. 11, 2008.
[12] C. Balogoun, M. Bawa, S. Osseni, et M. Aina, « Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 9, n° 1, p. 563, juill. 2015, doi: 10.4314/ijbcs.v9i1.48.

Influence des activités anthropiques sur les ressources en eau de surface-cas de la Sous-Préfecture de Kamsar-Boké.

Daouda KONATE[1] *, Tidiani KONE[2,], Sâa Moussa KAMANO[1], Mamadou Oury DIALLO[1].

[1]*Institut Supérieur des Sciences et de Médecine Vétérinaire de Dalaba, GUINEE*
[2]*Université Jean Lorougnon Guede-Daloa-RCI*

Résumé :
Les ressources halieutiques vivantes, bien que riches et importantes pour les populations humaines, sont soumises à une forte anthropisation provoquant ainsi une modification des paramètres environnementaux des écosystèmes aquatiques. ; ces multiples pressions combinées : chimique, hydro-morphologique, thermique ou trophique, impactent et perturbent le fonctionnement des organismes aquatiques.
L'objectif de cette étude a été d'évaluer les principales pressions humaines influençant les ressources en eau de surface de la sous-préfecture de Kamsar, afin de proposer des mesures d'atténuation.
La démarche méthodologique suivante a été adoptée : 1-Enquête auprès des cadres et analyse des archives ; 2-Enquête auprès des acteurs ;3- Evaluation de l'effet des activités anthropiques sur les ressources en eaux de surface ;4-Traitement de données ;5- Mesures correctives.
L'enquête auprès des agriculteurs évoluant aux abords des milieux aquatiques, a révélé une faible utilisation de substances chimiques notamment 3 à 11 kg d'engrais et 0 à 3 boites d'herbicide sur des champs de 40m^2 à 2 ha. Certains paramètres physico chimiques ont été déterminés : Température (28,5°C,23,7°C,22,8°C,21,3°C,21,6°C), Salinité (26,9‰,21,9‰,21,5‰,15‰,15,3‰) et Turbidité (21,3UTN, 19,3UTN, 17,8UTN, 16,7UTN, 17UTN). Ces valeurs montrent une fluctuation des paramètres environnementaux des écosystèmes aquatiques, ce qui constitue un obstacle au développement et à la survie des ressources.
Mots clés : Influence, activités anthropiques, ressources en eau.

Influence of human activities on surface water resources - case of the Sub-Prefecture of Kamsar-Boké.

Abstract:
Living fishery resources, although rich and important for human populations, are subject to strong anthropization, thus causing a change in the environmental parameters of aquatic ecosystems. ; these multiple combined pressures: chemical, hydro-morphological, thermal or trophic, impact and disrupt the functioning of aquatic organisms.
The objective of this study was to assess the main human pressures influencing the surface water resources of the Kamsar sub-prefecture, in order to propose mitigation measures.
The following methodological approach was adopted: 1-Survey of managers andanalysis records; 2- Survey of stakeholders; 3- Assessment of the effect of human activities on surface water resources; 4- Data processing; 5-Corrective measures.
The survey farmers working near aquatic environments, revealed a low use of chemical substances, in particular 3 to 11 kg of fertilizer and 0 to 3 boxes of herbicide on fields of 40m2 to 2 ha.Some physico-chemical parameters have been determined: Temperature (28.5°C,23.7°C,22.8°C,21.3°C,21.6°C), Salinity (26.9‰,21.9‰,21.5‰ ,15‰,15.3‰) and Turbidity (21.3UTN, 19.3UTN, 17.8UTN, 16.7UTN, 17UTN). These values show a fluctuation in the environmental parameters of aquatic ecosystems, which constitutes an obstacle to the development and survival of the resources.
Key words: Influence, anthropogenic activities, water resources.

Introduction :

L'expansion démographique et l'essor économique que connaissent les pays du monde sans occulter ceux de l'Afrique, ont des conséquences graves sur l'environnement. Ainsi, les ressources en eau de surface sont soumises à une forte pression exercée par les activités anthropiques (agriculture, industrie, élevage, pêche, ...). Ces activités anthropiques à caractère socioéconomique couplées à celles des processus naturels (érosion des sols, évaporation, séisme et volcanisme) accélèrent la dégradation des ressources en eau de surface. Elles provoquent des perturbations de l'équilibre naturel et accroissent la charge organique de l'eau et des sédiments, puis l'encombrement des ressources hydriques avec des problèmes d'eutrophisation, d'asphyxie de l'environnement aquatique ainsi que les problèmes sanitaires des populations **[1].**

En Guinée, toutes les tendances déterminées traduisent la baisse des ressources côtières, maritimes et océaniques due aux activités anthropiques aggravées par les effets des phénomènes naturels. La biomasse totale des ressources pélagiques estimée à près de 135 000 tonnes en 1990 est descendue aux environs de 80 000 voire 60 000 tonnes en 1993 **[9]**

La Sous-Préfecture de Kamsar (Boké) est le siège de nombreuses activités anthropiques (exploitation minière, déforestation, urbanisation, pêche, agriculture…) impactant sérieusement la biodiversité

marine et continentale. Ce sont ces raisons qui ont motivé l'orientation de nos recherches scientifiques sur le thème « Influence des activités anthropiques sur les ressources en eau de surface-cas de la Sous-Préfecture de Kamsar-Boké » afin d'apporter notre modeste contribution à la sauvegarde des ressources hydriques. Pour la réalisation de ce travail, nous avons suivi le canevas ci-dessous :
Les atteintes à la biodiversité aquatique sont la résultante d'une démographie humaine croissante et d'une activité économique en pleine expansion, dont les besoins en ressources renouvelables (pêche) et non renouvelables (minérales,) ne cessent de s'accroitre. L'homme est ainsi devenu, au même titre que le climat et les phénomènes géologiques, un des facteurs majeurs affectant la biosphère et ses processus.

Matériel et méthodes :

A- Matériel

Situation géographique et population

Kamsar est l'une des dix (10) Sous-Préfectures de Boké située à 35 km au Sud-Ouest du Chef-lieu. Elle couvre une superficie de 472 km^2 avec une population 356 200 habitants. Les principales ethnies sont les Yolas, les Nalous, les peuls, Landoumas, Bagas et Soussous. Cette population est en pleine croissance suite au développement des activités minières et activités de pêche. Cette croissance démographique favorise l'augmentation de la demande en produits halieutiques, le surpeuplement des côtes et par conséquent, les pressions humaines sur les milieux aquatiques provoquant ainsi la disparition de certaines espèces en eau de surface **[11]**.

La Sous-Préfecture de Kamsar est limitée

- A l'est par la sous-préfecture de Kolaboui ;
- A l'ouest par l'Océan Atlantique ;
- Au Nord par le Rio Nunez et la sous-préfecture de Kanfarandé et
- Au sud par la sous-préfecture de Bintimodia.

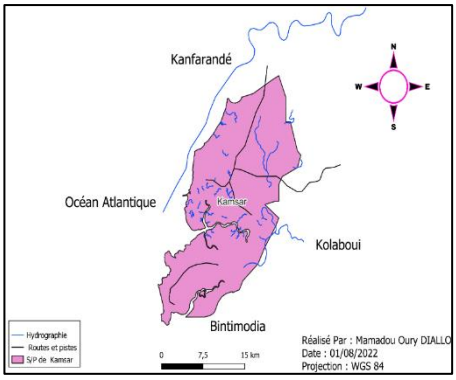


Figure 2: Carte de la zone d'étude

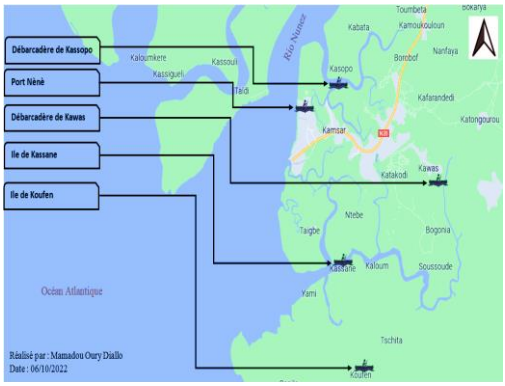


Figure 1 : Carte de la Sous-Préfecture de Kamsar

Tableau I: Matériel utilisé

N°	Désignation	Quantité
	Matériel biologique	
	Poissons (individus)	191
	Matériel physique	
1	Fiches d'enquête	151
2	GPS (Garmin)	1
3	Gilet de sauvetage	1
4	Guide d'identification	1
5	Réfractomètre	1
6	Disque Secchi	1
7	Sondeur	1
8	Centimètre	1
9	Barques	3
10	Appareil photo	1
11	Casiers de 20 kg	10

B- Méthodes

L'objectif de cette étude a été d'évaluer les principales pressions humaines influençant les ressources en eau de surface de la sous-préfecture de Kamsar, afin de proposer des mesures d'atténuation.

La démarche méthodologique suivante a été adoptée : 1-Enquête auprès des cadres et analyse des archives ; 2- Enquête auprès des acteurs ;3- Evaluation de l'effet des activités anthropiques sur les ressources en eaux de surface ;4-Traitement de données ;5- Mesures correctives.

Résultats et discussion :

L'enquête auprès des cadres et analyse des archives à révéler que les principales activités anthropiques affectant les ressources halieutiques sont énormes et font planer de réelles menaces sur les ressources en eau de surface

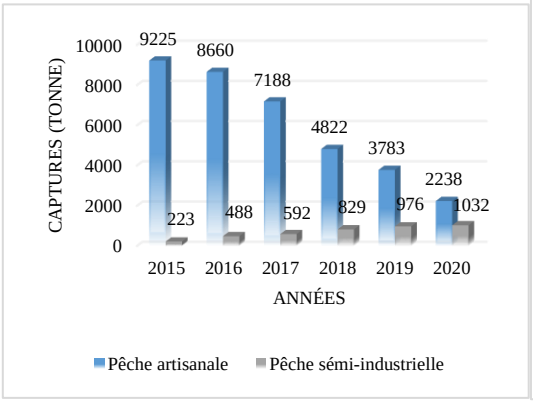


Figure 3 : Les principales activités anthropiques par degré de menace

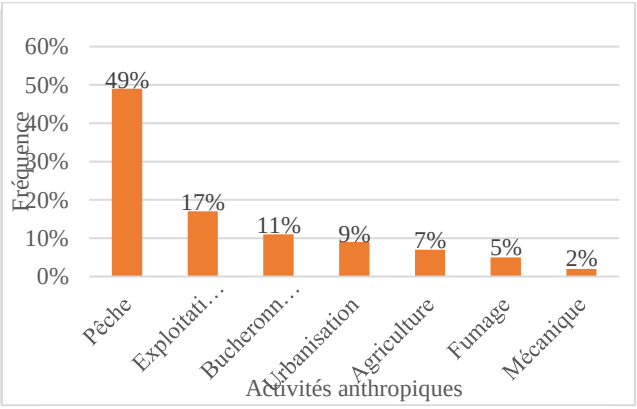


Figure 4 : Evolution des taux de capture (2015-2020) par degré de menace

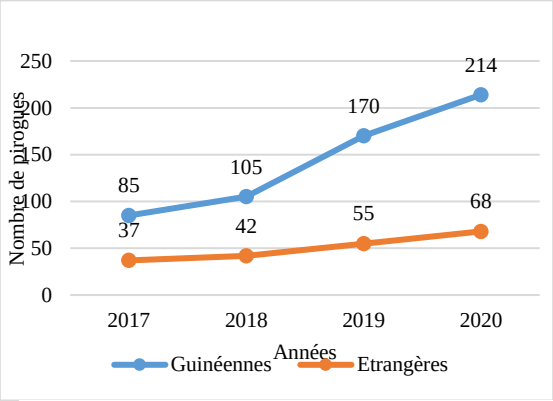


Figure 6 : Cartes de la diminution du couvert végétal à Kamsar pendant ces dernières décennies 2020)

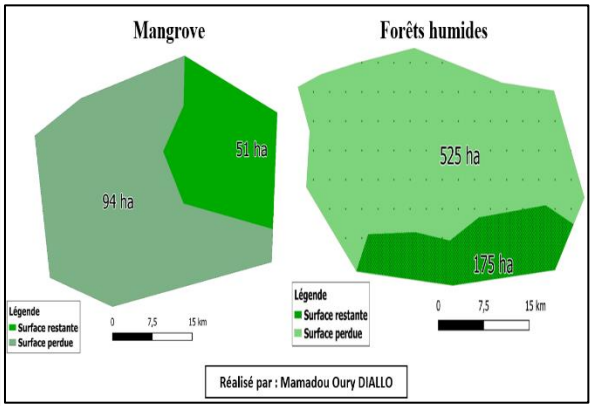


Figure 5 : Evolution du parc piroguier (2017-2020)

L'analyse de ces figures révèle une nette évolution du parc piroguier de Kamsar, le nombre est passé de 85 en 2017 à 214 en 2020 pour les embarcations guinéennes et de 37 en 2017 à 68 en 2020 pour les embarcations étrangères, faisant un total de 776 embarcations. Nos résultats sont différents de ceux trouvés à l'échelle nationale guinéenne par le CNSHB en 2005, passant de 2000 embarcations en 1993 à 3636 en 2003.

Au cours de cette analyse d'archives, il a été constaté une forte diminution du couvert végétal de la Sous-préfecture de Kamsar. Les chiffres illustratifs de cette diminution sont mentionnés dans la figure 6.

L'enquête auprès des acteurs

Nos enquêtes auprès des différents acteurs ont révélé qu'à Kamsar, les activités de pêche s'effectuent dans la zone côtière et au large. Les résultats obtenus sont mentionnés sur les figures suivantes :

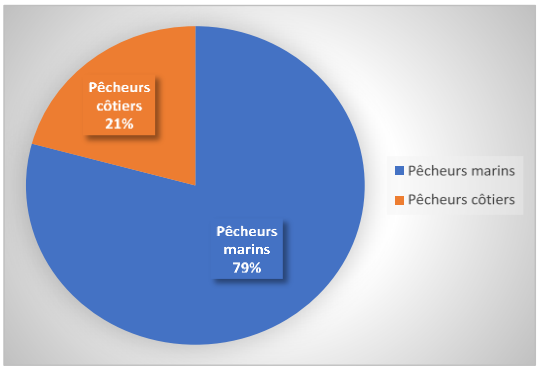


Figure 7 : Répartition des pêcheurs selon la zone de pêche

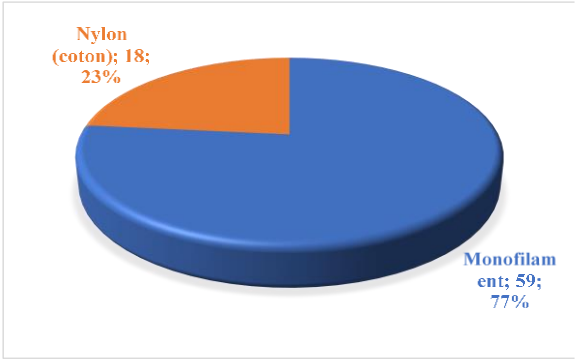


Figure 8 : Types de filet en fonction de la composition

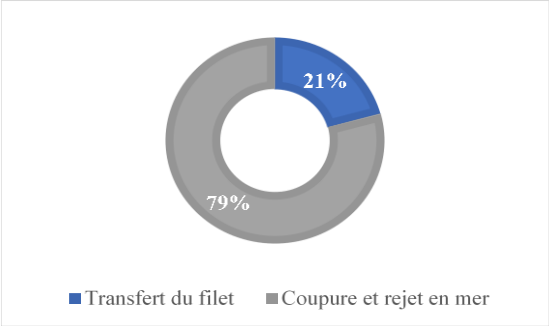


Figure 9 : Technique utilisée en cas de surcharge du filet de pêche

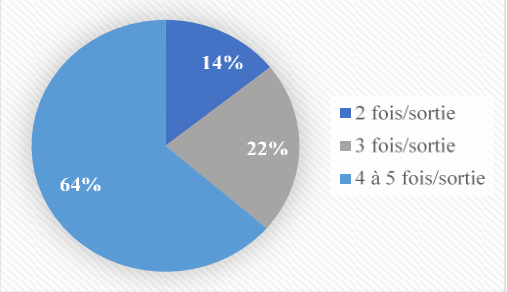


Figure 10 : Destination des filets usés

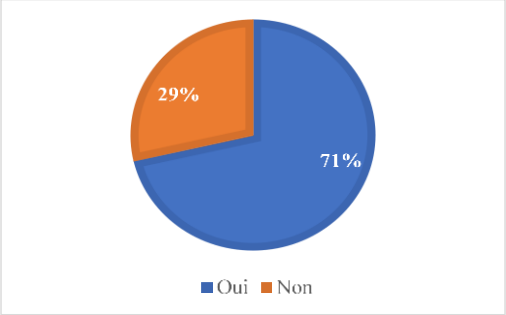


Figure 11 : Présence de juvéniles dans les captures

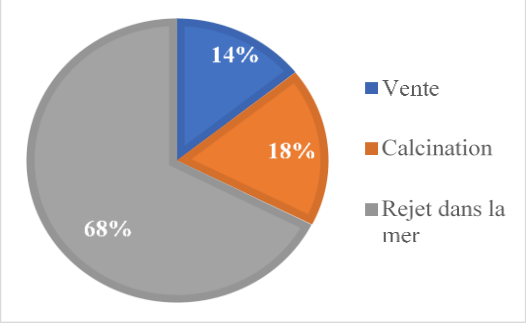


Figure 12 : Analyse de l'effort de pêche effectif

Détermination de quelques paramètres physico-chimiques de l'eau

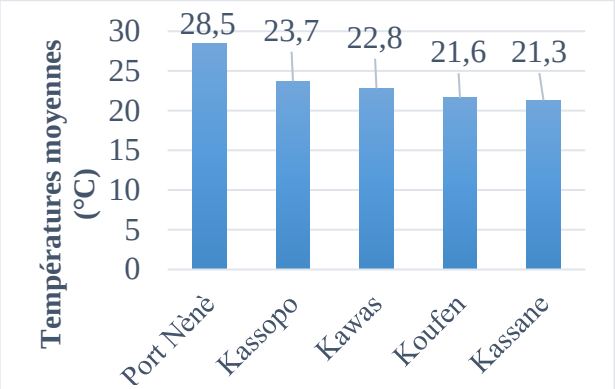


Figure 13 : Variation de la Température

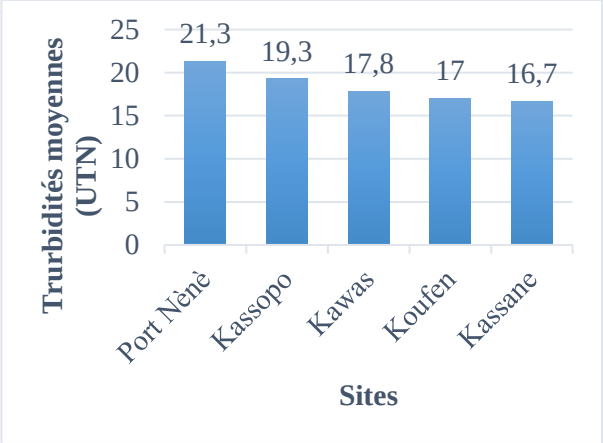


Figure 14 : Variation de la Turbidité

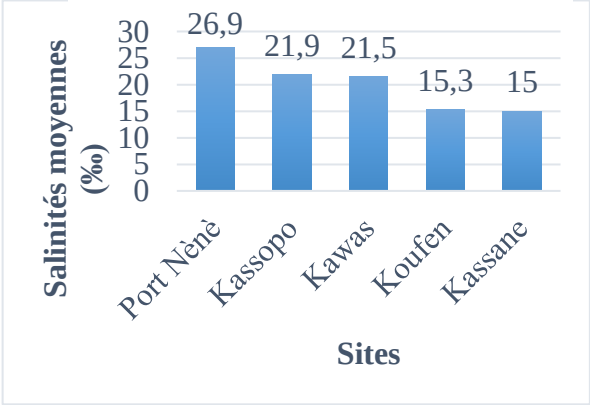


Figure 15 : Variation de la Salinité

Nous remarquons de cette figure :13 que la température varie de 28,5°C à 21,3°C dans les eaux de Kamsar. Ces chiffres sont en deçà de la norme de l'OMS qui est de 30°C. Nos résultats sont différents de ceux obtenus en France par Maelle, R en 2008, qui varie de 15,22 à 17,20°C et ceux obtenus au Lac Nokoué par **[13]** , variant de 25,9 à 26,4°C. Cette dissimilarité de nos résultats serait due à la présence dans notre zone d'étude, des sociétés d'exploitation minière, rejetant des eaux chaudes issues des activités de lixiviation de la bauxite dans les usines de traitement. Cependant, une énorme fluctuation de la température pourrait négativement affecter les facteurs biotiques

L'analyse de cette figure 14 nous montre des valeurs moyennes de turbidité respectives de 21,3 à 16,7 UTN qui sont toutes supérieures à la norme admise par l'OMS qui est de 4 UTN. Nos résultats sont inférieurs à ceux trouvés dans la même zone de Kamsar par **[5]** variant de 11,4 à 30,4 UTN et largement supérieurs à ceux obtenus dans la lagune de Porto-Novo et Nokoué par Vodougnon, M en 2015, mentionnant 0,1 à 0,26 UTN et 0,2 à 0,6 UTN. Cette dissimilarité de nos résultats s'expliquerait par la présence dans notre d'étude, des bateaux de transport minéraliers déversant fréquemment la bauxite au cours du transport, et à la pollution côtière due à l'absence de dépotoirs. Toutefois, les fortes turbidités sont accompagnées d'une faible pénétration de lumière, et par conséquent une diminution de la quantité d'oxygène pouvant affecter négativement les ressources en eau de

Il apparait que la salinité varie de 26,9‰ à 15‰, ce qui est inférieure la norme admise par l'OMS qui est de 35,8‰. Nos résultats sont en majorité supérieures à ceux trouvés au Lac Nokoué et Porto Novo par **[13]** qui sont de 2,3 à 16‰ et de 2 à 3‰. Cette dissimilarité de nos résultats serait due à la nature des milieux d'étude incluant à la fois le milieux marin et continental dans notre cas. La forte salinité constatée dans les eaux du Port Nènè s'expliquerait par la présence des eaux chaudes dotées d'une forte capacité de dissolution du sel grâce à leurs températures élevées. Toutefois une forte variation de la salinité génère des conséquences sur la vie des espèces halieutiques particulièrement celles « sténohalines » incapables de

Récapitulation des activités anthropiques exercées à Kamsar

Pour mieux ressortir les influences anthropiques sur les ressources en eau de la Sous-préfecture de Kamsar, nous avons récapitulé les principales activités anthropiques et leurs effets sur la faune aquatique. Les détails de cette activité sont présentés sur la figure 13.

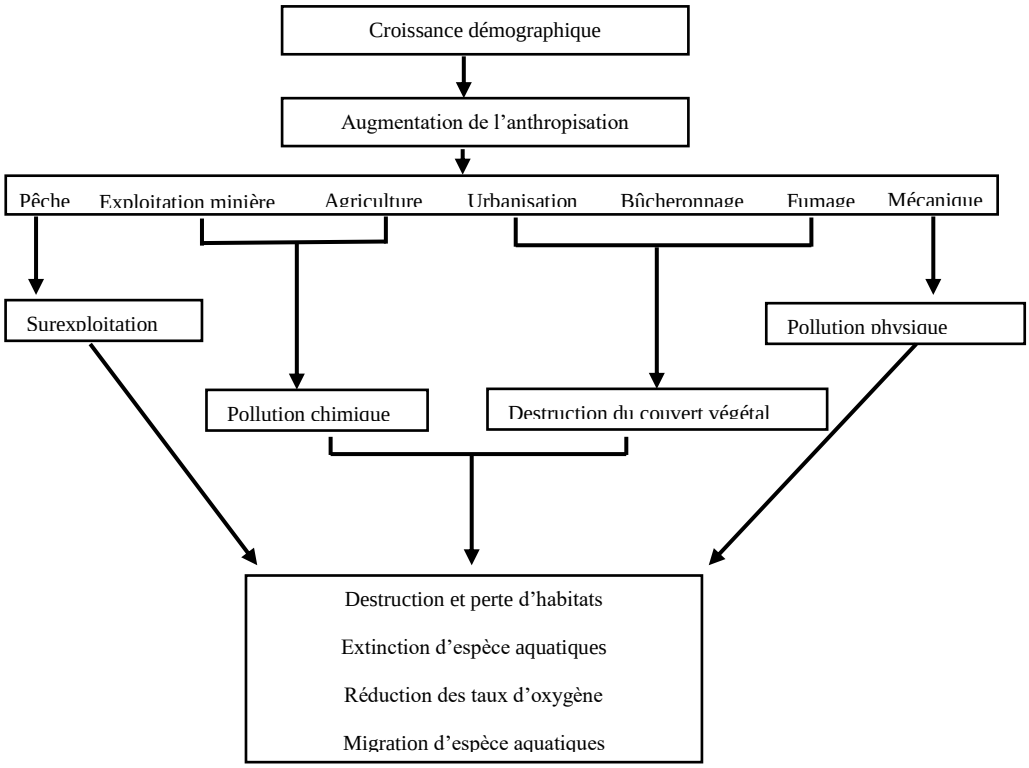


Figure 13 : Récapitulatif des activités anthropiques exercées à Kamsar

Conclusion

Au terme de nos travaux de recherche scientifique sur le thème « Influence des activités anthropiques sur les ressources en eau de surface-cas de la Sous-Préfecture de Kamsar-Boké », les résultats obtenus auprès des cadres nous ont révélé que les activités anthropiques pesant sur les ressources en eau sont entre autres la pêche, l'exploitation minière, le bûcheronnage, l'urbanisation anarchique, l'agriculture, le fumage et la mécanique, Toutes ces activités font planer de réelles menaces sur les ressources en eau de surface. L'analyse des archives a montré une baisse des taux de captures en pêche artisanale qui s'expliquerait par la destruction des zones de frayère, la pollution côtière, la pêche semi-industrielle, et l'exploitation minière.

Les enquêtes auprès des pêcheurs ont révélé qu'à Kamsar, les activités de pêche s'effectuent dans la zone côtière et au large avec un potentiel halieutique riche et variée on y compte des poissons, crustacés et mollusques dont la plupart est signalée rare, en voie de disparition ou disparue c'est le cas de *Pristis pristis*. Le principal filet utilisé est le mono filament suite à son faible coût par rapport au filet en coton et sa non biodégradabilité, nous avons aussi constaté qu'un grand nombre de pêcheurs pollue la mer en jetant directement les filets de pêche usés, ce qui augmente la pêche fantôme et la capture d'individus immatures. Les principaux types de bois exploités sont *Rhizophora mangle*, *Avicenia germinans, Lagunlaria racemosa* et *Mangifera indica* provenant des mangroves, îles et forêt humides. Quant aux agriculteurs, l'utilisation de substances chimiques a été constatée mais à des faibles doses. Les résultats de la mensuration montrent que la grande majorité des individus sont capturés avant leur 1ère reproduction, c'est le cas par exemple *Dentex gibbosus* avec une absence totale d'individus matures dans l'échantillon. Ceci prouve clairement les effets négatifs des engins de pêche sur les ressources pélagiques qui s'effondrent du jour au lendemain. La détermination de quelques paramètres physico-chimiques de l'eau a montré des fortes valeurs de température, salinité et turbidité pour la zone du Port Nènè, ce qui s'expliquerait par l'intensification des activités anthropiques impactant négativement les ressources en eau.

Pour remédier à cela, nous suggérons les mesures d'atténuation suivantes,

✓ **A l'Etat**

Sensibiliser la population sur la protection environnementale ; construire des usines de recyclage d'ordures ; Interdire les constructions anarchiques côtière ; Veiller à l'exploitation rationnelle des ressources halieutiques et Veiller à l'exploitation à l'exploitation responsable de la bauxite pour atténuer les effets néfastes sur les ressources en eau ;

✓ **Aux pêcheurs**

Eviter l'usage des mono filaments et d'autres engins prohibés
Eviter les activités de pêche dans les lieux de frayères ;

✓ **A la population riveraine**

-Eviter le rejet des ordures domestiques dans la mer ;
- Eviter et les constructions anarchiques sur la côte.

Bibliographie :

[1] - Adjagodo A et al. (2016). Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaine trophique à travers le monde : synthèse bibliographique, Institut National de l'Eau (INE), Université d'Abomey-Calavi (UAC).
[2] APRAPAM. (2017). Rapport d'évaluation des conseils locaux de pêche artisanale (CLPA), publié le 19 Juillet.
[2]- Bah M. (2009). Monographie nationale sur la diversité biologique, Conakry, PNUE/Guinée, 146p.
[3] Camara ML. (2016). Biodiversité taxonomique et fonctionnelle des assemblages de poissons de Guinée et son évolution sous l'effet de la pêche. Biologie animale. Université Montpellier,.
[4] Domain F. (2000). Influence de la pêche et de l'hydroclimat sur l'évolution dans le temps du stock côtier (1985-1995).
[5] Kéita A. (2016). Programme d'action mondiale pour la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités terrestres : cas de la République de Guinée.
[6] Larno V et al. (2001). Responces of chub (leucescuscephalus) populations chemical stress, assessed by genetic markeus.DUA damage and cytochrome P 4501A induction, Ecotoxicology 10:175-.
[7] Mesnildrey L et al. (2010). Analyse des effets des réserves de pêche. Rapport scientifique. Les publications du Pôle Halieutique. AGROCAMPUS OUEST n°2, 105 p.
[8] PNUE. (2004). Mise en œuvre des mesures de conservation et gestion durables des ressources halieutiques, le cas du Sénégal.
[9] PNUE. (2006). Rapport national sur l'environnement marin et côtier guinéen.
[10] - PNUE. (2008). Le rapport du Programme des Nations Unies pour l'environnement.
[11] RGPH. (2014). Recensement général de la population et de l'habitation.
[12] Talès E et al. (2015). Les déterminants de la qualité écologique du milieu aquatique: Influence des aménagements sur les peuplements de poissons, 74p.
[13] Vodougnon, H.M.B. (2018), Etat des ressources naturelles de Djegbadji et de Adounko (Site Ramsar 1017) au sud-ouest Benin (Afrique de l'Ouest) dans le contexte actuel de changement climatique, Journal de la Recherche Scientifique de l'Université de Lomé

Elimination du fluor contenu dans les eaux de robinet de la ville de Kaolack par la méthode d'adsorption. Utilisation du polymethylpyrrole-argile (PMPy-Arg) comme adsorbant

Diop Modou Gningue1, Guéye Mamadou1, Lo Momath1, Diallo Mouhammadou A2, Guène Makhtar1

1Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, UCAD, Dakar, Sénégal
2Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, UCAD, Dakar, Sénégal
maguene@gmail.com

Résumé : La présence de fluorures dans l'eau est devenue un sujet préoccupant de santé publique. Développer des stratégies d'élimination facilement accessibles et écologiquement durables est donc un défi pour les scientifiques. Notre étude a pour objectif d'éliminer le fluor dans les eaux de robinet de la ville Kaolack en utilisant comme adsorbant un nanocomposite à base polymethylpyrrole-argile (PMPy-Arg).
Un lot d'expériences d'adsorption a été réalisé pour évaluer les performances d'élimination du fluorure. Le PMPy-Arg a montré des performances d'élimination du fluorure améliorées avec une capacité de défluoruration de 0,105 $mg.g^{-1}$, à une concentration initiale de fluorures de 2,9 mg L^{-1} à 25°C et dans des conditions de pH=5,28. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Freundlich. La cinétique d'adsorption a suivi le modèle du pseudo-second ordre. De plus, l'étude thermodynamique a montré la nature endothermique et spontanée de l'absorption. Le PMPy-Arg a une capacité de défluoruration élevée à pH de 6 et a été appliqué avec succès dans le traitement des eaux en approvisionnement.
Mots clés : Fluor ; nanocomposite ; adsorption ; milieu aqueux

Removal fluorine in water in the city of Kaolack by Adsorption method. Using polymethylpyrrole-clay (PMPy-Arg) as an Absorbent

Abstract : The presence of fluorides in water has become a subject of public health concern. Developing easily accessible and environmentally sustainable disposal strategies is therefore a challenge for scientists. Our study aims to eliminate fluorine in the tap water of the city of Kaolack by using a nanocomposite based on polymethylpyrrole-clay (PMPy-Arg) as an adsorbent. A batch of adsorption experiments was carried out to evaluate fluoride removal performance. PMPy-Arg showed improved fluoride removal performance with a defluoridation capacity of 0.105 mg.g-1, at an initial fluoride concentration of 2.9 mg L-1 at 25°C and under temperature conditions. pH=5.28. The adsorption isotherm follows the Freundlich model. The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model. Moreover, the thermodynamic study showed the endothermic and spontaneous nature of the absorption. PMPy-Arg has a high defluoridation capacity at pH 6 and has been successfully applied in the treatment of supply waters.
Keywords: Fluorine; nanocomposite; Adsorption, aqueous medium

1 Introduction

La présence de fluor dans les eaux est bénéfique pour la santé des dents à de faibles concentrations. Par contre si sa concentration est supérieure à 1,5 mg/L, elle entraine des maladies dentaires connues sous le nom de fluorose [1]. La fluorose existe sous deux formes ; la fluorose dentaire et osseuse. La fluorose dentaire survient lors d'une consommation d'une eau dont la concentration en fluor est supérieure à 1,5 mg/L, elle apparait sous forme de stries, par une décoloration ou marques brunes [2]. Lorsque la concentration en ions fluorures dans l'eau est supérieure à 4 mg/L, avec une exposition d'au moins deux années consécutives, elle conduit dans le temps à une fluorose osseuse, qui se traduit par des problèmes de santé beaucoup plus graves (gonflement des membres supérieures et/ou inférieures, déformation de la colonne vertébrale,….) [3]. L'excès de fluor dans les eaux en approvisionnement est une préoccupation en santé publique. Par exemple, au Sénégal, des maladies liées à la consommation d'un excès de fluor sont majoritairement rencontrées dans la zone du Bassin Arachidier où les fluorures sont naturellement présents en quantités élevées dans les eaux souterraines [4]. Pour s'attaquer aux problèmes de santé liés à la consommation des eaux contenant des ions fluorures en quantités très élevées, une législation a été fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) dans le but de limiter la concentration maximale en fluor de l'ordre de 1,5 mg/L [5]. Pour cela, il est nécessaire de développer des techniques visant à traiter les eaux fluorées destinées directement à la consommation. A ce titre des études faites sur des méthodes membranaires, ont montré leur efficacité avec des taux d'adsorption important. Il existe une méthode très prometteuse (Adsorption), qui est une méthode simple, économique et efficace pour produire une eau potable [6].

2. Matériel et méthodes

Nous avons utilisé comme produit une argile synthétique la montmorillonite K-10 (poudre blanche), le methyl-pyrrole (99%) de formule C5H7N, du chlorure d'hydrogène (HCl) à 99% pur, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) (solide), du fluorure de sodium NaF, le réactif SPADNS, réactif pour fluorure. Tous ces produits ont été fournis par Sigma Aldrich et utilisés comme reçus.

La synthèse du nanocomposite à base de polymethylpyrrole et d'argile est réalisée en effectuant une prise de 10 mL de notre milieu électrolytique contenant une masse de l'argile montmorillonite K-10, de HCl (0,1N) dans lequel on ajoute le méhylpyrrole, à une concentration finale de 10-1 M. L'ensemble est mis dans un bécher placé sur un agitateur magnétique (300 tours) pendant 15 minutes. La méthode d'adsorption a été utilisée pour éliminer les ions fluorures contenus dans les eaux.

3. Résultats et discussion

3.1. Optimisation des paramètres de traitement

3.1.1. Effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)

Une masse de 1g de l'adsorbant est versée dans un bécher contenant 50 mL d'une solution de fluor de concentration égale à 2,9 mg/L et de pH égal 5,28. On observe trois phases lors de la réaction d'adsorption. Une phase initiale, dans laquelle la quantité adsorbée augmente rapidement pendant 10 minutes. Ceci montre que la réaction d'adsorption est très rapide à la surface de l'adsorbant. Par contre dans la deuxième phase, on assiste à une migration des ions fluorures à partir de la surface vers les sites internes de l'adsorbant. Dans la dernière phase au de-là de 50 minutes on constate que la quantité adsorbée reste constante, indiquant le niveau d'équilibre c'est-à-dire la saturation des sites d'adsorption [7,8].

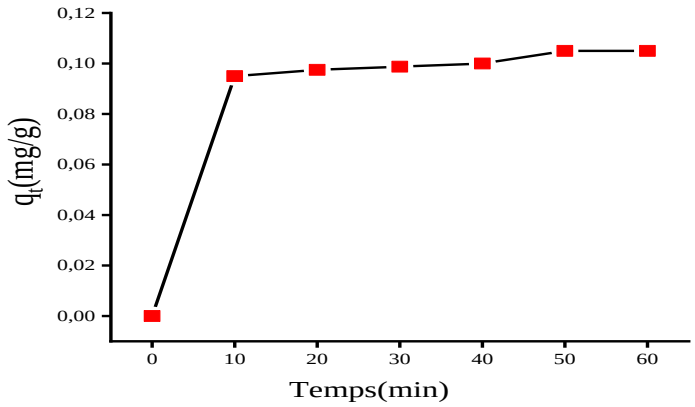


Figure 81 : Effet du temps de contact de l'adsorption

3.1.2. Cinétique d'adsorption du fluor

Cette étude nous a permis de connaître le modèle cinétique décrit par le phénomène d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour cela, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le comportement cinétique des fluorures à la surface de l'adsorbant, à savoir le modèle cinétique de pseudo premier ordre et du pseudo second ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergen (1898) selon l'équation suivante : $\log(q_e - q_t) = log q_e - \left(\frac{k_1}{2{,}303}\right) t$

q_t est la quantité de soluté adsorbé au temps t, q_e (mg/g) la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 (min^{-1}) une constante cinétique. Le modèle de pseudo-second ordre, a été développé par Ho et Mckay et suit la capacité d'adsorption sur toute la gamme du processus d'adsorption. La forme linéaire du pseudo-second ordre peut être exprimée par : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

Où k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) représente la constante de vitesse à l'équilibre.

Dans le tableau 1, la valeur calculée $q_e$cal = 0,012 (mg/g) (avec un coefficient de corrélation R^2 = 0,98774) et la valeur expérimentale $q_e$exp, égale à 0,105 (mg/g), ne sont pas similaires, montrant que la cinétique de cette adsorption n'a pas suivi le modèle de pseudo premier ordre. Par contre, dans la figure 3, on constate que la courbe est linéaire et le coefficient de corrélation R^2 = 0,99672 est proche de l'unité. Ce qui indique que la chimisorption pourrait être l'étape limitante impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons [9]. La valeur de $q_e$cal = 0,106 (mg/g) est en accord avec celle des

données expérimentales. Elles confirment que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de fluor par le nanocomposite. Des résultats similaires ont été obtenus par Guo et Reardon, (2012) [10,11].

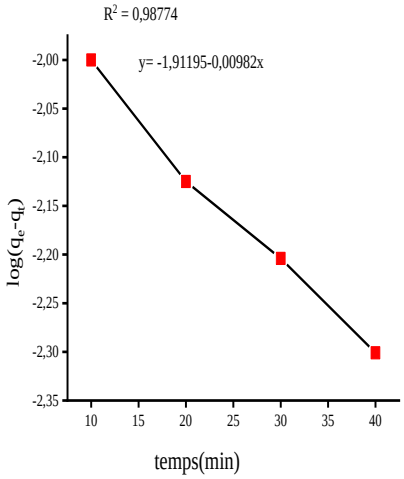


Figure 82 : Courbe de pseudo-premier ordre

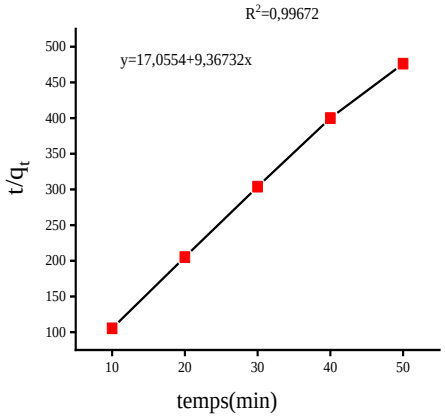


Figure 83 : Courbe de pseudo-second ordre

Tableau 63 : Paramètres calculés selon les modèles du premier ordre et du second ordre pour l'adsorption du fluor

Pseudo 1e ordre	q_e= 0,012 (mg/g)	k_1 (0,0226 min^{-1})	R^2= 0,98774
Pseudo 2nd ordre	q_e= 0,106 (mg/g)	k_2 (5,22 g/mgmin)	R^2= 0,99672
Expérimentale	q_e= 0,105 (mg/L)		

3.1.3. Effet de la masse du nanocomposite

Cette étude a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires indiquées dans la partie cinétique d'adsorption et en variant la masse du nanocomposite pour une durée de 50 minutes. La figure 4 illustre l'influence de la quantité d'adsorbant sur la concentration en fluorures adsorbés. Cette figure montre que l'augmentation de la dose de l'adsorbant entraine une augmentation du pourcentage d'élimination (R %) de l'adsorbat. Ceci est conforme à l'attente que des doses d'adsorbant plus élevées entraîneront des valeurs de q_e plus faibles. L'augmentation du taux d'adsorption est évidemment due à l'augmentation du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. [12,13].

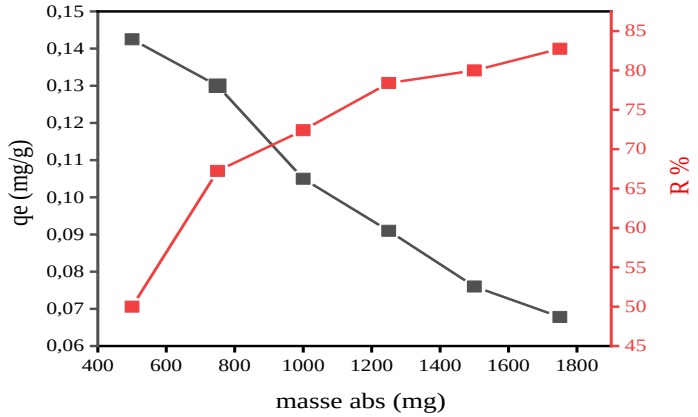


Figure 84 : Effets de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du fluor

3.1.4. Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'élimination des fluorures par le nanocomposite a été abordé en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles de l'étude cinétique. Le pH exploré varie entre 1 et 11 en utilisant des solutions de HCl 0,1 N et NaOH 0,1 N. Le temps d'agitation est celui correspondant au

temps d'équilibre déterminé à travers l'étude cinétique (50 minutes). La figure 5 montre que la quantité adsorbée augmente avec le pH en milieu acide et atteint sa valeur maximale à pH égale 6. Elle diminue quand le pH augmente, en milieu basique. Ceci peut s'expliquer par le fait que les argiles sont caractérisées par la présence de trois sites actifs localisés en bordure des feuillets, les deux groupements hydroxyles de surface qui sont les groupes silanols (SiOH), les groupes aluminols (AlOH) et les acides de Lewis. Ces groupes peuvent capter ou céder un proton selon le pH du milieu. En milieu acide le pH est inférieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée positivement ce qui favorise la fixation du fluor à la surface de l'adsorbant. De même des charges positives se développent à travers une réaction de protonation des sites AlOH sur les bords. En milieu basique, le pH de la solution est supérieur au pH isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui entraine une répulsion électrostatique entre le l'adsorbant et le fluor, de même la compétition entre les ions fluorures et hydroxydes (qui ont la même charge et le même rayon ionique) peut être un autre phénomène qui réduit l'élimination des ions fluorures de l'eau par échange d'ions ou substitution. Par conséquent, des rendements d'adsorption plus faibles sont observés à un pH plus élevé. [14,15,16].

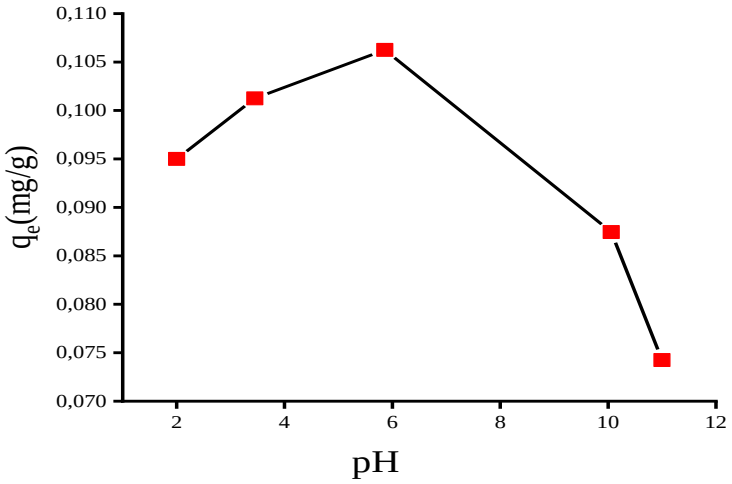


Figure 85 : Effets du pH sur l'adsorption du fluor par le nanocomposite

3.1.5. Étude des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'impact de la température sur l'adsorption des ions fluorures par le nanocomposite PMPy-Arg à différentes températures (25, 50 et 55°C) à la figure 6. L'augmentation de la température entraine une augmentation de la quantité d'adsorption. Ces résultats montrent que le processus d'adsorption du fluor par le PMPy-Arg est favorable thermodynamiquement. La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), de l'enthalpie (ΔH^0), et de l'entropie (ΔS^0) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes : $lnk_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$

et $\Delta G^\circ = -RTlnk_0$

Avec : $k_0 = a \times \frac{q_e}{C_e}$

R : la constante de gaz parfait (8,314.10^{-3} kJ /mol.K), T : la température (K) a : masse de l'adsorbant (g/L).

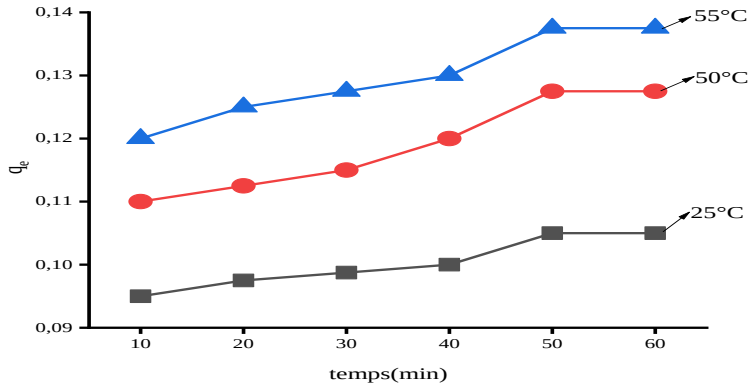


Figure 86 : Effets de la quantité d'adsorption qe en fonction de la température

Les valeurs calculées de l'enthalpie standard, de l'entropie, de l'énergie libre de Gibbs, de la dissociation et de l'adsorption du fluor par le PMPy-Arg dans le tableau 2, indiquent que l'adsorption du fluorure est de nature endothermique, aléatoire et spontanée [17].

Tableau 64 : Paramètres thermodynamiques calculés de l'adsorption du fluor

T(K)	ΔH^0 (kJ/ mole)	ΔS^0 (J/ K mole)	ΔG^0 (kJ/ mole)
298	33,7289	113,5693	-0,1147
323			-2,8
328			-3,521

3.1.6. Variation de la quantité adsorbée qe en fonction de la concentration initiale en fluor

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du fluor a été effectuée en utilisant les mêmes conditions opératoires et en variant la concentration initiale de fluor de 1 à 4 mg/L. Les données sont représentées sur la figure 7. On constate que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale en fluorures, qui est à la disponibilité d'ions fluorures en solution. Des résultats similaires ont été obtenus par Kamble et al (2009) [18].

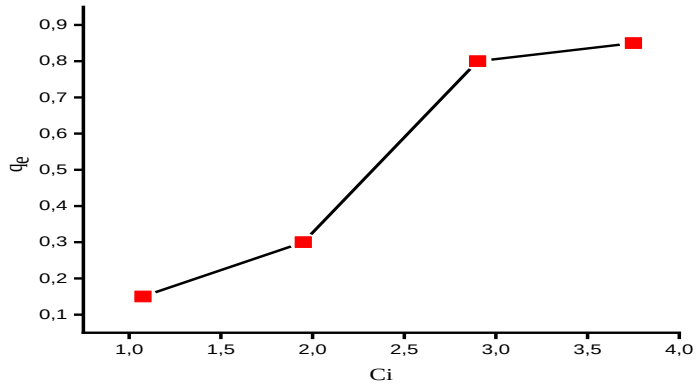


Figure 87 : Variations de qe en fonction Ci

3.1.7. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. Les résultats peuvent être modélisés par deux modèles empiriques (Langmuir et Freundlich) les plus communément utilisés, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption. Qui sont régies par les équations $logQ_e = logk_f + \frac{1}{n} logC_e$ et

$$q_e = \frac{bq_0C_e}{1 + bC_e}$$

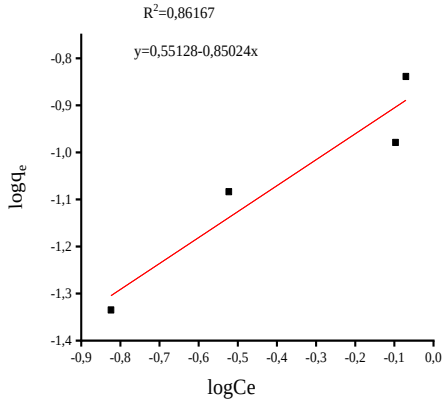


Figure 88 : courbe de log qe en fonction de log ce

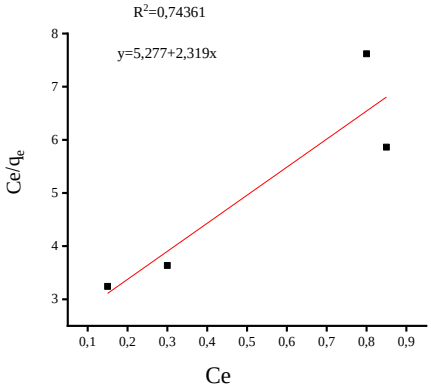


Figure 89 : Courbe de Ce en fonction Ce/qe

Tableau 65 : Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du fluor

Modèle de Freundlich				**Modèle de Langmuir**		
Kf (L/g)	n	1/n	R^2	q_e (mg/g)	b (L/g)	R^2
0,14	1,81	0,55	0,86	0,1892	2,27	0,743

Ces données montrent que cette étude suit le modèle de Freundlich

3.2. Caractérisation des eaux de robinet de la ville Kaolack

Nous avons effectué des prélèvements d'eaux destinées directement à la consommation dans différents quartiers de la ville de Kaolack, pour déterminer la teneur en fluor, le pH et la conductivité. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.

Tableau 66 : Caractéristiques des eaux de quelques quartiers de la région de Kaolack

Quartier	Heure de Prélèvement	Taux de fluor (mg/L)	pH du milieu	Conductivité du milieu (ms)
Fass	12h	1,45	7,73	2,098
Fass	20h	1,5	7,97	2,102
Médina	12h	1,5	7,92	2,022
Médina	20h	1,525	7,91	2,09
Ndorong	8h	1,525	7,89	1,943
Kassaville	12h	1,575	7,94	1,982
Kassaville	20h	1,55	7,91	1,963
Tabangoye	12h	1,45	7,58	2,092
Tabangoye	20h	1,475	7,76	2,091
Léona	12h	1,475	8,05	1,997
Léona	20h	1,65	7,9	1,962

3.3. Application dans les eaux de boissons de la ville de Kaolack

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées avec les solutions synthétiques. Cependant le pH varie entre 7 et 8, et la concentration en fluor entre 1,45 et 1,65 mg/L. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé au niveau de la cinétique d'adsorption des essais paramétriques en milieu synthétique. Les résultats sont représentés dans le tableau 5. Montrent que la concentration, le pH et la conductivité ont tous baissé. Pour ce qui est de la concentration en fluor on constate que le taux d'adsorption est plus élevé pour la solution synthétique qui est de 72,41% que pour l'eau de robinet où il avoisine les 50%. Cette baisse du taux d'adsorption s'explique par le fait que dans les eaux de robinet il y a la présence d'autres anions tels que les carbonates, les sulfates, les nitrates, les chlorures, les phosphates qui compétissent avec le fluor. Wu et. al. [19] ont obtenu des résultats similaires. La baisse de la conductivité, est certainement due au fait que les anions comme les fluorures, les chlorures, les nitrates… sont retenus par le nanocomposite. La diminution de pH, quant à elle, est due aux réactions chimiques qui se déroulent pendant l'adsorption.

Tableau 67 : Caractéristiques des eaux après défluoruration

Quartiers	Concentration initiale (mg/L)	Concentration finale (mg/L)	Taux d'adsorption %	pH	Conductivité (ms)
Léona	1,625	0,9	44,61	6,57	1,654
Kassaville	1,55	0,775	50	6,48	1,423
Ndorong	1,525	0,75	50,8	6,71	1,579
Medina	1,525	0,75	50,8	6,64	1,667

4. Conclusion

Un nanocomposite à base du méthylpyrrole et de l'argile montmorillonite, a été synthétisé puis appliqué à l'élimination du fluorure. Les paramètres d'adsorption étudiés sont le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale en fluor. Le fluorure a été éliminé avec un pourcentage maximum de 72,41% à un pH optimal de 5,28, un temps de contact de 50 minutes et une dose d'adsorbant de 1g à une température de 25 °C. Le pourcentage d'élimination est d'environ 50% dans les eaux de robinet de la ville de Kaolack. Deux modèles cinétiques les plus utilisés ont été employés dans cette recherche, le pseudo- premier et le pseudo-deuxième ordre. Les données expérimentales se sont avérées suivre le pseudo-second ordre plutôt que le pseudo-premier ordre. La thermodynamique de l'adsorption a montré que cette élimination était endothermique et spontanée.

5. Bibliographie :

[1] Diémé M. M., Hervy M., Diop S. N., Gérente. C, Villot. A, Andres. Y, Diawara. K. C, Int. J. Chem., 8(1) (2015) 8.
[2] Amalraj. A, Pius. A, Food Sci. Hum. Wellness, 2(2) (2013) 75.
[3] Pontie. M., Dach. H, Lhassani. A, Diawara. C. K., Desalin. Water Treat., 51(1-3) (2013) 164.
[4] Uddin. M.K., Ameh. S.S.., Naushade. M., Desalin. Water Treat., 145 (2019) 232.
[5] Hernández-Montoya. V., Ramírez-Montoya. L. A., Bonilla-Petriciol. A. et, Montes-Morán M. A., Biochem. Eng. J., 62 (2012) 1.
[6] Viswanathan. N., Meenakshi S., Hazard. J.. Mater., 162(2-3) (2009) 920
[7] Goswami. A., Purkait. M.K, Sep. Sci. Technol. 46 (2011) 1797.
[8] Lamayi. D. W., Shehu. Z., Kwarson. P. S., Nanochem. Res., 3(2) (2018) 219
[9] Kang. D., Yu. X., Ge. M., Lin. M., Yang. X., Jing. Y., Chem. Eng. J., 345(2018) 252.
[10] Guo. Q., Reardon. E. J.,. Appl. Clay Sci., 56 (2012) 7.
[11] Ma. Y., Shi. Zheng. F., X., Ma. J., Gao. C, Hazard. J.. Mater., 185 (2011) 1073.
[12] Thakre. D., Rayalu. S., Kawade. R., Meshram. S., Subrt. J., Labhsetwar. N., Hazard. J.. Mater., 180 (1-3) (2010) 122.
[13] Ruggles. K., Tolbert. Valdes. K., R., Removal of Ciprofloxacin from Water using Zeolites and Ozone, pp. 1-41, Worcester: WPI,(2013).
[14] Tombácz. E., Szekeres. M., Appl. Clay Sci., 27(1-2) (2004) 75.
[15] Tor. A., Desalin., 201(1-3) (2006) 267.
[16] Ramdani. A., Taleb. S., Benghalem. A.,Phys. Chem. News 52 (2010) 89.
[17] Selmi. T., Seffen. M., Sammouda. H., Mathieu. S., Jagiello. J., Celzard. A, Fierro,.V.. Adsorption, 24(1) (2018) 11.
[18] Kamble. SP., Dixit. P., Rayalu. SS., Labhsetwar. NK., Dessalement, 249(2) (2009) 687.
[19] Wu. L., Zhang. G., Tang. D., Desal. Water Treat., 57 (2016) 23844.

Effet de la pollution côtière sur les ressources halieutiques : cas de quelques espèces de poissons rencontrées dans la zone de Soumba (Dubréka)

Yamoussa BANGOURA[1]*, Daouda KONATE[1], Sâa Moussa KAMANO[1], Mohamed Lamine CAMARA [2] Thierno Oumar BARRY[1]
*Email : yamoussabangoura77@gmail.com ; *Tel : 620 18 58 58*
[1]Institut Supérieur des Sciences et de Médecine Vétérinaire de Dalaba Département Pêche et Aquaculture BP : 09 Dalaba -Guinée
[2] Ministère de Pêche et de l'Economie Maritime BP : 307 Conakry -Guinée
Chimie de l'eau, Environnement, Energie, Mines (Re3EMOA : GT5)

Les estuaires et les zones côtières sont des milieux où se reproduit, grandit ou transite d'espèces aquatiques, qui font l'objet d'une intense exploitation. Ils sont qualifiés d'habitats halieutiques essentiels.
L'objectif de cette étude a été de mettre en évidence les impacts de la pollution côtière sur la vie des poissons dans la zone de Soumba à Dubréka puis établir des mesures de bonne pratique.
A travers une consultation des cadres et analyse des archives, une enquête a été effectuée auprès des acteurs (Pêcheurs, agriculteurs, riverains). Ensuite les types de polluants et leurs l'effets sur les ressources halieutiques ont été ont été identifiés et évalués. En fin des mesures de bonne pratique ont été proposées.
Les résultats de l'analyse parasitologique n'ont décelé aucuns ectoparasites pour toutes les espèces. Cependant des endoparasites variables (01, 02 et 03) ont été respectivement trouvé chez : *Etmalosa fimbriata*, *Chroroscombrus chrysurus*, *Pseudotolhitus elongatus.* Les résultats obtenus sur *les* facteurs analysés se présentent comme suit : **pH** (8,1 ;8,3 ;8,00) ; **conductivité** (40800µS/cm ;40100µS/cm ;39900µS/cm) ; **salinité** (21200ppm ;21300ppm ;21700ppm) ; **turbidité** (54 NTU ;50 NTU ;182 NTU) ; **oxygène dissous** (10,8 mg/L ;11,2 mg/L ;11,7 mg/L) ; **Température** (20,2°C ;19,8°C ;23,4°C) ; **Cuivre** (<0,1mg/L ;<0,1mg/L1 ;<0,1mg/L).
Mots Clés : Pollution côtière ; Ressources halieutiques

Effect of coastal pollution on fishery resources: case of some fish species encountered in the Soumba area (Dubreka)

Estuaires and Coastal areas are environments where aquatic species reproduce, grow or transit, which are subject to intense exploitation. They are qualified as essential halieutic habitats.
The objective of this study was to highlight the impacts of coastal pollution on fish life in the Soumba area of Dubréka and then to establish good practice measures.
Through a consultation of the frameworks and analysis of the archives, a survey was carried out among the actors (fishermen, farmers, local residents). Then the types of pollutants and their effects on fishery resources were identified and evaluated. Finally, good practice measures were proposed.
The results of the parasitological analysis did not detect any ectoparasites for all species. However, variable endoparasites (01, 02 and 03) were respectively found in : Etmalosa fimbriata, Chroroscombrus chrysurus, Pseudotolhitus elongatus. The results obtained on the analyzed factors are as follows: pH (8,1 ;8,3 ;8,00) ; conductivity (40800µS/cm ;40100µS/cm ;39900µS/cm) ; salinity (21200ppm ;21300ppm ;21700ppm) ; turbidity (54 NTU ;50 NTU ; 182 NTU); dissolved oxygen (10.8 mg/L;11.2 mg/L;11.7 mg/L); temperature (20.2°C;19.8°C;23.4°C); copper (<0.1mg/L;<0.1mg/L1;<0.1mg/L).
Keywords : Coastal pollution ; Fishery resources.

INTRODUCTION

En Afrique de l'Ouest, la plupart des eaux usées municipales et industrielles sont déversées sur le littoral avec peu ou pas de traitement, accroissant les risques pour la santé publique. Moins de 10 % des zones urbaines africaines sont dotées de systèmes de collecte des eaux usées. Par conséquent, seule une infime partie des eaux usées est traitée [1]
La pollution menace la santé des poissons, qui sont une ressource essentielle en Afrique de l'Ouest et une source première de protéines pour les populations côtières. Elle diminue le rendement des pêcheries par la dégradation de l'habitat naturel, l'accroissement de la mortalité des œufs et la baisse de leur qualité. Les prises légales de poisson a permis d'identifier les principaux problèmes environnementaux : déchets issus du transport maritime, marées noires, mauvaise gestion des eaux de ballast, dragage, rejet d'effluents, qualité de l'eau, bruit, poussière, pollution atmosphérique et dégradation des habitats [2]
La pêche peut également contribuer à la pollution. Les filets et autres équipements abandonnés se rajoutent à la masse de déchets qui obstruent les systèmes de drainage, aggravant l'impact des inondations et abîmant les écosystèmes naturels. [3]
Une pollution prolongée peut détériorer les écosystèmes côtiers et marins, ensuite mettre en péril la subsistance de communautés entières. [4]
En Guinée, les principaux contaminants qui affectent les environnements marins et côtiers proviennent des différents rejets et/ou déversements de déchets et les eaux usées consommatrices d'oxygène

(essentiellement les substances organiques dont la décomposition entraîne un épuisement de l'oxygène) d'une part et les agents contaminants ; les engrais ; les produits chimiques organiques, notamment les pesticides, les tensio-actifs et divers produits ou déchets industriels ; les hydrocarbures ; les minéraux et les composés chimiques ; les sédiments composés de particules minérales extrait du sol ; les substances toxiques provenant des activités minière, industrielle et médicale d'autre part. La mauvaise gestion des ordures ménagères et/ou déchets solides ; les systèmes de refroidissement de l'eau des unités industrielles, minières et des centrales, notamment les centrales thermiques de Conakry, de Fria et de Kamsar, représentent des sources de pollution qui dégradent les zones côtières, affectent l'équilibre de cet écosystème et contaminent la faune et la flore côtière marine. [5]
La préservation de la santé publique et la protection de l'environnement sont des raisons qui ont motivées le choix de cette thématique.

Présentation de la zone d'étude

La préfecture de Dubréka est située à 50 km à l'Est de la capitale (Conakry), elle appartient à la zone côtière de la Guinée maritime. Elle est comprise entre 9°45' et 10°50' de latitude nord, 13°20' et 13°50' de longitude ouest, avec une altitude de 15 m.

La préfecture de Dubréka est limitée : à l'Est par les préfectures de Coyah et Kindia ; à l'Ouest par l'Océan Atlantique et Conakry ; au Nord par les préfectures de Boffa, Fria, et Télimélé ; au Sud par la préfecture de Coyah. Dubréka compte dans sa circonscription géopolitique six (6) sous-préfectures (Khorira, Tanènè, Tondon, Bady, Faléssadé et Ouassou) et la Commune Urbaine. Elle couvre une superficie de 5. 676 km^2, pour une population de 352.859 habitants, soit une densité de 62 habitants/km^2. (Institut.national.de.la.statistique, 2016).

Le ‘’Port Nègrier de Koliensira’’ communément appelé ‘’Soumba’’ fut le premier point de chute des Nègrier Guinéens à destination de l'Europe et de l'Amérique. Le débarcadère de Soumba est un lieu historique qui prend le nom du fleuve Soumba et le fleuve Soumba aussi a pris le nom du premier empereur de la ville de Dubréka ‘’Soumba Toumany’’ (Archives de la Mairie de Dubréka., 2017).
Soumba regorge plusieurs organisations socio-professionnelles dans le domaine de la pêche artisanale, qui sont entre autres : l'association des (pêcheurs artisanaux, armateurs, le groupement des femmes mareyeuses et fumeuses, l'association des bucherons etc. (Archives de la DPPAEMD., 2017).

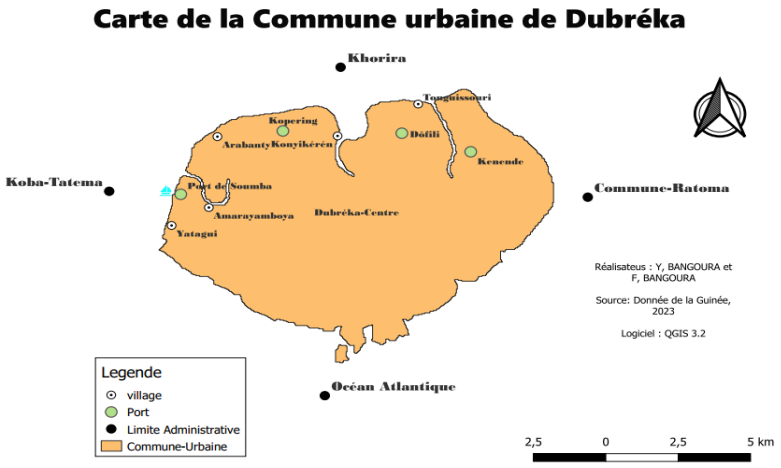


Figure 1 : Carte de Commune urbaine de Dubréka

Matériel utilisé

Matériel animal

Tableau 1 : Matériel Biologique

Noms scientifiques	Noms locaux	Quantité
Ethmalosa fimbriata	Bonga	5
Cynoponcticus ferox	Mololo	5
Chloroscombrus chrysurus	Koto moni	5
Pseudotolithus elongatus	Bobo	5

Matériels divers

Tableau 2 : Autres matériels

Désignation	Quantité
Fiches d'enquête	30
Glacière	1
Balance électronique	1
Ichtyo mètre	1
Savon diama	1
Gants chirurgicaux (paquet)	3
Bocaux en verre	2
Bocaux en plastique	4
Microscope binoculaire	1
Plateau de dissection	1
Pipette non graduée	1
Boite de Pétri en verre	1
Boite de Pétri en plastique	1
Paire de ciseaux	1
Eau du robinet (en litre)	20
Eau distillée	3 flacons
Oxygénomètre	1
Turbidimètre	1
pH-mètre	1
Bouteille en plastique	3
Conductimètre	1
Clé d'identification des poissons	1

Méthodes

L'objectif de cette étude a été de mettre en évidence les impacts des polluants sur les ressources halieutiques dans la zone de Soumba à Dubréka et établir des mesures de bonne pratique.

Pour atteindre cet objectif, différentes structures, services et entités ont été nos lieux d'investigations ce sont :

Consultation des cadres et analyse des archives, Enquête auprès des acteurs (Pêcheurs, mareyeuses, ramendeurs, agriculteurs, riverains, industriels, carrières – mines etc.), Analyses de laboratoires (macroscopique et microscopique), Identification des types de polluants et leurs impacts, Proposition de mesures de gestion durable

RESULTATS ET DISCUSSION

Consultation des cadres et analyse des archives

La consultation des cadres du CNSHB, du CERESCOR et ceux de la Direction préfectorale a révélé que le plateau continental Guinéen est parmi les plus riches et diversifiés en ressources marines de la sous-région Ouest Africaine. Si dans le passé le stock halieutique Guinéen était considéré comme vierge, aujourd'hui tel n'est pas le cas beaucoup d'espèces se trouvent sur la liste rouge des espèces menacées de disparition suite à la pollution et à la surpêche. Les cadres du CERESCOR et du CNSHB affirment que les acteurs ne respectent pas la réglementation, entre autres : l'utilisation des engrais et herbicides, les mailles des filets de pêche et l'utilisation du mono-filament, l'urbanisation aggravée par la pression démographique.

Résultats de l'enquête auprès des Pêcheurs (sur l'effet des filets)

Le résultat de l'impact des filets se trouvent mentionnés dans le camembert ci-dessous

Les résultats de cette figure nous montrent que les filets perdues ou abandonnés effectuent une pêche indéfinie des poissons et leurs proies à hauteur de 38% ces produits trouvent la mort dans les filets et deviennes directement des polluants dans le milieu. Ces filets pourraient aussi détruire le lieu de reproduction et de frayeur des espèces de poissons à un taux de 62%. Ce résultat est conforme à celui de (Agence des Aires Marines Protégées, 2018) qui souligne que, les engins de pêche perdus, tels que filets, casiers, palangres, continuent leurs captures pendant très longtemps.

Pour différentes espèces et la décomposition de ces prises peut attirer des prédateurs qui seront à leur tour pris au piège. C'est ce qu'on appelle « la pêche fantôme ».

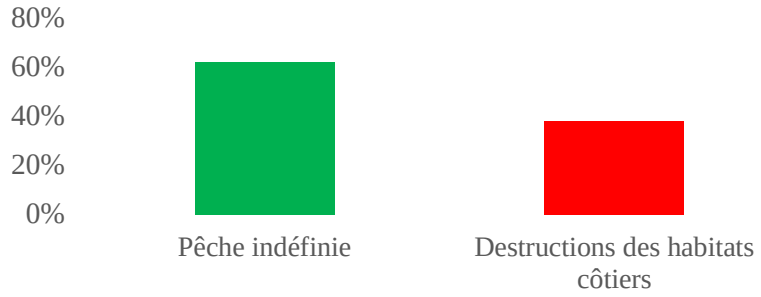


Figure 2 : Effets des filets abandonnés sur les poissons à Soumba

De l'analyse de laboratoire

Les résultats de l'analyse de laboratoire sont consignés ans le tableau suivant

Tableau 3 : Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons d'eau

Paramètres Analysés	Débarcadère de Soumba E_1	Débarcadère Soumba - Kopering E_2	Débarcadère de Kopering E_3	Unités	Normes
pH	8,1	8,3	8		8,2
Conductivité	40800	40100	39900	µS/cm	50.000 µS/cm
Salinité	21,2	21,3	21,7	g/L	35g/L
Turbidité	74	50	182	NTU	0,5 NTU
Oxygène	10,8	11,2	10,7	mg/l	7mg/l ;6mg/L ; 5mg/L
Température	20,2	19,8	23,4	°C	23 à 26°C
Taux de cuivre	<0,1	<0,1	<0,1	mg/l	0,5 mg/L

A l'analyse, les valeurs de la conductivité et de salinité de la qualité de l'eau de mer sont inférieurs aux normes internationales. Les valeurs de pH des trois (3) échantillons sont proportionnels et toutes basiques. Ce résultat est conforme à celui de [6] qui affirme que le pH de l'eau de mer est légèrement basique avec un pH = 8,2. Les résultats des analyses d'eau de la conductivité exprimée en micro siemens, et de la salinité exprimée gramme par litre (g/L) sont inférieurs à ceux de (François.de.Dardel., 2011) qui souligne que la conductivité de l'eau de mer est environ de 50 ms/cm (50.000µs/cm) et la salinité a une valeur moyenne de 35g/l. Cette différence de résultat serait due au fait que l'eau de Soumba reçoit souvent des eaux venant du continent (ruissellement) choses qui pourraient affaiblir le taux de salinité et de conductivité de l'eau de mer. L'élévation des turbidités sont fonctions des activités pratiquées, elle est plus plus élevée ou les activités sont intenses, c'est le cas du débarcadère de Kopering et de Soumba qui présentent des turbidités respectives de 182 et de 74 NTU. La zone intermédiaire entre les deux débarcadères possède une turbidité de 50 NTU moins élevée que les deux autres. Cette différence s'explique par la présence d'une forte concentration de particules solides qui occasionnent une turbidité excessive au niveau de notre zone d'investigation. Le taux de l'oxygène dissout et de la température de l'eau de mer à Soumba tienne la normalité et concordent avec ceux de[7] qui affirme que les concentrations en oxygène dissous devraient être supérieures à 5 mg/l pour une température d'eau se situant entre 20 et 25°C. Le seul métaux lourd (le cuivre)) a été l'objet d'analyse, et la valeur trouvée est inférieure à 0,1mg/l. ce qui dénote une faible contamination par le cuivre. Ce résultat est différent de celui trouvé par[8] qui a trouvé les concentrations de cuivre dans la Méditerranée égale à 0,2 - 50mg/l à proximité de sources ponctuelles. Cette différence pourrait est due à une pollution plus élevée en métaux lourds par les bateaux, les usines et d'autres rejets particulièrement en cuivre dans la Méditerranée.

Effets des endoparasites

Tableau 4 : Résultats d'analyse des endoparasites chez les poissons

N°	Espèces de poissons	Nombre d'échantillons	Poissons parasités	Poissons non parasités	Taux	Parasites identifiés	Organes parasités
1	*E. fimbriata*	5	1	4	20%	Nématode	Gonade et estomac
2	*Pseudotolhitus elongatus*		3	2	60%	Nématode de et Trématode	
3	*Chroroscombrus chrysurus*	5	2	3	40%	Nématode	
4	*Cynoponcticus ferox*	5	3	2	60%	Nématode/Trématode	

Tableau 2 : Résultats de détermination des endoparasites

Les résultats de ce tableau nous montrent que parmi les 20 individus analysés, 9 étaient parasités soit un taux de 45%., nous pouvons donc conclure que la pollution biologique par les endoparasites dans la zone de Soumba est élevée car plus de la moitié des sujets analysés sont positifs, résultats qui congrues à ceux de [9] affirmant que, les polluants favorisent un taux de parasitisme accru chez les animaux aquatiques, en particulier les poissons.

Effets des matières plastiques

Les résultats auxquels nous avons abouti sont mentionnés dans la figure ci-dessous :

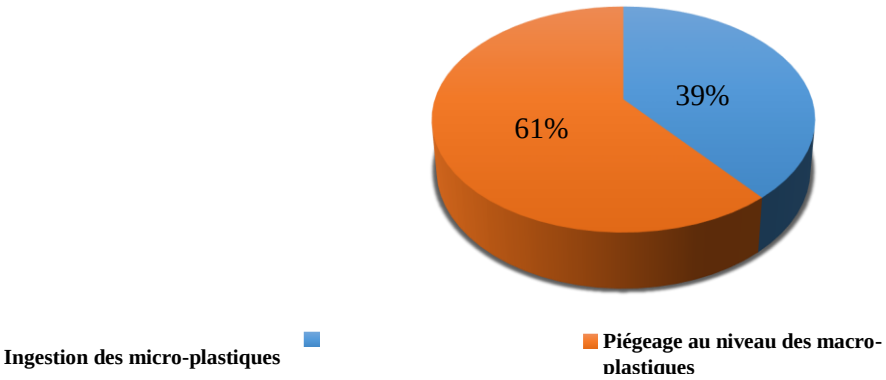


Figure 3 : Effets des matières plastiques dans la zone de Soumba

De cette figure, nous constatons que 39% des poissons ingèrent des déchets plastiques (micro-plastiques) en les confondant souvent à de la nourriture et 61% le piégeage de certaines espèces de poissons par les micro-plastiques qui provoquera aussitôt leurs asphyxies. Ces résultats sont différents de ceux trouvés par [10] qui soutient que le vrai danger est l'altération de l'équilibre des écosystèmes engendrée par le transport d'espèces invasives sur de longues distances**.** En plus la différence notoire est le degré de contamination par les polluants dans les zones d'investigations.

Résultats de l'analyse des eaux usées

Les résultats des eaux usées se trouvent mentionnés dans la figure ci-dessous :

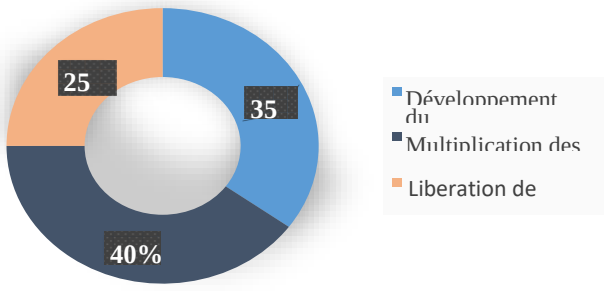


Figure : Effets des eaux usées sur les poissons

Le constat dans cette figure, est le développement anarchique de 35% de phytoplanctons suite à l'apport des polluants que les eaux usées (Azote, phosphores) apportent, ces phytoplanctons utiliserons l'oxygène dissous et cela favorisera l'asphyxie et le péril des poissons qui s'y trouvent. Les eaux usées contiennent 25% de détergents qui polluent les milieux et provoquent la migration des ressources halieutiques notamment les poissons, notons également que l'apport de ces polluants bénéfiques pour les plantes entrainent un développement de 40% des parasites qui peuvent infectés les poissons. Ces résultats équivalent à ceux de [11] qui soutient que les substances toxiques contenues dans les eaux usées peuvent avoir de graves conséquences sur les milieux aquatiques, ceci favorise le développement rapide d'algues qui peuvent asphyxier les herbiers et les récifs coralliens.

Conclusion

Au terme de nos travaux de recherche sur le thème **: « Effets de la pollution côtière sur les ressources halieutiques : cas de quelques espèces de poissons rencontrées dans la zone de Soumba (Dubréka) »**, nous constatons que le taux de pollution qui affecte la zone côtière de Soumba est très élevé (déchets plastiques, eaux usées, résidus d'usines etc…). La démographie galopante favorisant ainsi une importante pollution au niveau des côtes, pouvant porter préjudice aux ressources halieutiques. Dans les activités de pêches, nous remarquons que l'abandon des filets à l'abord, l'utilisation des filets non recommandés (Pêche fantôme), la perte également d'autres filets effectuent une pêche fantôme et polluent nos eaux côtières et marines. Les analyses de laboratoire du matériels expérimentales confirme effectivement la présence des polluants biologiques, chimiques, physiques ainsi que des parasites. Cette pollution entraine de très graves conséquences sur les ressources halieutiques. Il faut rappeler que cette intensification de pollution physique, chimiques et biologiques est le résultat de non application des règles de législation environnementales, hygiéniques non seulement par les riverains, mais aussi par les autorités en charges des questions environnementales. Néanmoins, à l'issue des constats, nous avons fait ressortir non seulement des impacts négatifs de ces polluants sur les ressources halieutiques mentionnés dans les résultats, mais aussi proposer des mesures de gestion durable de différents polluants respectueuses de l'environnement.

Bibliographie

1 - Banque mondiale, 2012. Baissons la chaleur : Pourquoi il faut absolument éviter une élévation de 4°C de la température de la planète. Washington, DC

2 - Echart, J., K. Ghebremichael, K. Khatri, H. Mutikanga, J. Sempewo, S. Tsegaye, and K. Vairavamoorthy, 2012. Background report for The Future of Water in African Cities: Why Waste Water ? Integrated Urban Water Management. Banque mondiale, Washington, DC.

3 - "Protecting West African Fisheries." http://www.worldbank.org/en/results/2013/03/28/ protecting-west-african-fisheries 2013.

4 - A.I.E.A. (Agence Internationale de l'Energie Atomique). (2020). Pollution côtière et marine.

5 - FEM/FAO (2006) Rapport Consultation Nationale des Acteurs de l'Environnement Marin et Côtier du Projet Grand Ecosystème Marin du Courant des Canaries -GEMCC, 22p.

6 - Université.de.Picardie. J.V. J.V. (2006). *Les Océans.*

7 - CRE.Laurentides. (2009). L'oxygène dissous

8 - UNEP. (1996). Evaluation de l'Etat de la Pollution de la Mer Méditerranée par le Zinc, le Cuivre et leurs Composés. Dans P. d. l'Environnement

9 - R. A. Khan, D. E. Barker, R. Hooper, E. M. Lee, K. Ryan, K. Nag* Department of Biology and Ocean Sciences Center, Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, A1C 5S7, Canada

10- Observatoire.de.l'environnement. (2012). Rejets d'eaux usées.

11- Observatoire.de.l'environnement. (2012). Rejets d'eaux usées.

Impact de l'installation des ports minéraliers sur l'ichtyofaune du fleuve Fatala dans la préfecture de Boffa.

Sâa Moussa KAMANO[1 *], Yamoussa BANGOURA[1], Mariama DIALLO[2], Thierno Salmana DIALLO[1].

**Email : saamoussa2005@yahoo.fr ; Tel :(00224) 628 63 01 33*
[1]Institut Supérieur des Sciences et de Médecine Vétérinaire de Dalaba-Guinée
[2]Centre National des Sciences Halieutiques de Boussoura-Conakry(Guinée)
Chimie de l'Eau, Environnement, Energie, Mines (Re3EMOA : GT5)

Les produits halieutiques constituent l'une des principales sources de protéine animale et de revenus pour les populations riveraines de la Fatala. Actuellement, l'installation des ports minéraliers menace directement les ressources de ce fleuve en polluant leur milieu de vie, les contraignant à migrer.
L'objectif de cette étude a été d'évaluer l'impact de l'installation des ports minéraliers sur l'ichtyofaune du fleuve Fatala afin de contribuer à sa protection.
La méthodologie suivante a été adoptée : **(1)** Consultation des cadres et exploitation des archives ; **(2)** Enquête auprès des sociétés minières ; **(3)** Enquête auprès des acteurs de la pêche ; **(4)** Analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve ; **(5)** Cartographie spatio-temporelle du fleuve Fatala avant et après l'installation des ports minéraliers ; **(6)** Récapitulatif des impacts de l'installation des ports minéraliers.
L'analyse des paramètres physico-chimiques de trois (3) échantillons d'eau du fleuve a indiqué que les paramètres : Matière en Suspension (48 ; 30 ; 44) mg/l ; turbidité (49,1 ; 29,7 ; 46,1) UTN ; fer total (0,9 ; 0,7 ; 0,9) mg/l ; salinité (283 ; 389 ; 588) mg/l et oxygène dissous (8,4 ; 8,3 ; 8) mg/l ne sont pas dans les normes recommandées par l'OMS.
Mots clés : Impact ; ports minéraliers ; ichtyofaune ; fleuve Fatala.

Impact of the installation of ore ports on the ichthyofauna of the Fatala River in the prefecture of Boffa.

Fish products are one of the main sources of animal protein and income for the populations living along the Fatala. Currently, the installation of ore ports directly threatens the resources of this river by polluting their living environment, forcing them to migrate.
The objective of this study was to assess the impact of the installation of ore ports on the ichthyofauna of the Fatala River in order to contribute to its protection.
The following methodology was adopted: (1) Consultation of executives and use of archives; (2) Survey of mining companies; (3) Survey of fishing stakeholders; (4) Analysis of the physico-chemical parameters of the river water; (5) Spatio-temporal mapping of the Fatala River before and after the installation of the ore ports; (6) Summary of the impacts of the installation of ore ports.
The analysis of the physico-chemical parameters ofthree (3) river water samples indicated the parameters: Suspended Solids (48; 30; 44) mg/l; turbidity (49.1; 29.7; 46.1) NTU; total iron (0.9; 0.7; 0.9) mg/l; salinity (283; 389; 588) mg/l and dissolved oxygen (8.4; 8.3; 8) mg/lare not within the standards recommended by the WHO.
Key words: Impact; ore ports; ichthyofauna; Fatala River.

INTRODUCTION

Le poisson constitue l'une des principales sources de protéine animale dans le monde, et de revenus pour les professionnels de la pêche. Mais les activités de l'homme menacent directement son existence en s'attaquant à son milieu de vie, le contraignant à migrer ou conduisant à son extinction, comme c'est le cas dans la plupart des cours d'eau à l'échelle mondiale.

On estime que 71 pays à faibles revenus représentent actuellement près de 80% de la production mondiale des pêches de capture en eaux intérieures. Ces pêcheries sont une source de protéines, micronutriments, lipides indispensables pour des millions de personnes, notamment dans les pays en développement[1].

Les fleuves guinéens sont très riches en biodiversité aquatique et constituent le lieu de plusieurs activités, dont l'exploitation des ressources halieutiques. Cependant, ces ressources sont menacées par la réalisation de nombreux ports minéraliers et cela risque de porter de graves préjudices à la biodiversité aquatique [2].

Le pays est devenu le deuxième producteur mondial de bauxite, avec l'installation de près de quinze (15) sociétés d'exploitation bauxitique entièrement concentrée sur le plateau Nord-Ouest du cadastre minier des préfectures de Boké et de Boffa. La nécessité d'évacuation d'énormes quantités de ce minerai a motivé la construction de plusieurs infrastructures de grande envergure au niveau des fleuves, affectant dangereusement ainsi l'ichtyofaune. La pêche, qui est la principale source de revenus des populations riveraines, est le secteur directement impacté par cette installation des ports minéraliers au niveau des fleuves [3].

Depuis quelques années, la préfecture de Boffa riche en ressources naturelles notamment la bauxite, connait un boom minier sans précédent, conduisant à une augmentation du nombre de sociétés minières. A date, plusieurs sociétés minières détiennent dans cette préfecture des permis de recherche et d'exploitation. Pour faciliter le transport du minerai, des ports minéraliers ont été installés le long du fleuve.

C'est dans le souci d'évaluer les impacts de l'installation de ces ports minéraliers sur l'ichtyofaune du fleuve Fatala que cette étude a été menée.

MATERIEL ET METHODES

1. Présentation de la zone d'étude

La Préfecture de Boffa, située entre 10°2' de latitude Nord sur le 11ème parallèle et 18° de longitude Ouest, et une altitude moyenne de 30m, se trouve dans l'Ouest de la République de Guinée et au Nord de la Capitale Conakry. Elle fait partie de la région administrative de Boké. Elle couvre une superficie de 5 050 km^2 et comptait 212 583 habitants en 2014, soit une densité moyenne de 45 habitants par km^2. Cette population est répartie entre 36 districts et 178 secteurs [4].

Elle est composée de sept (7) sous-préfectures qui sont : Colia ; Douprou ; Koba ; Lisso ; Mankoutan ; Tougnifili ; Tamita et la Commune Urbaine [5].

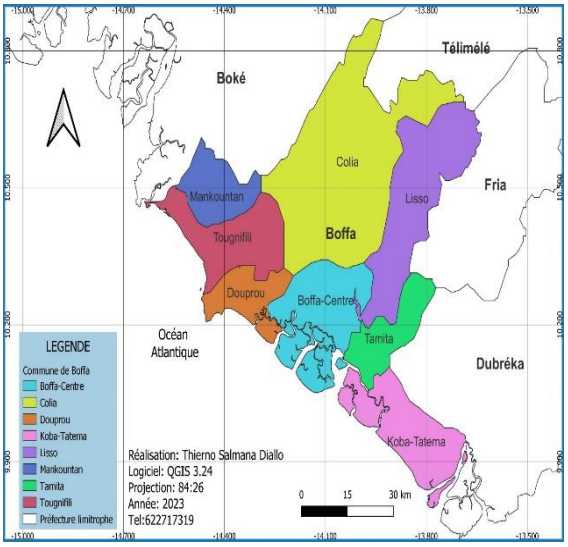


Figure 1 : Préfecture de Boffa

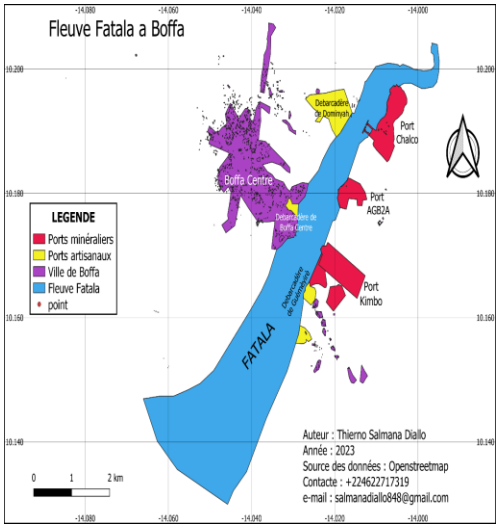


Figure 2: Fleuve Fatala

2. Matériel

Tableau I : Matériel utilisé

	Désignation	Quantité
1.	Poissons (pièces)	112
2.	Eau(ml)	1500
1.	Fiches d'enquête	76
2.	Ichtyo-mètre	1
3.	Balance électronique	1
4.	Electromètre HANNA	1
5.	Colorimètre DR/850 HACH	1
6.	Turbidimètre Lovibond Modèle TB210 IR	1
7.	Conductimètre 70+WATERPROOF	1
8.	Oxymètre WATERPROOF	1

3. Méthodes

La méthodologie a été structurée comme suit :

3.1. Consultation des cadres et exploitation des archives

Cette activité s'est réalisée à travers des séries d'entretiens auprès des différentes structures concernées, qui sont : le Centre National des Sciences Halieutiques de Boussoura (CNSHB), l'Agence Guinéenne d'Evaluation Environnemental (AGEE), le Centre de Recherche Scientifique de Conakry-Rogbané (CERESCOR), la Direction Préfectorale de la Pêche et de l'Economie Maritime de Boffa, la Direction Préfectorale de l'Environnement et du Développement Durable de Boffa, la Direction Préfectorale des Mines et de la Géologie de Boffa, l'Agence de Navigation Maritime (ANAM) de Boffa. Ces entretiens ont porté sur la connaissance des ports minéraliers, le nombre de ports installés sur la Fatala, les impacts potentiels sur l'ichtyofaune et les débarcadères les plus impactés.

3.2. Enquête auprès des acteurs de la pêche

Une enquête auprès des principaux acteurs de la pêche (pêcheurs, mareyeuses, fumeuses) affectés par l'installation des ports minéraliers au niveau du fleuve a été effectuée à l'aide des fiches préétabli, au niveau de quatre (4) ports artisanaux à savoir le port de Boffa-Centre, Guèmèyirè, Domiyah et Biyeyah.

3.3. Analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve

Les échantillons ont été prélevés au niveau des trois ports minéraliers longeant la Fatala et les paramètres comme la température, le pH, l'Oxygène dissous, la conductivité, salinité, les solides totaux dissous, la turbidité, les matières en suspension, les nitrates, les nitrites ont été déterminés.

3.4. Cartographie spatio-temporelle du fleuve Fatala avant et après l'installation des ports minéraliers

À ce niveau, nous avons utilisé le logiciel Google Earth pro, pour avoir des images satellitaires sur les ports minéraliers au niveau du fleuve Fatala et produire des cartes de la zone avant et après l'installation de ces derniers.

3.5. Saisie, traitement et analyse des données collectées

Nous avons utilisé le logiciel sphinx pour la confection des fiches d'enquêtes pour le terrain, effectuer le traitement et analyse des données collectées à travers Microsoft Excel 2016, ensuite saisi les résultats obtenus à travers Microsoft Word 2016. Les logiciels Google Earth et QGIS 3.24 ont été utilisés pour la confection des cartes, et enfin Mendeley pour les références bibliographiques.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Consultation des cadres et exploitation des archives

La consultation des cadres nous a révélé que les ports minéraliers ont un impact négatif considérable sur la vie aquatique. Ces cadres soutiennent également que l'estuaire de la Fatala est classé site Ramsar et il est démontré que plusieurs espèces aquatiques viennent se reproduire dans cette zone. Les débarcadères les plus impactés par les activités minières sont : Boffa-Centre, Guèmèyirè, Domiyah et Biyeyah. Les principaux impacts des activités minières de la zone sont : le dragage, la pollution, les nuisances sonores, l'éclairage nocturne, la destruction de la mangrove et les accidents. Les archives exploitées ont également permis d'avoir la liste des différentes sociétés minières implantés dans la préfecture de Boffa.

2. Enquête auprès des acteurs de la pêche

Pour s'enquérir des difficultés auxquelles les pêcheurs sont confrontés dans l'exercice de leurs activités. Les résultats obtenus sont mentionnés sur la figure 3.

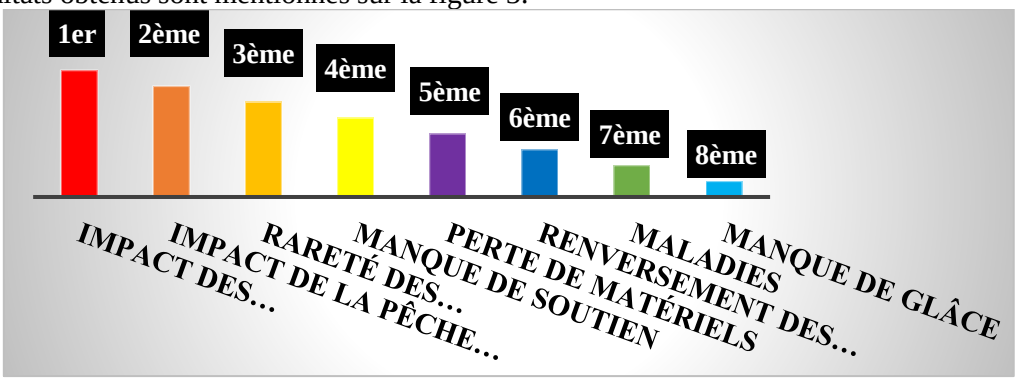


Figure 3 : Difficultés rencontrées dans l'exercice de la pêche

Il ressort de cette figure que l'impact négatif des activités minières reste le plus grand problème dans l'exercice de la pêche dans cette zone depuis l'installation de 3 ports minéraliers sur la Fatala, suivi de la pêche semi-industrielle qui frauduleusement occupe la zone de pêche artisanale. Les pêcheurs se plaignent aussi de la rareté des ressources halieutiques, d'un manque d'accompagnement de l'Etat et des sociétés minières, des pertes de matériel de pêche dans l'eau, de renversement des barques pendant la pêche, de maladies, et de manque de glace.

Pour en savoir plus sur les impacts des activités minières sur la pêche, nous avons obtenu les résultats qui sont consignés sur la figure 4.

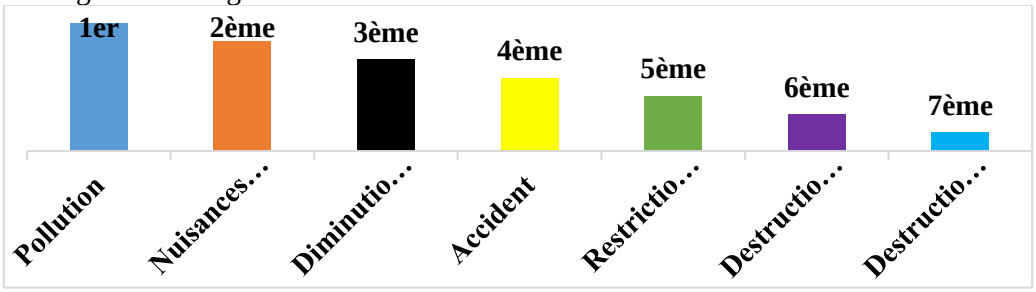


Figure 4 : Problèmes liés aux activités minières

De cette figure, nous constatons qu'il y'a une multitude de problèmes à savoir : la pollution du fleuve par le déversement de la bauxite dans l'eau, les nuisances sonores, la diminution des débarquements de poisson, des accidents fréquents entre les embarcations de pêche et les bateaux minéraliers qui sont d'ailleurs documentés par les révélations du quotidien d'informations www.guineenews.org sur les cas de morts de plusieurs pêcheurs sur la Fatala à la suite d'accidents entre les bateaux minéraliers et les embarcations de pêche. Comme. Nous avons aussi constaté la restriction de la zone de pêche par l'implantation des bouées pour la navigation des bateaux, la destruction des engins de pêche posés dans le fleuve, ainsi que la destruction des barques au quai par les tourbillons créés par le passage des bateaux.

3. Analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve

Les résultats de cette investigation sont mentionnés dans le tableau II :

Tableau II : Résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques

Paramètres	**Port Chalco**	**Port AGB2A**	**Port Kimbo**	**Norme OMS 2011**
Température (°C)	28,1	27,8	28,3	15 - 35
pH	6,8	7,1	7,3	6,5 - 9
Conductivité (µs/cm)	220	200	240	200-1000
TDS (mg/l)	110	100	120	≤ 1000
MES (mg/l)	48	30	44	≤ 5
Turbidité (UTN)	49,1	29,7	46,1	≤ 5
Nitrate (mg/l)	23	14,8	19,6	≤ 50
Nitrite (mg/l)	0,3	0,2	0,2	≤ 3
Fer total (mg/l)	0,9	0,7	0,9	≤ 0,5
Salinité (mg/l)	283	389	588	≤ 200
Oxygène dissous (mg/l)	8,4	8,3	8	≥ 10

De ce tableau, nous retiendrons que seulement la Matière en Suspension (48-30-44)mg/l, la Turbidité (49,1 ; 29,7 ; 46,1)UTN, le Fer total (0,9 ; 0,7 ; 0,9)mg/l, la Salinité (283 ; 389 ; 588)mg/l et l'Oxygène dissous (8,4 ; 8,3 ; 8)mg/l ne sont pas dans les normes de l'OMS et cela s'expliquerait par le rejet de la bauxite dans l'eau lors du chargement dans les barges, entrainant une réelle augmentation de la turbidité et de la Matière en Suspension et diminuant ainsi l'oxygène dissous dans l'eau. L'augmentation de la turbidité peut également être provoquée par le trafic des barges minéralières dans le fleuve. L'élévation du fer total serait due au déversement de la bauxite dans l'eau qui est constituée en partie de fer, tandis que l'augmentation de la salinité s'expliquerait par les caractéristiques de la zone de l'estuaire. Cette augmentation de la Turbidité et de la Matière en Suspension pourrait conduire à l'appauvrissement du milieu en empêchant les rayons solaires de pénétrer l'eau grâce auxquels les phytoplanctons effectuent la photosynthèse. La diminution de l'oxygène dissous dans l'eau et l'élévation du fer total, conduisent à l'asphyxie des organismes aquatiques où à leurs fuites vers un meilleur refuge répondant à leurs besoins. Nos résultats sont conformes à ceux trouvés par [6] du CERESCOR dans la même zone d'étude

4. Cartographie spatio-temporelle du fleuve Fatala avant et après l'Installation des Ports Minéraliers

Pour avoir une vue des changements observés sur l'occupation du sol sur les rives de la Fatala depuis l'installation des ports minéraliers, nous avons produit des cartes de la zone avant et après l'installation des infrastructures portuaires.

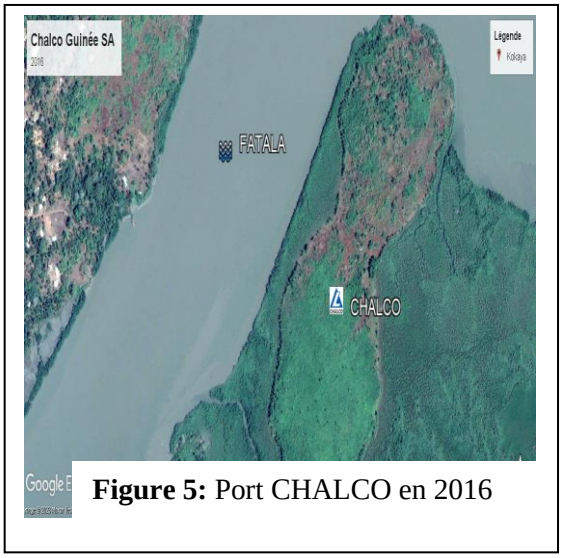


Figure 5: Port CHALCO en 2016



Figure 6: Port CHALCO en 2023



Figure 7**:** Ports AGB2A et KIMBO en 2016



Figure 8 : Ports AGB2A et KIMBO en 2023

En examinant cette évolution spatio-temporelle, nous observons les variations dues à l'occupation du sol sur les rives de la Fatala avant et après l'installation des ports minéraliers. Les changements enregistrés concernent globalement la destruction de la mangrove au profit des installations portuaires. Ces mangroves représentent l'habitat de nombreuses espèces aquatiques, elles sont également connues pour leur rôle de nourriceries et de frayères pour certaines ressources halieutiques et entrant en grande partie dans la productivité ichtyologique. Nos résultats sont conformes à ceux trouvés par [2] qui affirment que les écosystèmes de mangrove jouent un rôle important en termes de séquestration du carbone, de purification des eaux usées, de reproduction et d'alimentation pour les organismes aquatiques. Déjà soumises à de fortes pressions anthropiques, elles seront davantage menacées par la construction des infrastructures

portuaires. D'après les enquêtes réalisées par [2] l'aménagements des infrastructures portuaires de la Compagnie des Bauxites de Guinée (CBG) à Kamsar, à provoquer l'érosion côtier de l'île Taidy.

CONCLUSION

Au terme de nos travaux de recherche scientifique portant l'Impact de l'installation des ports minéraliers sur l'ichtyofaune du fleuve Fatala dans la préfecture de Boffa **,** il est à retenir que l'installation des ports minéraliers sur la Fatala a eu des effets néfastes considérables sur la vie aquatique du fleuve, principalement sur le poisson qui est la principale cible de l'étude. Tous les acteurs enquêtés révèlent une raréfaction de plusieurs espèces de poissons, particulièrement *Ethmalose fimbriata* communément appelé ''Bonga'', *Pseudotolithus elongatus* localement appelé ''Boboé'' et *Pseudotolithus sp* localement appelé ''Sonaa'' méritant toutes une protection d'urgence. Ces effets néfastes impactent aussi sur la pêche qui est la principale activité des populations riveraines, qui subissent des destructions d'embarcations, de matériels ou d'accident conduisant à des cas de perte en vie humaine. Nous avons constaté un manque d'informations sur l'impact des ports minéraliers sur l'ichtyofaune de la part des parties prenantes et ainsi qu'un manque de dialogue entre les sociétés minières et les acteurs de la pêche. Les pêcheurs sont empêchés de mener toute activité auprès des ports minéraliers et du corridor de navigation. Les enquêtes menées sur le terrain ont permis d'identifier les zones de pêche, les types d'embarcations et d'engins rencontrés. L'inventaire ichtyologique a montré que la zone est très riche en poissons et les familles et les genres sont nombreux. Par ailleurs, l'analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve a mis en évidence une pollution affectant l'écosystème aquatique. D'ailleurs certaines espèces inventoriées sont répertoriées comme *En danger où Vulnérable* par l'Union International des Conservateurs de la Nature (UICN).

BIBLIOGRAPHIE

[1] D. Bartley, "Peche continentale: une précieuse ressource," *SAMUdRA*, p. 35, 2016.
[2] Diallo M et al., "Modèle de critères prenant en compte la biodiversité halieutique en planification stratégique portuaire en Guinée.pdf." p. 28, 2019.
[3] Doumbouya A, Détermination des zones d'intérêt biologique, sensibles et vulnérables à l'implantation des infrastructures en Guinée : cas du Delta du Kapatchez. 2020.
[4] INS, "Rapport d'analyse des données du RGPH3 Thème : Etat et Structure de la population," 2017.
[5] Camen Resources, "Etude d'impact environnemental et social du projet d'exploitation de bauxite du permis de Guinean Brain Touch (Préfecture de Boffa)," 2017.
[6] Conté S et al., "Etude hydrologiques et hydrodynamiques de l'estuaire du fleuve Fatala dans le cadre des aménagements cotières," pp. 1–22, 2020.

Évaluation du niveau d'épuisement de l'ichtyofaune du fleuve Niger, Commune urbaine de Faranah

Daouda KONATE[1] *, Facinet BANGOURA[2], Mohamed SAMOURA[1], Mohamed Bolly CAMARA[1].

[1]*Institut Supérieur des Sciences et de Médecine Vétérinaire de Dalaba*
[2]*Université Jean Lorougnon Guede-Daloa-RCI*
*Email : daoudakonate48@gmail.com ; Tel : 628 58 26 07

Résumé
En Guinée, plus particulièrement dans la Commune urbaine de Faranah, le fleuve Niger, subis une forte pression des activités anthropiques, à travers l'utilisation des produits chimiques, la destruction des galeries forestières et des engins de pêche non conventionnels.
L'objectif de cette étude a été d'évaluer les menaces sur l'ichtyofaune du fleuve Niger dans la Commune urbaine de Faranah afin de proposer des mesures correctives pour une gestion durable.
La méthodologie suivante a été adoptée : 1- Consultation des cadres et analyse des archives ; 2- Enquête auprès des acteurs ; 3- Évaluation de l'effort de pêche ; 4- Récapitulatif des activités les plus menaçantes de l'ichtyofaune ; 6- Détermination du niveau d'exploitation de l'ichtyofaune ; 7- Traitement de données.
Les pêcheurs ont révélé qu'il y a 3 types d'engins : l'épervier, les filets calés et les nasses de mailles variantes entre 12 à 21 mm. L'effort de pêche a baissé ces dernières années passant de 13547 kg en 2013 à 1235 kg en 2020.
Les espèces de poissons inventoriées sont : *Bagrus bayad*, *Distichodus engycephalus, Lates niloticus.*
Au terme de cette étude, le niveau d'épuisement du fleuve Niger a été évalué et quelques mesures de lutte ont été proposées.
Mots clés : évaluation ; épuisement de ichtyofaune

Abstract
In Guinea, more particularly in the urban commune of Faranah, the Niger River is under strong pressure from anthropic activities, through the use of chemicals, the destruction of forest galleries and unconventional fishing gear. The objective of this study was to evaluate the threats to the ichthyofauna of the Niger River in the urban commune of Faranah in order to propose corrective measures for a sustainable management.
The following methodology was adopted : 1- Consultation of the frameworks and analysis of the archives ; 2- Survey of the actors ; 3- Evaluation of the fishing effort ; 4- Summary of the most threatening activities for the ichthyofauna ; 6- Determination of the level of exploitation of the ichthyofauna ; 7- Data processing.
The fishermen revealed that there are 3 types of gears : hawksbill, sets nets and creels of varying mesh sizes between 12 and 21 mm. The fishing effort has decreased in recent years from 13547 kg in 2013 to 1235 kg in 2020.
The fish species inventoried are : Bagrus bayad, Distichodus engycephalus, Lates niloticus.
At the end of this study, the level of depletion of the Niger River was evaluated and some control measures were proposed.
Keywords : assessment ; ichthyofauna depletion

1. Introduction

Les cours d'eau constituent un patrimoine de haute valeur dans lequel les organismes aquatiques assurent leur reproduction, leur croissance et leur conservation.
Les écosystèmes aquatiques fournissent beaucoup de biens et de services qui ne sont pas souvent appréciés à leur juste valeur. Bien qu'ils jouent des rôles essentiels dans la conservation de la biodiversité, dans le fonctionnement des organismes aquatiques et dans le cycle de matières, ont subi sous l'effet anthropique la dégradation et la fragmentation des habitats, la pollution, l'envasement, la perturbation des fonctions écologiques qui ont conduit inévitablement à la régression d'organismes aquatiques en particulier les poissons **[3].**
Or, l'ichtyofaune, qui est l'ensemble des poissons d'un cours d'eau, constitue en particulier une source de protéines à coût réduit et de revenus pour les populations riveraines. Cependant, les activités anthropiques deviennent de plus en plus menaçantes pour les poissons **[8].**
En Afrique et par ailleurs, les milieux aquatiques continentaux sont tous particulièrement affectés par les activités humaines dues le plus souvent par des exploitations abusives et irrationnelles et des pollutions d'origines diverses. Les conséquences de ces activités amplifiées par l'accroissement de la population mettent en danger les ressources naturelles notamment la faune ichtyologique **[5].**.

En République de Guinée, plus particulièrement dans la Commune urbaine de Faranah, le fleuve Niger ne fait pas exception de ces pressions anthropiques (la destruction des berges et la réduction des galeries forestières par la confection des briques cuites, l'utilisation des engins de pêche non conventionnels dans les captures, la pratique des techniques de pêche destructives, l'usage des produits chimiques en agriculture, présence des décharges publiques le long du fleuve, occupation anarchique des rives, la pollution qui constituent l'ensemble des facteurs qui influencent la vie et le renouvellement de sa diversité ichtyologique). C'est dans cette perspective que nous avons choisi et traité ce thème « Évaluation du niveau d'épuisement de l'ichtyofaune du fleuve Niger, Commune urbaine de Faranah ».

2. Matériel et méthodes

Zone d'étude : la Commune urbaine de Faranah est une ville de la Haute Guinée située sur les rives du fleuve Niger ainsi que sur la nationale N2 entre Mamou –Kissidougou. Elle est le chef-lieu de la Région Administrative de Faranah avec une superficie de 1.968 Km^2 et d'une population de 83.333 habitants soit une densité de 42,34hbts/ km^2. Elle est limitée :

- À l'Est par la sous-préfecture de Beindou ;
- À l'Ouest par la sous-préfecture de Sandénia ;
- Au Nord par la sous-préfecture de Passaya ;
- Et au Sud par la sous-préfecture de Hèrèmakono ;
- Et la sous-préfecture de Gnaléah (Archive de la Direction Préfectorale de l'Habitat de Faranah, 2020).

Matériel utilisé

Pour la réalisation de cette œuvre, le matériel suivant a été utilisé :

Tableau I : Liste des matériels

Matériels	Quantités
Fiches d'enquête	124
Bloc-notes	1
Logiciel QGIS	1
Poissons (matériel biologique)	156
Moyen de déplacement (moto)	1
Clé d'identification des poissons	1
Ichtyo mètre	1
Lame	1
Congélateur	1
Coton-Tige	1 paquet
Bleu de bromothymol	1 Sachet

Méthodes

L'objectif général de cette étude a été d'évaluer les différentes menaces qui pèsent sur l'ichtyofaune du fleuve Niger dans la Commune urbaine de Faranah afin de proposer les mesures correctives pour une gestion durable.

La démarche méthodologique suivante a été adoptée : 1- Consultation des cadres et analyse des archives ; 2- Enquête auprès des acteurs ; 3- Évaluation de l'effort de pêche ; 4- Récapitulatif des activités les plus menaçantes de l'ichtyofaune ; 6- Détermination du niveau d'exploitation de l'ichtyofaune ; 7- Traitement de données.

3. Résultats et discussions

1- Consultation des cadres et analyse des archives

La consultation auprès des cadres a révélé que le fleuve Niger a subi ces dernières décennies, une forte dégradation de son écosystème (la dégradation des berges par érosion, la réduction du couvert végétal par déforestation et la diminution du fond par sédimentation). Ce qui a affecté ses caractéristiques hydrologiques (variation du débit naturel, forte évaporation par hausse de température et l'assèchement de la nappe phréatique) suite à la pratique d'un certain nombre d'activités anthropiques telles que la

confection des briques cuites sur les berges, l'agriculture, la pêche, le dépôt des ordures ménagères le long du fleuve, etc.
L'analyse des archives a notifié que le fleuve Niger a un débit moyen variant entre 15 à 506,6 m^3/s pendant la période d'étiage et celle de crue dans la Commune urbaine de Faranah.

2- Enquête auprès des acteurs

Les enquêtes et les différentes explorations faites sur le terrain ont montré que, les agriculteurs utilisent un certain nombre de produits chimiques (pesticide, insecticides et engrais minéraux). La plupart évoluent dans le système extensif qui se caractérise par la coupe abusive de bois, les feux de brousse, le nomadisme et les cultures sur brûlis au niveau des côtes de haute pente. Les pêcheurs ont affirmé l'utilisation d'un certain nombre d'engins et la pratique de techniques de pêche peu recommandées compte tenu de la rareté des ressources dans les zones de pêche. Ces engins sont en majorité des mono filaments à maille réduite non biodégradable. De plus, certaines espèces de poissons du fleuve Niger sont fortement menacées dans leur milieu de vie (l'état du stock est critique) dû aux efforts de pêche (augmentation du nombre de pêcheurs, du nombre d'engins de pêche, du nombre d'embarcations, évolution des techniques de pêche et les fréquences de sortie). L'analyse faite sur l'évolution des paramètres de l'effort de pêche a engendré une baisse de capture durant ces dernières décennies.

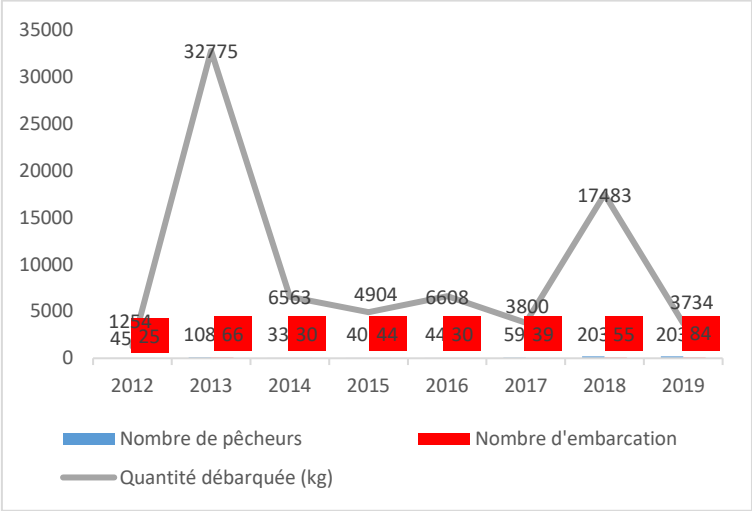


Figure 1: Rapport entre les paramètres de l'effort de pêche et les captures

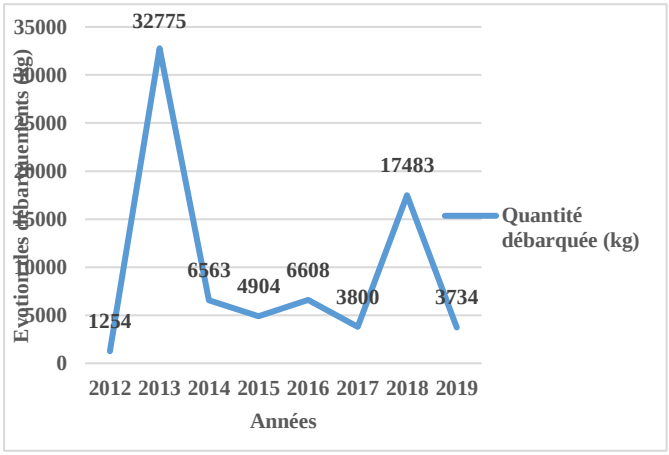


Figure 2: Situation des captures annuelles des poissons du fleuve Niger de 2012 à 2019

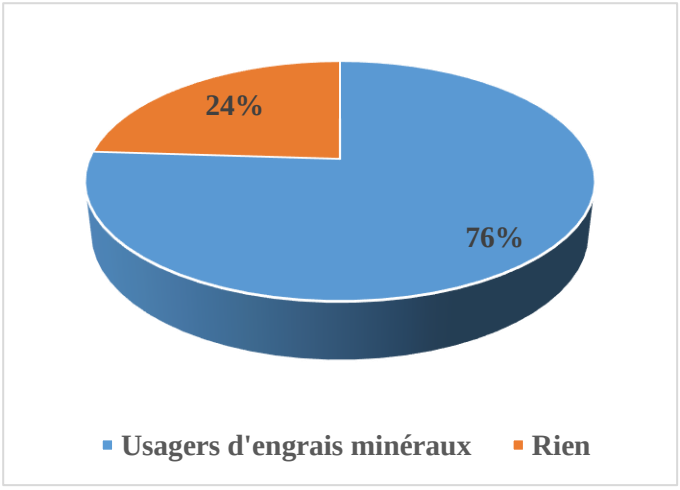


Figure 3 : Types de fertilisants utilisés

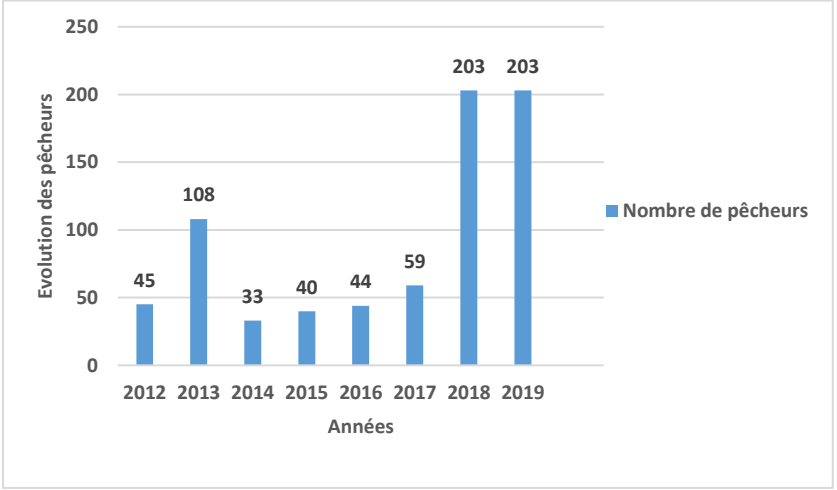


Figure 4 : Effectif des pêcheurs de 2012 à 2019

Tableau II : Caractéristiques des différents types d'engins rencontrés

N°	Types d'engins	Noms locaux	Espèces cibles	Caractéristiques					Période d'usage
				Longueur (m)	Largeur (m)	Mailles trouvées (mm)	Mailles autorisées(mm)	Chute	
1	FE	Filidjö	Capture Mixte	7-8	Néant	15-18	35-70	4-9	**Saison sèche**
2	FMCGM	Djöba	Gros poisson	50-100	6-7	30-38	35-40	5-9	**les**
3	FMCPM	Djödéni	Capture mixte	50-100	6-7	18-21	35	4-6	
4	PGH	Cancari	Gros poisson	150-200	Néant	6	6	4-7	
5	PPH	Birissa	Capture mixte	150-200	Néant	18	10	4-7	
6	NGM	Lanfoudou Can	Gros poisson	Néant	Néant	30	30	Néant	**Toutes saisons**
7	NPM	Sölönie	Capture mixte	Néant	Néant	12-15	25-30	Néant	

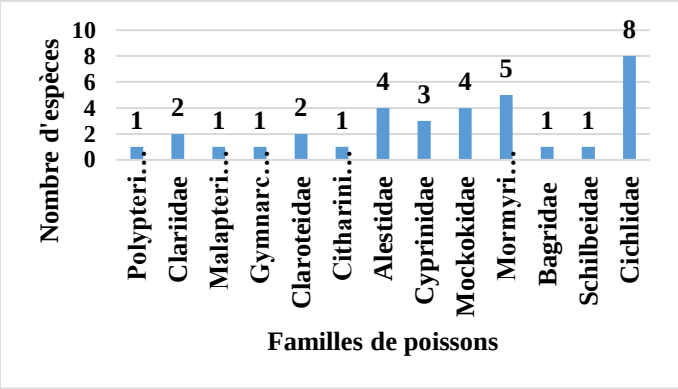


Figure 5 : Situation des espèces de poissons en fonction des familles Avant investigation

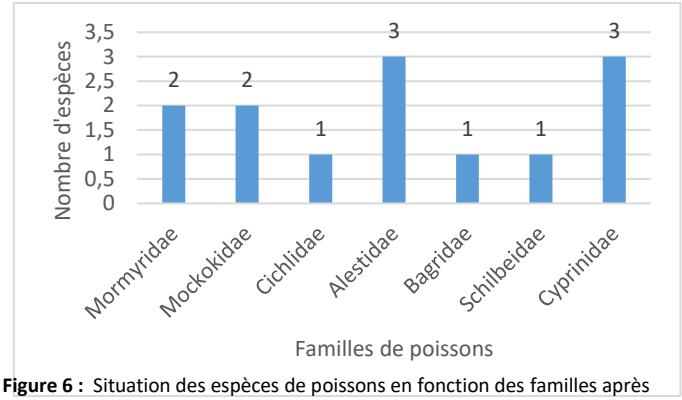


Figure 6 : Situation des espèces de poissons en fonction des familles après investigation

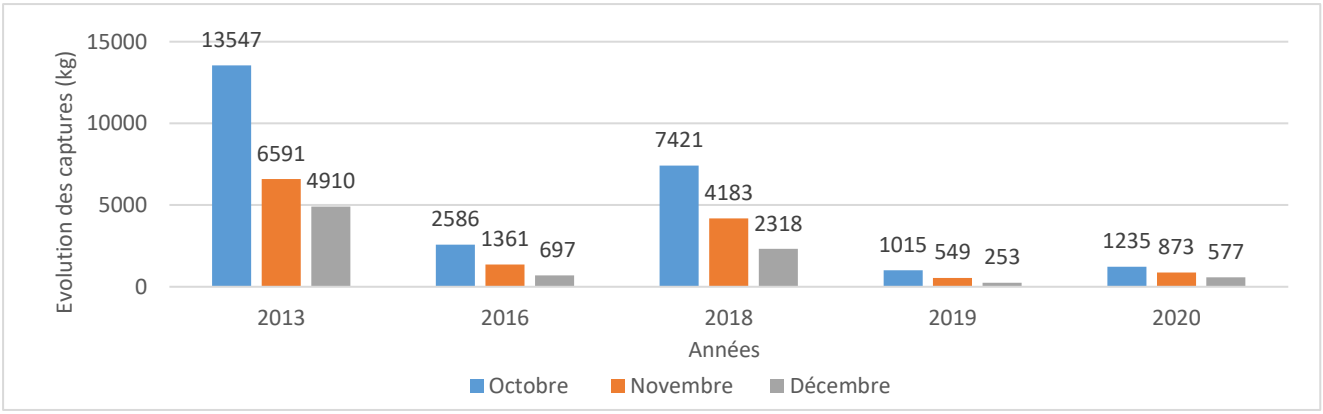


Figure 7 : Situation des captures mensuelles de 2013 à 2020

Tableau III : Différents types d'activités menés sur le long du fleuve Niger

N°	Activités	Nombres d'acteurs	Années	Pourcentage %
1	Agriculture	1655	2019	47,42
2	Élevage	1455	2019	41,69
3	Pêche	203	2019	5,82
4	Extraction du sable	57	2019	1,63
5	Fabrication de briques cuites	125	2020	3,58
6	Rejet des ordures ménagères	-		-
	Total	**3490**	**-**	**100**

Discussions

L'analyse de la (figure 2) montre que la capture annuelle de poisson du fleuve Niger enregistre une évolution en 2012 et qui tend vers la baisse en 2019. De 2012 à 2019, la plus grande valeur de capture a été observée en 2013 soit 32775 kg avec un taux de (42,50%). De 2014 à 2017, nous remarquons une baisse générale de capture. En 2018, nous constatons une croissance considérable de capture soit 17483kg avec un taux de (22,67%) et en 2019, elle chute jusqu'à 3734 kg avec un taux de (4,84%). Cette observation corrobore à celle de **[6]** qui indique que, la composition spécifique des captures s'est considérablement modifiée au fil des années et se caractérise de nos jours par une forte domination des espèces de petite taille. Avec cette pression démographique, la pêche sur les différents plans d'eau n'arrive plus à permettre aux pêcheurs de subvenir à leurs besoins. C'est la même situation au niveau du lac Toho qui s'est appauvri considérablement en ressources halieutiques passant de 45 310 à 37 723 tonnes de 2014 à 2016.

La lecture faite de la (figure 1) et du (tableau III) montrent que, l'évolution des paramètres de l'effort de pêche ont engendré une baisse de capture durant ces dernières décennies. Un pêcheur peut avoir un grand nombre et variété d'engins selon ses moyens et une multitude technique de pêches de capture selon les engins et les espèces ciblées. Certains engins sont non sélectifs tels que : les filets éperviers, les filets maillants calés et les nasses à petites mailles, les palangres à petits hameçons contrairement à d'autres qui sont sélectifs comme les filets maillants calés et les nasses à grande maille. L'abondance des engins de pêche non sélectifs dans les zones de pêche ainsi que des techniques de pêche mises en œuvre dans leur utilisation augmente le risque de capture excessive. Ce qui constitue un signe d'un effort majeur qui affecte l'abondance du stock halieutique entrainant la diminution ou la baisse de capture, l'augmentation de la capture des individus immatures et le nombre de sorti de pêche par semaine. Ces résultats sont comparables à celui de **[2]** qui stipule que le Burundi en particulier, exercent une pression croissante sur les ressources halieutiques du lac en effectuant des prélèvements de plus en plus conséquents pour satisfaire ses besoins nutritionnels sans aucune considération pour les stocks exploités. Ceci conduit non seulement à la destruction des écosystèmes aquatiques, mais également à l'extinction de certaines espèces.

Nos résultats montrent que, les espèces de poissons ont été inventoriées et classées en fonction de leur famille comme le signale la (figure 6), les espèces les plus abondantes sont les espèces de la famille des Alestidae et des Cyprinidae, suivies des espèces de la famille des Mormyridae et des Mockokidae de valeurs respectives 3 et 2 contrairement aux espèces de la famille des Cichlidae qui étaient autrefois les espèces les plus abondantes dans cet écosystème. La prédominance de ces espèces dans les captures serait due par le fait que la pêche s'est effectuée dans une période qui correspond à leur présence dans ce milieu. Les études menées par **[7]** dans le même sens qui signale que sur le Konkouré, 37 espèces de poissons appartenant à 8 familles étaient présentes. Parmi celles-ci, les Cichlidae et les Cyprinidae étaient les plus représentées. Les espèces comme *Brycinus macrolepidotus Stenopoma kingsleyae et Brycinus longipinnis* sont devenues rares, à cause des conditions écologiques précaires qui sont toutefois préjudiciables à la survie des poissons.

4. Conclusion

L'ichtyfaune du fleuve Niger subit de fortes pressions dans son milieu de vie due aux différentes activités anthropiques (agriculture, élevage, fabrication de briques cuites, la présence des décharges publiques le long du fleuve, la pratique des techniques de pêche destructive et l'utilisation d'engins de pêche non conventionnels dans les zones de pêche) mais aussi à l'évolution de l'effort de pêche. Toutefois, ces facteurs ont engendré des perturbations écologiques sur la dynamique du cours d'eau (la variation des paramètres physico-chimiques, variation du débit et du niveau d'eau, réduction des galeries forestières et de la profondeur du fleuve ainsi que la dégradation des niches écologiques) qui constituent les zones de grandes productivités biologiques des poissons. Ce qui a entrainé la diminution de l'abondance du stock, la migration, la baisse de rendement, la régression voire la disparition de la diversité ichtyologique de certaines familles de poissons, prédominance des individus immatures dans les captures.

Nous suggérons :

- **Au ministère des Pêches :**

- ✓ De sensibiliser la population pour la protection et la gestion durable de nos ressources halieutiques ;
- ✓ D'intégrer nos cours d'eau dans ses projets de restauration de nos écosystèmes aquatiques ;

- **À La Direction préfectorale de l'Agriculture :**

- ✓ De vulgariser de nouvelles techniques de production agricole pour minimiser le risque de dégradation des berges, des bas-fonds et des côtes ;
- ✓ D'encourager l'usage des engrais organiques dans les cultures ;
- ✓ De sensibiliser la population sur les méfaits des engrais chimiques ;

À la Direction Régionale des Pêches, de l'Aquaculture et de l'Economie Maritime de Faranah :

- ✓ De sensibiliser les pêcheurs pour une pratique de pêche responsable ;
- ✓ De toujours vérifier les engins de pêche ;
- ✓ De sanctionner toutes techniques de pêche destructive (dynamitage, utilisation d'ichtyo toxique) et usage d'engins prohibés (les engins à mailles réduites) sur toutes ses formes et de toutes ses forces ;

Aux Autorités de la Direction préfectorale de l'Environnement des Eaux et forêts :

- ✓ D'interdire la coupe de bois sur de zones de grandes forêts en général et long du fleuve en particulier ;
- ✓ De reboiser les berges du cours d'eau ;
- ✓ D'augmenter la surveillance des zones de grandes forêts en général et des berges des cours d'eau en particulier ;

Aux différents acteurs (pêcheurs, agriculteurs, éleveurs, briquetiers)

- ✓ De respecter les lois édictées par les autorités auxquelles ils sont attachés.

Nous restons confiants et affirmons que si ces différentes suggestions sont respectées à la lettre, nos résultats favoriseront sans doute la reconstitution de l'écosystème du fleuve Niger et de sa ressource ichtyologique.

Bibliographie

[1] Archive de la Direction préfectorale de l'Habitat de Faranah. (2020).

[2] Bongeba C Micha JC. (2013). État de la pêche au sud du lac Maï-Ndombe, Revue scientifique et Technique Forêt et Environnement du Bassin du Congo, 1 .

[3] Brummett RE Lazard J Moehl J. (2008). African aquaculture : Realizing the potential. .

[4] CNSHB/ORSTOME. (1994). *Rôle de l'environnement physique et biologique sur les ressources ichtyologiques en Basse Guinée. "Recherches sur les eaux continentales de Guinée Maritime". Rapport de fin de convention Orstom-FAC-Gouvemement guinéen,.*

[5] Everard M et Powell A. (2002). Rivers as living systems. Aq. Cons. Mar. Freshwat. Ecosys. 12: 329-337.

[6] Lalèye P Akele D Philippart JC. (2007). La pêche traditionnelle dans les plaines inondables du fleuve Ouémé au Bénin.

[7] ORSTOM et CNSHB. (1994). Rôle de l'environnement physique et biologique sur les ressources ichtyologiques en Basse Guinée. "Recherches sur les eaux continentales de Guinée Maritime". Rapport de fin de convention Orstom-FAC-Gouvemement guinéen,.

[8] Yao S. (2006). Etude de la diversité biologique et de l'écologie alimentaire de l'ichtyofaune d'un hydrosystème ouest africain : cas du bassin de la Comoé (Côte d'Ivoire).

Etude microbienne de la qualité de l'eau d'irrigation et risque sur la production rizicole du périmètre hydro-agricole de M'Bahiakro (centre -est de la Côte d'Ivoire)

Ruth. BAÏ[1], Hervé. A. N'CHO[1], Séraphin K. KONAN[2], Lazare. K. KOUASSI[2], Innocent. K. KOUAME [1]

(1) Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE), Université NANGUİ ABROGOUA, 02 BP 801Abidjan 02, Côte d'Ivoire
(2) Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université JEAN LOROUGNON Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire
**ruthdeschamps@yahoo.fr*

Résumé

L'évaluation de la qualité microbiologique de l'eau d'irrigation s'avère une nécessité pour maintenir le bon fonctionnement du périmètre hydro-agricole et par la suite assurer un bon rendement de la production rizicole. Cette étude vise à connaitre la qualité microbiologique de l'eau d'irrigation et les potentiels risques sur la production rizicole à M'Bahiakro. La méthodologie adoptée a été de déterminer les indicateurs de pollution microbienne, que sont les coliformes totaux, les coliformes fécaux, les Escherichia coli, les streptocoques fécaux. Le travail a consisté à prélever des échantillons d'eau à partir de trois (03) stations de surveillance en saison sèche. L'identification, à la fois qualitative et quantitative, de ces germes dans les échantillons des eaux prélevés, passe par filtration d'un volume de 100 mL de l'eau sur une membrane cellulosique filtrante (MF) ayant des pores de diamètre uniforme égal à 0,45 µM. Les résultats ont montré que les eaux d'irrigation sont soumises à une forte pollution microbienne indiquant ainsi que les eaux sont de mauvaise qualité. Ce qui présente un risque potentiel pour la production de la riziculture.

Mots Clés : Qualité microbienne, riziculture irriguée, M'Bahiakro

Abstract

The evaluation of the microbiological quality of irrigation water is a necessity to maintain the proper functioning of the hydro-agricultural perimeter and subsequently ensure a good yield of rice production. This study aims to know the microbiological quality of irrigation water and the potential risks on rice production in M'Bahiakro. The methodology adopted was to determine the indicators of microbial pollution, which are total coliforms, faecal coliforms, Escherichia coli, faecal streptococci. The work consisted in taking water samples from three (03) monitoring stations in the dry season. The identification, both qualitative and quantitative, of these germs in the water samples taken, involves filtration of a volume of 100 mL of water on a cellulose filter membrane (MF). The results showed that irrigation water is subject to high microbial pollution, indicating that the water is of poor quality. What presents a potential risk for rice production.

Keywords: Microbial quality, irrigated rice cultivation, M'Bahiakro

1. Introduction

Les secteurs agricoles, comme dans de nombreux pays en développement, jouent un rôle central dans l'amélioration des économies rurales. En Côte d'Ivoire, avec plus de 60% de la population active et un PIB allant de 30 à 35%, l'agriculture ivoirienne demeure la principale source de devises et par excellence le pilier de l'économie. Malgré ce rôle important de l'agriculture dans la formation de la richesse nationale, et la forte proportion de la population agricole, la situation du pays en matière de sécurité alimentaire n'est pas assez satisfaisante. Ce qui apparaît comme un paradoxe, eu égard à la disponibilité de nombreuses potentialités naturelles enclines au développement de l'agriculture dans ce pays. Pour donc combler ce déficit alimentaire et valoriser le secteur vivrier délaissé au profit des cultures de rente tel que le café et le cacao, l'Etat ivoirien va orienter sa politique vers le développement de la riziculture irrigué avec pour objectif la production de riz d'environ 2 000 tonnes supplémentaires par an [1]. Ainsi, avec l'appui de certains partenaires extérieurs, l'État ivoirien initie plusieurs projets d'aménagement dans certaines localités du pays telle que la ville de M'Bahiakro pour soutenir le développement et la gestion de l'irrigation. Sur une superficie aménageable de 450 ha, l'aménagement du périmètre irrigué de M'Bahiakro comprend un barrage gonflable de 5m de haut sur le N'Zi avec une capacité de retenue d'eau de 2,76 millions de m^3 permettant de lever la contrainte de la production en riz pluviale soumise aux aléas climatiques [2]. Cependant, certaines contraintes abiotiques telles que la qualité de l'eau constituent un problème crucial, et un élément fondamental qui peut freiner la production de riz irrigué au niveau des périmètres rizicoles. En effet, la performance et la durabilité des périmètres

hydro-agricoles dépendent en partie de la qualité des eaux d'irrigation. Ainsi, depuis quelques d'années, certaines études révèlent que la plupart des périmètres hydro-agricoles en Côte d'Ivoire sont de plus en plus confrontés à des problèmes liés à la pollution des eaux ([3] ; [4] ; [5]). Or, l'eau d'irrigation microbiologiquement compromise peut contenir des agents pathogènes entériques, qui peuvent être transférés aux plantes alimentaires irriguées et causer des maladies humaines [6]. Dès lors, il est donc important de surveiller la qualité microbiologique de l'eau afin de réduire les risques pour l'environnement et la durabilité de la riziculture irriguée. Malheureusement, il existe peu d'études sur les impacts microbiologiques des rizières en Côte d'Ivoire, surtout au niveau du périmètre hydro-agricole de M'Bahiakro. Celle-ci permettrait de contribuer à une meilleure connaissance de la qualité microbiologique de l'eau d'irrigation pour une riziculture durable. L'objectif de cette étude est donc de connaitre la qualité microbiologique de l'eau d'irrigation et son impact sur l'activité rizicole à M'Bahiakro.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

Le périmètre hydro-agricole de M'Bahiakro est situé à 6 km de ladite ville, précisement sur la rive droite de la rivière N'Zi. La ville de M'Bahiakro est située dans la région de l'Iffou, au Centre-est de la Côte d'Ivoire dans la Zone 30 N E. D'une superficie de 450 ha, le périmètre irrigué s'étend sur 9 km de longueur et une largeur variant entre 300 et 1000 m et comprend le premier barrage gonflable hydroagricole de la Côte d'Ivoire [4]. Le barrage gonflable de M'Bahiakro mesure 5 m de haut et l'altitude du niveau d'eau normal est de 118 m. Le relief du bassin de la rivière N'Zi et en particulier de la zone irriguée de M'Bahiakro est caractérisé par une topographie plane [2]. Les précipitations mensuelles varient entre 0 et 160 mm avec une hauteur pluviométrique annuelle de 1000 mm. La température moyenne oscille entre 25,6 et 29,1°C toute l'année. L'activité principale des habitants de la région est l'agriculture.

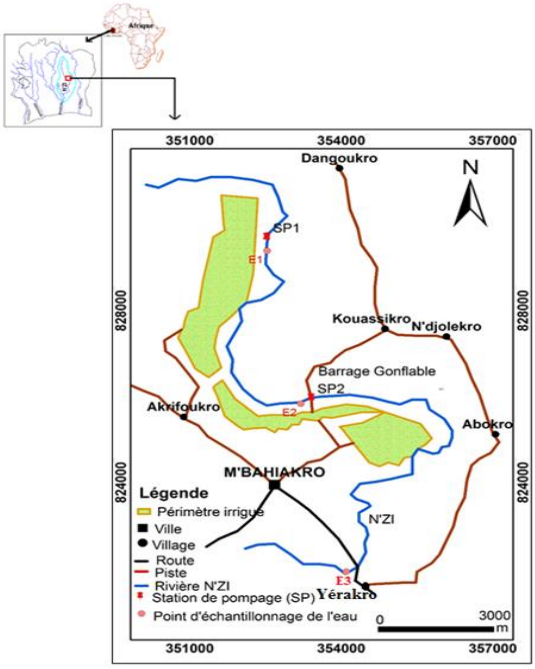


Figure 1. Présentation de la zone d'étude

2.2. Échantillonnage de l'eau

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans trois (03) stations de surveillance (E1 : en amont, E2 : barrage et E3 : aval) (figure 1). Ces échantillons d'eau ont été prélevés dans des bouteilles en verre de 250 ml étiquetées et conservés à moins 4˚C dans une glacière pour être analysés en laboratoire. Ces bouteilles ont été lavées et rincées plusieurs fois avec de l'eau déionisée avant d'être collectées. Les échantillons ont été prélevés, transportés et stockés selon le protocole défini par l'AFNOR. Les

échantillonnages ont été réalisés en saison sèche (mars 2023). Les paramètres analysés sont les coliformes totaux, les coliformes fécaux, les Escherichia coli, les streptocoques fécaux.

Ces analyses ont été réalisées conformément aux normes françaises en vigueur en Côte d'Ivoire. Les échantillons ont été prélevés au cours de la grande saison sèche (Mars 2023).

2.3. Méthode d'analyse des paramètres bactériologiques

L'analyse microbiologique des échantillons d'eau comprenait le dénombrement des Coliformes totaux, Coliformes fécaux, Escherichia coli et Streptocoques fécaux par la méthode de dilution avec la technique de fermentation à tubes multiples. L'identification, tant qualitative que quantitative, des germes présents dans les échantillons d'eau est réalisée en filtrant 100 mL de l'eau à analyser sur une membrane filtrante cellulosique (MF) dont les pores ont un diamètre uniforme égal à 0,45 µM.

La technique de filtration membranaire (TMF) utilisée dans ce milieu sélectif est simple, plus rapide et plus sûre [7]. Le bain-marie réglable de type PROLABO a été utilisé pour régénérer les milieux de culture nutritifs gélosés dans des boîtes de pétri de 90 mm de diamètre. L'incubation des différents germes bactériens à la température spécifique s'est effectuée au moyen de l'étuve de type P SELECTA pendant 24heures et le dénombrement à l'aide du compteur de colonies de type WTW KEIMZÄHLGE RÄT BZG 28. Les paramètres analysés ont été réalisés selon les normes françaises en vigueur en Côte d'Ivoire, consignés dans le tableau I**.** En raison de la très forte charge en eau (intensité de la couleur), les échantillons ont été dilués à la 10e dilution avec de l'eau stérilisée puis réduits à 100%. Le liquide a d'abord été fixé par la gélose lactose avec du TTC (Triphenyl-tetrazolium chloride) et du Tergitol 7 avant d'être filtré (AFNOR, 2001).

Tableau I : Méthodes d'analyse microbiologique des eaux

Paramètres bactériologiques	Milieu de culture	Normes	T°C	Méthode de dosage
Escherichia coli count	Gélose Tryptone-Bile-Glucuronate	NF ISO 9308-1	44	Filtration sur membranes Millipore
Streptocoques fécaux	Gélose de Slanetz	NF ISO7899-2	37	
Coliformes fécaux (CF)	Gélose au Tergitol 7 et au TTC	NF ISO 9308-1	44	
Coliformes totaux (CT)	Gélose au Tergitol 7 et au TTC	NF ISO9308-1	30	

2.4. Traitement statistique des données

La représentation évolutive des résultats bactériologiques a été réalisée sous formes de diagramme et comparés aux valeurs guides de l'Organisation mondiale de la santé [8] et de [9] dans le cadre d'une eau d'irrigation de la riziculture. Le calcul des moyennes et des écarts-types a été réalisé avec le logiciel XLSTAT 2020.

3. Résultats et Discussion

3.1 Résultats

L'étude microbiologique a mis en évidence une contamination bactérienne moyenne à importante d'origine humaine et/ou animale.

3.1.1 Bactéries Coliformes

Le tableau II présente les valeurs de coliformes totaux observés dans d'eau d'irrigation au niveau de la zone d'étude (tableau II). Il ressort de l'analyse du tableau II, que les concentrations de coliformes totaux au niveau des eaux d'irrigation dépassent de loin les valeurs maximales (1000 ufc/100ml) des directives de [8] et de [9]. Cependant, ces valeurs sont plus élevées en amont et en aval qu'au niveau du barrage. D'une manière générale, les eaux de la rivière N'zi reste non conformes aux normes d'irrigation.

Les valeurs de coliformes fécaux observés dans l'eau d'irrigation au niveau de la zone d'étude varient de 1010 à 11460 cfu/100ml (tableau III). L'observation du tableau III indique que les valeurs obtenues en amont et en aval du barrage sont au-dessus de la norme d'irrigation (1000 ufc/100ml). Au niveau du barrage, la teneur en coliformes fécaux est sensiblement égale à la norme recommandée.

Tableau II : Valeurs des coliforms totaux au niveau de la rivière N'Zi à M'Bahiakro

Sites	Coliformes totaux (ufc/100ml) (Mars 2023)	pH Grande saison sèche (Décembre 2018)	Normes
			[8] et [9]
Amont	15050	6,31	< 1000 ufc/100ml
Barrage	2130	6,75	
Aval	18700	7,17	
Moy±δ	11960 ± 8706	6,74±0,43	

Moy= Moyenne ; δ= Ecart-type

Tableau III : Valeurs des coliforms fécaux au niveau de la rivière N'Zi à M'Bahiakro

Sites	Coliformes fécaux (ufc/100ml) (Mars 2023)	pH (Décembre 2018)	Normes
			[8] et [9]
Amont	11460	6,31	< 1000 ufc/100ml Pour l'irrigation en général
Barrage	1010	6,75	
Aval	11450	7,17	
Moy±δ	7913 ± 6030	6,74±0,43	

Moy= Moyenne ; δ= Ecart-type

La figure 2 présente les résultats de l'analyse des coliformes dans l'eau d'irrigation au niveau à M'Bahiakro.

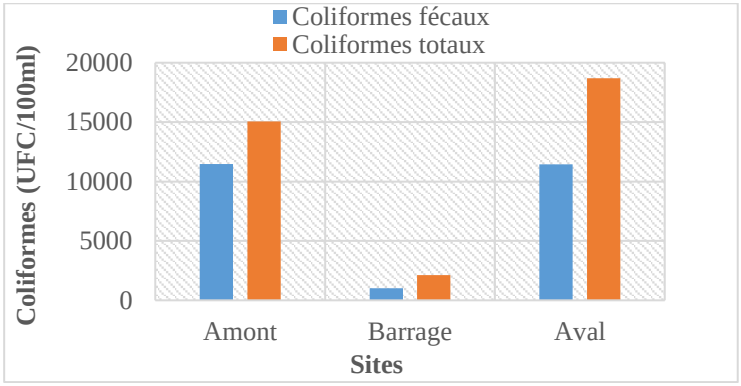


Figure 2 : Valeurs des coliformes au niveau de l'eau d'irrigation à M'Bahiakro

3.1.2 Streptocoques fécaux et E. coli

Le tableau IV présente les différentes valeurs de streptocoques fécaux au niveau des eaux échantillonnées à M'Bahiakro. L'analyse du tableau indique que les valeurs de streptocoques fécaux obtenues sont plus élevées en amont et en aval qu'au niveau du barrage. En effet, les valeurs de streptocoques fécaux au niveau du barrage sont inférieures aux normes d'irrigation et indique que l'eau est bonne pour l'irrigation. Par contre, celles obtenues en aval et en amont du barrage dépassent les valeurs maximales (1000 ufc/100ml) des directives de [8] et de [9].

Tableau IV : Valeurs des streptocoques fécaux au niveau de la rivière N'Zi à M'Bahiakro

Sites	Streptocoques fécaux (ufc/100ml) (Mars 2023)	pH (Décembre 2018)	Normes
			[8] et [9]
Amont	6450	6,31	< 1000 ufc/100ml
Barrage	570	6,75	
Aval	8090	7,17	
Moy±δ	5037± 3954	6,74±0,43	

Moy= Moyenne ; δ= Ecart-type

Les valeurs d'*Escherichia coli* obtenues dans la présente étude indiquent que tous les sites échantillonnés enregistrent des niveaux significatifs de charge microbienne, excepté au niveau du barrage (tableau V). Ces échantillons analysés en aval et en amont du barrage ont des valeurs supérieures

à ceux recommandées par [8] et de [9]. pour l'eau d'irrigation. En outre, au niveau du barrage, les teneurs en *Escherichia coli* observées sont inférieures aux normes et restent propices à la riziculture.

Tableau V : Valeurs des *Escherichia coli* au niveau de la rivière N'Zi à M'Bahiakro

Sites	***Eschérichia coli*** Grande saison sèche (Mars 2023)	pH Grande saison sèche (Décembre 2018)	Normes
			[8] et [9].
Amont	5850	6,31	< 1000 ufc/100ml
Barrage	790	6,75	
Aval	9520	7,17	
Moy±δ	5037± 3954	6,74±0,43	

Moy= Moyenne ; δ= Ecart-type

La figure 3 présente les résultats de l'analyse des streptocoques fécaux et d'*Escherichia coli* dans l'eau d'irrigation au niveau à M'Bahiakro.

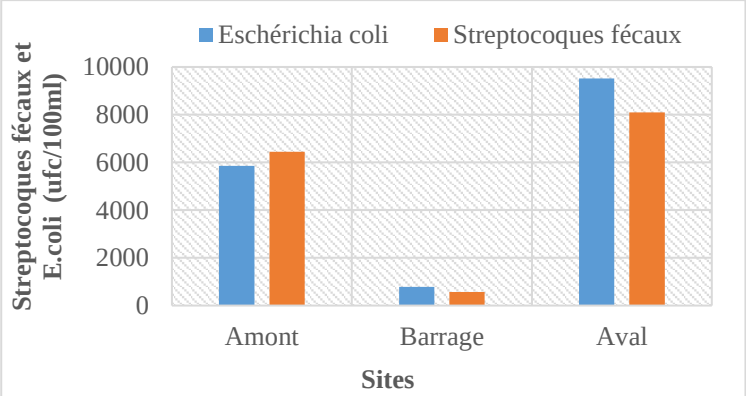


Figure 3 : Valeurs des coliformes streptocoques fécaux et *d'Escherichia coli* au niveau de l'eau d'irrigation à M'Bahiakro

3.2 Discussion

Les bactéries coliformes (coliformes totaux et fécaux) sont un groupe de bactéries présentes dans différents environnements qui indiquent une contamination microbiologique de la qualité de l'eau. Les résultats des coliformes dans la zone d'étude indiquent que les eaux d'irrigation échantillonnées enregistrent des niveaux significatifs de coliformes totaux et fécaux au-dessus des normes (>1000ufc/100ml). Ce qui traduit une contamination microbienne de l'eau d'irrigation. Ce résultat corrobore celui de certains auteurs en Côte d'Ivoire [3] et [5]. Ces auteurs ont rapporté une fréquence de 100% de contamination par des indicateurs de contamination fécale dans l'eau d'irrigation dans la zone périurbaine d'Abidjan et de Korhogo.

L'un des indicateurs les plus utiles de la pollution de l'eau est le nombre total de coliformes. En effet, les coliformes totaux, sont un organisme indicateur utilisé pour déterminer si la source d'eau a été contaminée ou non. Cependant, malgré que les coliformes totaux fournissent une mesure de la qualité de l'eau, ils ne sont pas nécessairement indicatifs d'une contamination fécale**.** Ainsi, les indicateurs de coliformes fécaux (CF) sont couramment utilisés pour évaluer la contamination microbienne ou fécale des eaux de surface. En effet, les coliformes fécaux existent en grandes quantités dans les fèces humaines et, lorsqu'ils sont trouvés dans l'eau, ils ont reçu des eaux usées domestiques et peuvent contenir des micro-organismes pathogènes. Les coliformes fécaux existent en grandes quantités dans les fèces humaines et, lorsqu'ils sont trouvés dans l'eau, ils ont reçu des eaux usées domestiques et peuvent contenir des micro-organismes pathogènes

Au cours de cette étude, les résultats montrent que le taux de coliformes fécaux (FC) et de coliformes totaux (CT) est extrêmement élevé en aval et en amont que ceux obtenus au barrage au niveau de tous les sites d'échantillonnage. En effet, en aval, le site d'échantillonnage est situé près du village de Yerakro, juste à l'entrée de la ville de M'Bahiakro, qui fait face à une grande variété de sources anthropiques comme la lessive, la vaisselle, voire les excréments des nageurs, qui peuvent entrainer des niveaux élevés de bactéries coliformes et d'agents pathogènes humains. Les résultats de cette étude

corroborent ceux rapportées par certains auteurs ([10] et [11]) qui attestent que la contamination bactérienne par les coliformes totaux en surface provient de sources ponctuelles telles que latrines, fosses septiques, enclos à bétail ou écuries, rejets d'eaux usées non traitées. En outre, la présence élevée des coliformes fécaux confirme également qu'il y a une contamination fécale des différents sites d'une part par la présence de nombreux mammifères (moutons, bovins, caprins, etc…) et, d'autre part, par les rejets des eaux usées domestiques du village qui entoure cette rivière. Quant à l'amont, les effluents industriels, les déchets domestiques des villages proches du périmètre rizicole et les eaux de ruissellement agricoles finissent toujours dans la rivière N'Zi, et deviennent ainsi des sources potentielles de coliformes totaux (CT) et de coliformes fécaux (CF). Des résultats similaires ont été obtenus par [12] au niveau de la vallée de la Lis, au Portugal où l'eau en aval et amont du système rizicole avait une contamination microbiologique élevée due à des sources situées à l'extérieur du périmètre rizicole.

Par ailleurs, contrairement à l'amont et l'aval, l'eau au niveau du barrage enregistre une valeur peu élevée de coliformes, toutefois, supérieure à la norme. Cette situation pourrait s'expliquer par le fait que les paysages rizicoles peuvent constituer des habitats pour la faune, car il s'agit d'un système de production de faible intensité contigu à des parcelles de végétation indigène, abritant diverses espèces d'oiseaux dépendantes des zones humides, couramment observées dans les rizières [12]. Ce qui peut contribuer à la contamination fécale des réservoirs d'eau naturels par les oiseaux sauvages (faune). Par ailleurs, la présence de bétail en pâture, les bœufs par exemple, au niveau du barrage pourrait expliquer la teneur élevée de coliformes fécaux dans l'eau d'irrigation au. Ce même résultat a été observé par [13] en Virginie qui atteste que la contamination fécale de l'eau d'un ruisseau de Virginie était principalement due à la présence de bétail, car après, l'installation de clôtures pour limiter l'accès du bétail aux eaux de surface, les niveaux de coliformes fécaux ont été réduits de 94 %. De manière générale, les concentrations de bactéries coliformes totaux au cours de cette étude restent supérieures à la concentration de coliformes fécaux dans les échantillons de rivière N'Zi à M'Bahiakro. Ces observations sont similaires à celles de [14 ;15 ;16] qui ont souligné que les concentrations de bactéries coliformes totales sont souvent supérieures à la concentration de coliformes fécaux dans les échantillons de rivière. D'une manière générale, les eaux sont inaptes à l'irrigation du point de vue de certains paramètres microbiologiques (coliformes totaux, coliformes
fécaux). Ce qui pourrait entrainer des risques sur la production rizicole à M'Bahiakro. Au niveau des streptocoques fécaux et *d'Escherichia coli,* il ressort des résultats obtenus que les eaux analysées ont des valeurs plus élevées en aval et amont supérieures aux directives ([8] et de [9]). Ces teneurs élevées de streptocoques fécaux et *d'Escherichia coli*, pourraient provenir des rejets d'eaux usées dans le milieu aquatique et du lessivage des sols qui apporte parfois des quantités très importantes de bactéries d'origine fécale. Par ailleurs, en aval du barrage, les teneurs *d'Escherichia coli* restent plus élevées que celles des streptocoques fécaux. Ce qui traduit une contamination récente de l'eau avec des vidanges ou des déchets animaux à travers les matières fécales. En effet, les Escherichia coli, sont considérés comme de bons indicateurs de la pollution fécale de l'eau parce qu'ils sont toujours présents dans les fèces des humains et des autres animaux à sang chaud, et que l'on ne le retrouve pas normalement dans l'eau [17] et [18]). En outre, en amont du barrage, les résultats indiquent une concentration plus élevée de streptocoques fécaux par rapport aux Escherichia coli. Cette présence élevée de streptocoques fécaux en amont témoigne d'une contamination fécale ancienne. En effet, les streptocoques fécaux sont un autre indicateur de contamination fécale d'origine animale. Ces bactéries ont l'avantage de résister plus longtemps dans l'eau notamment dans les milieux de forte salinité que les Escherichia coli. Dès lors, les eaux situées en amont et en aval du barrage présentent des contaminations fécales d'origines humaine. Ce qui pourrait impacter les eaux d'irrigation, voire la riziculture. Par ailleurs, les teneurs en streptocoque fécaux (SF) et *d'Escherichia coli* trouvées au niveau du barrage sont très faibles et restent conformes aux normes de qualité ([8] et [9]). Ainsi, les eaux au niveau du barrage sont d'excellente qualité et propice à la riziculture.

4. Conclusion

La riziculture irriguée a une valeur économique et sociale importante en Côte d'Ivoire en général et à M'Bahiakro en particulier. Il s'agit d'une culture stratégique pour la sécurité alimentaire dans le pays. Cependant, la connaissance de certains facteurs abiotique tels que la qualité microbiologique de

l'eau d'irrigation sur la production rizicole est pertinent pour sa durabilité. Cette étude a porté sur la qualité microbiologique de l'eau d'irrigation utilisée en milieu agricole. Les résultats obtenus indiquent une que les eaux d'irrigation sont soumises à une forte pollution microbienne des coliformes fécaux et totaux. Quant aux charges bactériennes de streptocoque fécaux *d'Escherichia coli*, ils présentent une forte teneur en aval et en amont du barrage. Ce qui présente un risque potentiel pour la production de la riziculture. Par conséquent, pour minimiser les impacts négatifs de ces problèmes, la surveillance de la qualité de l'eau d'irrigation est très importante pour connaître l'évolution microbiologique et permettre aux riziculteurs d'être informés des précautions spéciales d'hygiène et de sécurité. Dès lors, il serait intéressant de faire une étude en saison pluvieuse pour mieux comprendre la charge bactérienne en fonction des saisons hydrologiques.

5. Réferences bibliographies

[1]. ONDR : (2012). Stratégie Nationale Révisée de Développement de la filière riz en Côte d'Ivoire (SNDR) 2012-2020. Ministère de l'Agriculture, Côte d'Ivoire, 40 p.

[2]. Kouassi, K.L., Kouame, K.I., Konan, K.S., Dibi, B., Soumahoro, M., Kone, D. et Dago, G. (2013). Prospects for Minimizing the Potential Environmental Impacts of the Hydro-Agricultural Dam of M'Bahiakro (Côte d'Ivoire). Journal of Water Resource and Protection, 5, 847-853. https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.59085.

[3]. R. Koffi-Nevry, B. J. Assi-Clair, E. F. Assemand, A. S. Wognin et M. Koussemon, « Origin of fecal contamination controls in watering laitue (Lactuca sativa) grown in the peri-urban area of Abidjan », *Journal of Applied Biosciences*, vol. 52, pp. 3669-3675, 2012.

[4]. Baï, R., Kouame, I.K., Kouassı, L.K., Konan, S.K. et N'Cho, H.A. (2019). Assessment of the Physicochemical Quality of Irrigation Water and Soil for Sustainable Irrigated Rice Cultivation: Case of Irrigated Perimeter of M'Bahiakro (Central-East of Côte d'Ivoire). Journal of Environmental Protection, 10, 1536-1552. https://doi.org/10.4236/jep.2019.1011091

[5]. Ollo Kambire, Konan Mathurin Yao, Natchia Aka, Karidja Emilie Bamba, Rose Koffi-Nevry, "Microbiological and Physicochemical Characterization of Irrigation Water in Market Gardening in Korhogo", The Scientific World Journal, vol. 2022, Article ID 3167581, 10 pages, 2022. https://doi.org/10.1155/2022/3167581

[6]. Alegbeleye, O. O., & Sant'Ana, A. S. (2020). Manure-borne pathogens as an 529 important source of water contamination: An update on the dynamics of pathogen 530 survival/transport as well as practical risk mitigation strategies. International Journal of 531 Hygiene and Environmental Health, 227, 113524. 532 https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113524

[7]. Rodier J. (2009). L'Analyse de l'Eau : Eaux Naturelles, Eaux Résiduaires, Eau de Mer (9e édn). Dunod: Paris; 100-110

[8] Drechsel, P., Blumenthal, U. J. and Keraita, B. (2002). Balancing Health and Livelihoods: Adjusting Wastewater Irrigation Guidelines for Resource-Poor Countries. Urban Agriculture Magazine, 8, pp7–9

[9] Organisation mondiale de la santé (OMS) (2006). Utilisation des excréments et des eaux grises dans l'agriculture. Dans *les excréments et les eaux grises*; Lignes directrices pour l'utilisation sécuritaire des eaux usées; Organisation mondiale de la santé : Genève, Suisse Volume 4.

[10] Camargo, J. A., & Alonso, A. (2007). Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático. Ecosistema, 16, 98-110.

[11] Rebolledo, M. A., Del Ángel, P. A. L., Megchún, G. J. V., Adame, G. J., Nataren, V. J., & Capetillo, B. A. (2011). Coberteras vivas para el manejo de malezas en mango (Mangifera indica L.) cv. Manila. Tropical and Subtropical Agroecosistemas, 13, 327-338.

[12] Duarte, I.M.; Marques, H.; Amador, P.; Vasconcelos, T.; Gonçalves, J.M. (2022). Evaluation of the Microbiological Quality of Water in the Rice-Growing System of the Lis Valley, Portugal. *Appl. Sci.* 12, 1-15.

[13] Hagedorn, C., S. L. Robinson, J. R. Filtz, S. M. Grubbs, T. A. Angier, and R. B. Reneau. (1999). Determining sources of fecal pollution in a rural Virginia watershed with antibiotic resistance patterns in fecal streptococci. Appl. Environ. Microbiol. 65:5522– 5531.

[14] .Cabral JP, Marques C (2006). Faecal coliform bacteria in Febros river (northwest Portugal): temporal variation, correlation with water parameters, and species identification. Environmental monitoring and assessment.;118(1):21–36.

[15] Divya AH, Solomon PA. (2016) Effects of some water quality parameters especially total coliform and fecal coliform in surface water of Chalakudy river. Procedia Technology. Jan 1; 24:631–8.

Étude comparative d'impacts par analyse de cycle de vie de trois formulations de biopesticides à base d'Eucalyptus camaldulensis, de Cymbopogon citratus et d'Azadirachta indica utilisées dans le maraîchage au Burkina Faso

Hamidou Kaboré[1,2*], Tambi Ramde[1], Wouter Achten[2], Lucien Bonou[1], Moussa Bougouma[3], Fousseni Soma[3]

[1]Equipe Chimie Physique et d'Electrochimie, LC2M ; UFR-SEA ; Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso ; Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie, UFR-SEA ; Université de Ouagadougou,
[2]Institute for Environnemental Management and Land Use Planning (IGEAT), Université libre de Bruxelles, 1050 Brussels, Belgium.
[3]Laboratoire de chimie analytique, de physique spatiale et énergétique (L@CAPASE), UFR/Sciences et Technologies (ST), Université Norbert ZONGO, Route Nationale 14, Avenue Maurice Yaméogo, BP 376 Koudougou, Burkina Faso

Résumé

Au Burkina Faso les décoctions des feuilles d'Eucalyptus camaldulensis, de Cymbopogon citratus et d'Azadirachta indica sont utilisés dans le maraîchage comme biopesticides. Cependant, les impacts environnementaux de cette pratique sont peu connus. L'objectif est d'évaluer et comparer les impacts environnementaux des formulations obtenues par macération, par hydro distillation et par trituration, des mélanges de feuilles d'Eucalyptus camaldulensis, de Cymbopogon citratus et d'Azadirachta indica au pyréthroïde. Les données sur tous les intrants de la phase de cultures à l'utilisation des biopesticides ont été collectées sur une 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 un pesticide » par la méthode ReCiPe midpoint (H) incorporé dans le logiciel SimaPro 9.5. Les résultats de l'évaluation des différentes formulations ont montré que la formulation 3 est plus impactant par rapport au pyréthroïde. Dans le cas de global warming on obtient 7,78E+00 kg CO2 eq ; 2,22E+01 kg CO2 eq ; 1,21E+02 kg CO2 eq et 3,36E+01 kg CO2 eq respectivement pour les formulations F1 ; F4S; F4A et le pyréthroïde.

Mots clés : biopesticide ; analyse de cycle de vie ; évaluation des impacts environnements

Abstract

In Burkina Faso, decoctions of Eucalyptus camaldulensis, Cymbopogon citratus and Azadirachta indica leaves are used in market gardening as biopesticides. However, little is known about the environmental impact of this practice. The aim is to assess and compare the environmental impact of formulations obtained by maceration, hydrodistillation and trituration of mixtures of Eucalyptus camaldulensis, Cymbopogon citratus and Azadirachta indica leaves with pyrethroids. Data on all inputs, from the cultivation phase to biopesticide use, were collected from a biorefinery and EcoInvent 3.7 databases. Evaluation and comparison were carried out within the framework of the following functional unit: "one hectare of vegetable crop protected for one season by a pesticide" using the ReCiPe midpoint (H) method incorporated in SimaPro 9.5 software. The results of the evaluation of the different formulations showed that formulation 3 has a greater impact than the pyrethroid. In the case of global warming, we obtained 7.78E+00 kg CO2 eq; 2.22E+01 kg CO2 eq; 1.21E+02 kg CO2 eq and 3.36E+01 kg CO2 eq for F1; F4S; F4A and pyrethroid formulations respectively.

Key words: **biopesticide ; life cycle assessment ; environmental impact assessment**

1. Introduction

La production agricole de façon générale et maraichère en particulier maraichère est limitée 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 toujours recours à l'usage des pesticides. L'une des principales préoccupations est de stopper les effets nocifs causés par les organismes cibles, notamment les virus, les bactéries, les champignons et les insectes [1]. 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 chaine alimentaire, apparition de bio agresseurs résistants [2] [3][4][5] De nos jours, les travaux du monde scientifique ont ouvert la voie à l'utilisation des biopesticides. 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 [6].

Face l'accès limité des biopesticides commerciales, les producteurs font recours à des décoctions des plantes à propriété biopesticide pour lutter contre les bio agresseurs dans le maraîchage [2] [1]. Au Burkina Faso les décoctions des feuilles d'eucalyptus, de citronnelles et de neem sont utilisés comme dans le maraîchage comme biopesticides [7][8][9]. Par contre, cette pratique ne tient pas compte de la gestion de l'environnement de la production des biomasses à l'utilisation de ces extraits bruts [4]. Dans cette étude nous avons évalué et comparé les impacts environnementaux 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. 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 par un pesticide ». Nous avons mené ce travail en conformité avec la norme ISO 14040 [10].

2. Matériels et méthodes

2.1. Limites du système d'étude

Trois formulations ont été évaluées. Pour collecter les données, nous avons défini les limites du système en circonscrivant cette étude du berceau à l'utilisation (Figure 1 ; 2 et 3). L'allocation massique a été utilisée sur toute l'étude pour résoudre le problème de la multifonctionnalité du système qui pourrait influencer les résultats. Il s'agit du prorata massique, qui tient compte uniquement des masses de produits et coproduits. Le pourcentage massique est donné par la relation :

%mas = mP / (mP + mCP) ;

Avec : **mP** kg de produit et **mCP** kg de coproduit [11]

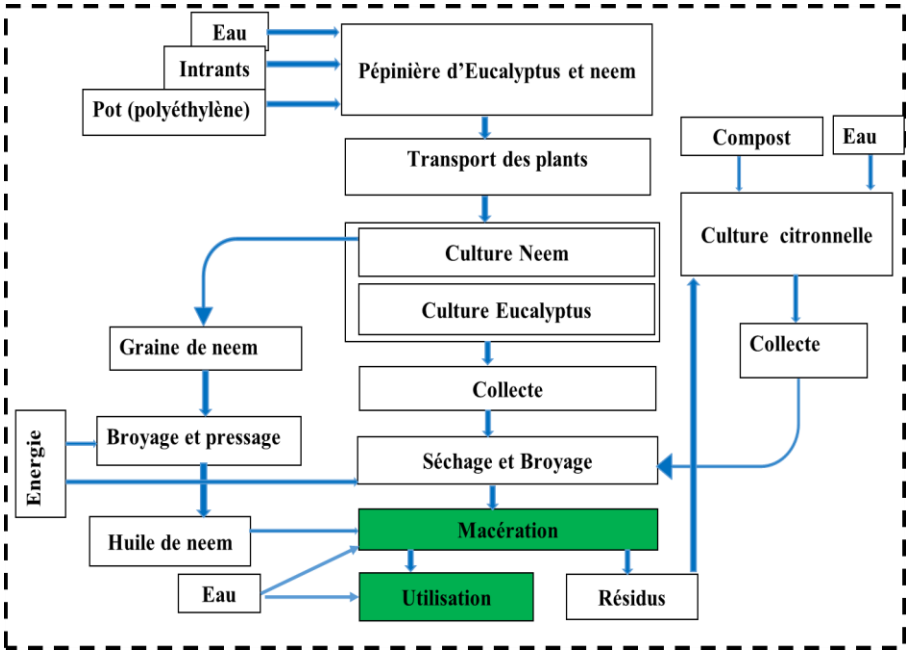


Figure 1 : Arbre de processus théorique de la formulation F1

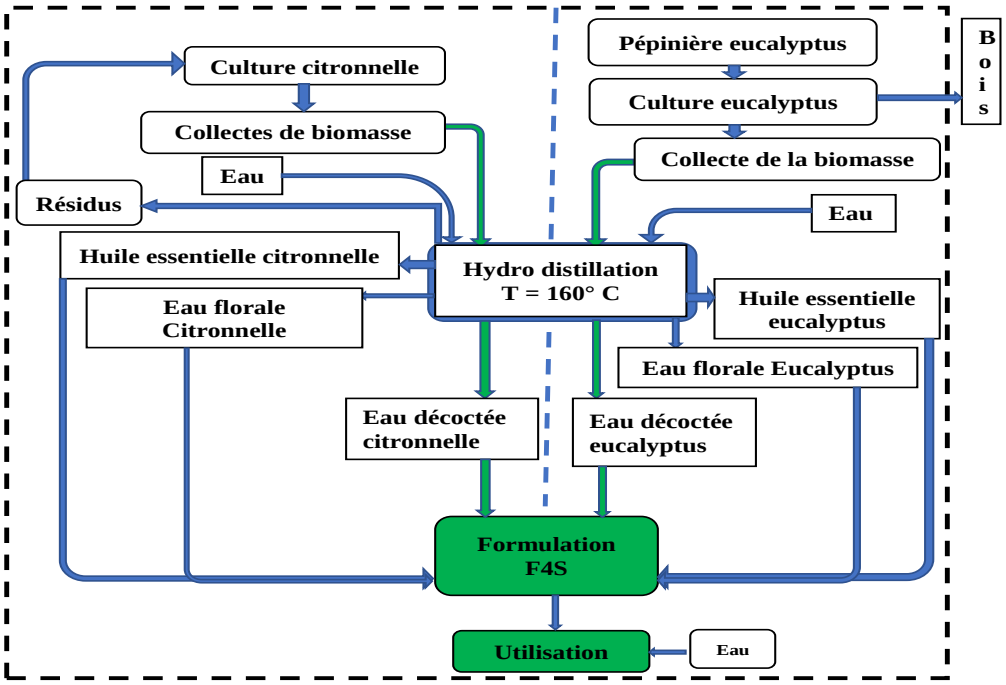


Figure 2 : Arbre de processus théorique de la formulation F4S

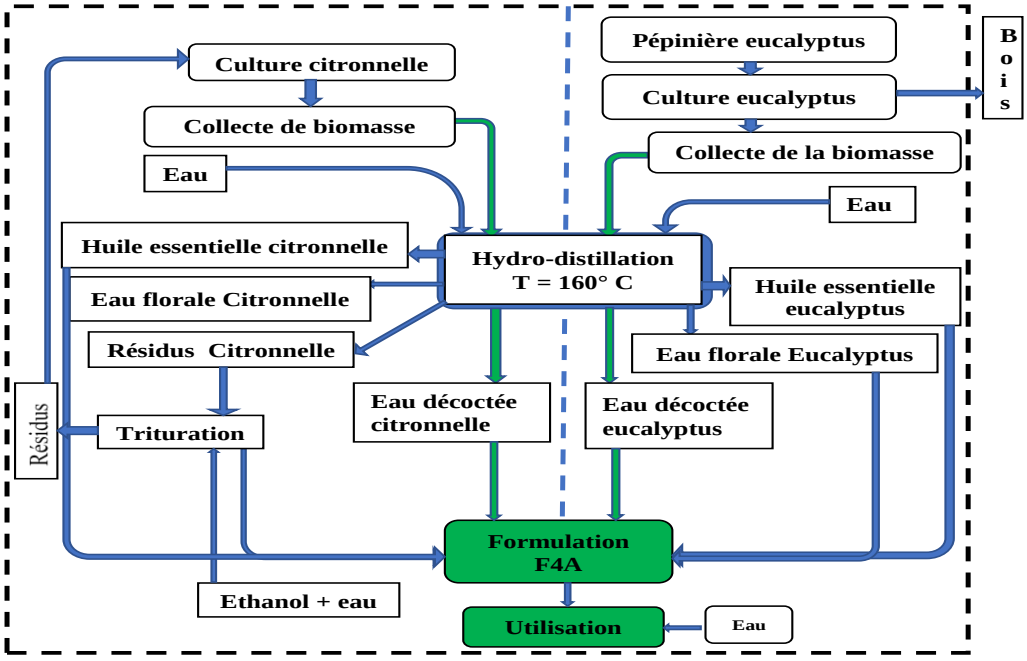


Figure 3 : Arbre de processus théorique de la formulation F4A

3. Inventaire de cycle de vie

Dans cette étude, les données ont été recueillies dans une bioraffinerie de formulation de biopesticides au Burkina Faso, dans la littérature scientifique et dans la base de données EcoInvent. Pour le pesticide conventionnel (Pyréthroïde), nous avons collecté les données liées à sa production sur les bases de données EcoInvent. Pour son utilisation nous avons utilisé modèles d'émissions de pesticides : Margni et al. 2002 qui ont proposé les pourcentages des parts par lesquelles la matière active (Cyperméthrine 50 g/L)[12] 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.

Le Tableau I ci-dessous résume les données collectées pour évaluer les impacts environnementaux de la formulation des biopesticides.

Tableau I : Données collectée

Culture de la biomasse			
Pépinière Eucalyptus et Neem			
Compost (kg/plant)	0,45		
Eau (L/plant/jours)	0,07		
pesticides (cm^3/plant)	0,1		
Transport (km)	10		
Culture eucalyptus			
Rendement feuilles (t/ha /an)	1,1		
Culture citronnelle			
Compost (t/ha/an)	10		
Eau d'irrigation (mm/ha/an)	243,2		
Rendement biomasse (t/ha/an)	10		
Culture neem			
Rendement feuilles (t/ha /an)	3,3		
Rendement fruits (t/ha /an)	1,650		
Rendement huile	25%		
Résidus	75%		
Nom	**F1**	**F4S**	**F4A**
Biomasse eucalyptus (kg/ha)	8,5	30,8	30,8
Biomasse citronnelle (kg/ha)	5,7	20,5	20,5
Biomasse neem (kg/ha)	8,5	-	-
Transport (kg)	34	61,6	61,6
Séchage (kg/ha)	54	102,6	102,6
Broyage (kWh/kg)	0,03	-	-
Trituration (kg)	-	-	20,5
Eau (L/ha)	226	-	-
Huile de neem (L/ha)	0,7	-	-
Energie (kWh/kg)	-	0,06	0,06
Eau de distillation (L/ha)	-	513,8	513,8
Eau de refroidissement (L/ha)	-	1260	1260
Alcool (L/ha)	-	-	10
Eau de rinçage (L/ha)	-	-	140
Eau (L/ha)	2492,6	308	154
Savon (L/ha)	0,1	0,01	0,01
Energie pompe eau (kWh/L)	$3{,}125.10^{-5}$	$3{,}125.10^{-5}$	$3{,}125.10^{-5}$

4. Méthodes d'évaluation

Le logiciel SimaPro 9.5 a été utilisé pour modéliser les procédés, établir les inventaires et calculer les impacts à partir la méthode ReCiPe2016 midpoint (H), le logiciel SimaPro 9.5 a été utilisé. Les catégories d'impact les plus connues et plus pertinentes dans l'agriculture qui sont : Réchauffement climatique, Eutrophisation, Acidification, Consommation de ressources, Ecotoxicité, Toxicité humaine, etc. [13]

5. Résultats

5.1. Résultats de l'évaluation des formulations F1, F4S et F4A

Trois formulations ont été évaluées, ce sont : Formulation 1(F1) ; Formulation 4 sans alcool (F4S) et Formulation 4 avec alcool (F4A)**.** Le tableau II présente ces résultats totaux en valeurs absolues des différentes formulations de biopesticides.

L'analyse des résultats en valeurs absolues montrent que les catégories d'impact Global warming (7,78E+00 kg.CO_2 eq.ha^{-1}.$saison^{-1}$), Terrestrial ecotoxicity (2,91E-02 kg 1,4-DCB.ha^{-1} .$saison^{-1}$), Land use (1,42E+04 m^2a crop eq.ha^{-1}.$saison^{-1}$) et Water consumption (1,94E+01 m^3.ha^{-1} $saison^{-1}$) sont les plus impactantes pour la formulation 1.

La formulation F4s est aussi impactant pour les catégories d'impact Global warming (2,22E+01 kg CO2 eq.$saison^{-1}$) ; Terrestrial ecotoxicity (3,69.1E+01 kg.CO_2 eq.ha^{-1}.$saison^{-1}$) ; Human carcinogenic toxicity (1,35E+00. kg 1,4-DCB. $saison^{-1}$) et land use (5,06E+04 m^2a crop eq.$saison^{-1}$).

La formulation F4A est également impactant pour les catégories d'impact Global warming (1,21E+02 kg CO_2 eq.saison^{-1}) ; Terrestrial ecotoxicity (7,98E+02 kg.SO_2 eq.ha^{-1}.saison^{-1}) ; Human carcinogenic toxicity (3,83E+00 kg 1,4-DCB.saison^{-1}) et land use (5,55E+04 m^{2}a crop eq.saison^{-1}).

Tableau II : Résultats des totaux des impacts environnementaux de chaque catégories d'impacts des formulations F1 ; F4S et 4 avec alcool F4A.

Catégorie d'impact	Unité.saison^{-1}	FORMULATION 1	FORMULATION F4S	FORMULATION F4A
Global warming	kg CO2 eq	7,78E+00	2,22E+01	1,21E+02
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	1,11E-02	4,21E-02	3,63E-01
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	5,25E-02	1,79E-01	5,70E-01
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	2,97E-02	1,09E-01	1,35E+00
Freshwater eutrophication	kg P eq	1,48E-02	2,30E-02	6,15E-02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	3,39E+01	3,69E+02	7,98E+02
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	5,15E-01	5,59E+00	1,06E+01
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	2,58E-01	1,35E+00	3,83E+00
Land use	m2a crop eq	1,42E+04	5,06E+04	5,55E+04
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	7,53E-02	4,07E-01	1,14E+00
Fossil resource scarcity	kg oil eq	9,32E-01	3,99E+00	2,47E+01
Water consumption	m3	1,94E+01	7,03E+00	1,62E+01

5.2. Analyse de contribution des différentes étapes aux catégories d'impacts des différentes formulations

Les figures 4, 5 et 6 sont des représentations graphiques du niveau d'impact en fonction des différentes catégories d'impacts pour un hectare de culture maraichère par saison de production**.** Ces valeurs sont regroupées dans les tableaux III, IV, V.

Les résultats de la figure 4 montrent la contribution de chaque étape de production à chaque catégorie d'impact. L'analyse de ces résultats montre une contribution de 61% de l'étape d'Utilisation due à l'utilisation l'émulsifiant contre 21% de l'étape de production de la biomasse due aux fertilisants (compost) au Global warming. Quant au Terrestrial ecotoxicity, l'impactassions est une contribution de 15,3% de l'étape de production de biomasse ; 37,5% de l'étape de broyage de la biomasse et 36,3% de l'étape d'utilisation respectivement dues au compostage, à la consommation d'énergie du système photovoltaïque et de l'émulsifiant. Les autres catégories d'impacts présentent des valeurs faibles (Fine particulate matter formation (9,944.10^{-3}kgPM2,5 eq.ha^{-1}saison^{-1} ; Terrestrial acidification 2,52.10^{-2} kgSO_2 eq. ha^{-1}saison^{-1} ; etc., tableau III) mais ne sont pas néglisable du point de vue impact environnemental.

La formulation F4A montre que l'étape de trituration contribution majoritairement aux différentes catégories d'impacts. Effet, l'étape de trituration contribue à 78.7% au Global warming, à 88,3% à Terrestrial acidification 91,8%, et à 84,4% à Fossil resource scarcity liée à culture de la biomasse (canne à sucre), la fermentation et l'utilisation des combustible fossile pour la production de l'éthanol. Ces résultats corroborent avec celui de Rubilar et al qui montre que les émissions de combustibles fossiles (essence, diésel) des machine utilisée dans les activités de récoltes et de transports contribuent à des nombreuses catégories d'impacts telles que le changement climatique et à l'acidification. Aussi les émissions à base d'azote telles que le N_2O ou NO_3^+ dérivent des engrais qui affectent les catégories d'impacts changement climatique et l'eutrophisation [14].

La formulation F4S est impactée par l'étape d'hydrodistillation sur les catégories d'impacts Terrestrial ecotoxicity (81,1%), Freshwater ecotoxicity (82,7%). Ces impacts seraient liés au processus de production des plaquettes multi-Silicium des cellules photovoltaïques utilisées pour produire l'énergie pour l'hydrodistillation. 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 %) [15].

Tableau III : Résultat des totaux et des contributions des différentes étapes de la formulation 1 aux catégories d'impacts

Catégorie d'impact	Unité.saison^{-1}	1. Production de biomasse	2. Collecte	3. Broyage	4. Macération	5. Utilisation
Global warming	kg CO2 eq	1,78E+00	8,66E-01	3,67E-01	5,09E-03	4,76E+00
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	2,12E-03	2,15E-03	9,53E-04	1,10E-05	5,88E-03
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	3,74E-02	5,70E-03	1,09E-03	1,36E-05	8,32E-03
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	9,76E-03	4,02E-03	2,03E-03	2,49E-05	1,39E-02
Freshwater eutrophication	kg P eq	2,57E-04	2,27E-04	2,82E-04	3,46E-06	1,41E-02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	4,99E+00	3,52E+00	1,22E+01	1,50E-01	1,31E+01
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	5,82E-02	6,22E-02	1,87E-01	3,39E-03	2,04E-01
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	3,05E-02	6,82E-02	3,81E-02	6,30E-04	1,21E-01
Land use	m2a crop eq	1,42E+04	6,80E-02	1,95E-01	5,05E+00	2,27E+01
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	3,42E-02	1,18E-02	9,14E-03	1,07E-04	2,00E-02
Fossil resource scarcity	kg oil eq	1,79E-01	2,38E-01	9,70E-02	9,99E-04	4,17E-01
Water consumption	m3	1,31E-01	3,32E-03	1,22E-02	1,59E+00	1,77E+01

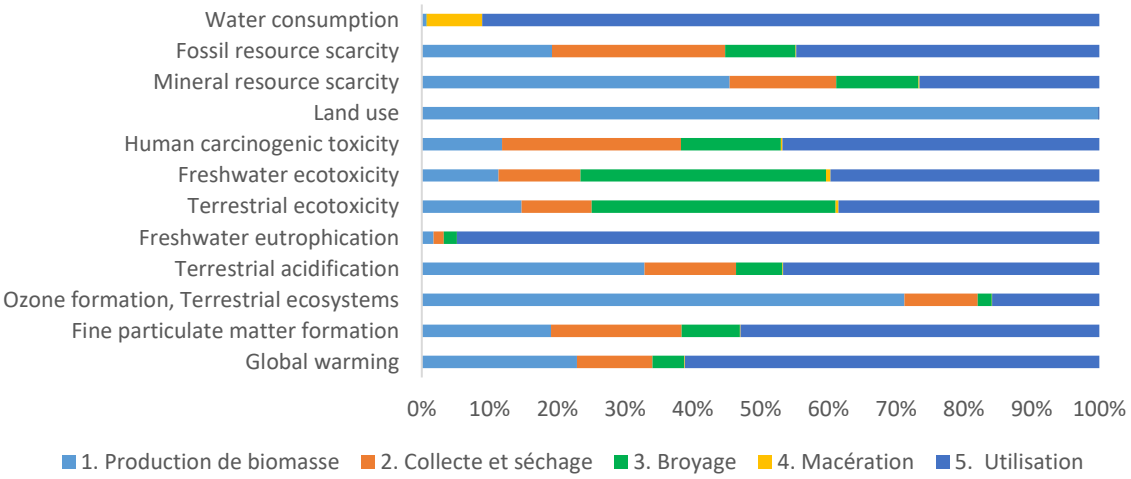


Figure 4 : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation 1 aux catégories d'impacts

Tableau IV : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation F4A aux catégories d'impacts

Catégorie d'impact	**Unité.saison^{-1}**	**1. Production biomasse**	**2. Collecte**	**3. Lavage**	**4. Hydrodistillation**	**5. Trituration**	**6. Utilisation**
Global warming	kg CO2 eq	6,40E+00	1,53E+00	3,04E-03	9,46E+00	9,27E+01	1,10E+01
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	7,60E-03	3,79E-03	7,90E-06	2,46E-02	3,13E-01	1,43E-02
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	1,34E-01	1,01E-02	9,01E-06	2,80E-02	3,78E-01	1,99E-02
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	3,50E-02	7,08E-03	1,69E-05	5,25E-02	1,22E+00	3,35E-02
Freshwater eutrophication	kg P eq	9,23E-04	4,00E-04	2,34E-06	7,28E-03	2,15E-02	3,15E-02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	1,79E+01	6,20E+00	1,01E-01	3,15E+02	4,13E+02	4,57E+01
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	2,09E-01	1,10E-01	1,55E-03	4,82E+00	4,77E+00	7,11E-01
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	1,09E-01	1,20E-01	3,16E-04	9,83E-01	2,30E+00	3,20E-01
Land use	m2a crop eq	5,06E+04	1,20E-01	1,62E-03	5,04E+00	4,81E+03	5,04E+01
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	1,23E-01	2,09E-02	7,58E-05	2,36E-01	7,03E-01	5,67E-02
Fossil resource scarcity	kg oil eq	6,38E-01	4,20E-01	8,04E-04	2,50E+00	2,01E+01	1,06E+00
Water consumption	m3	4,70E-01	5,86E-03	1,44E+00	3,91E+00	8,51E+00	1,87E+00

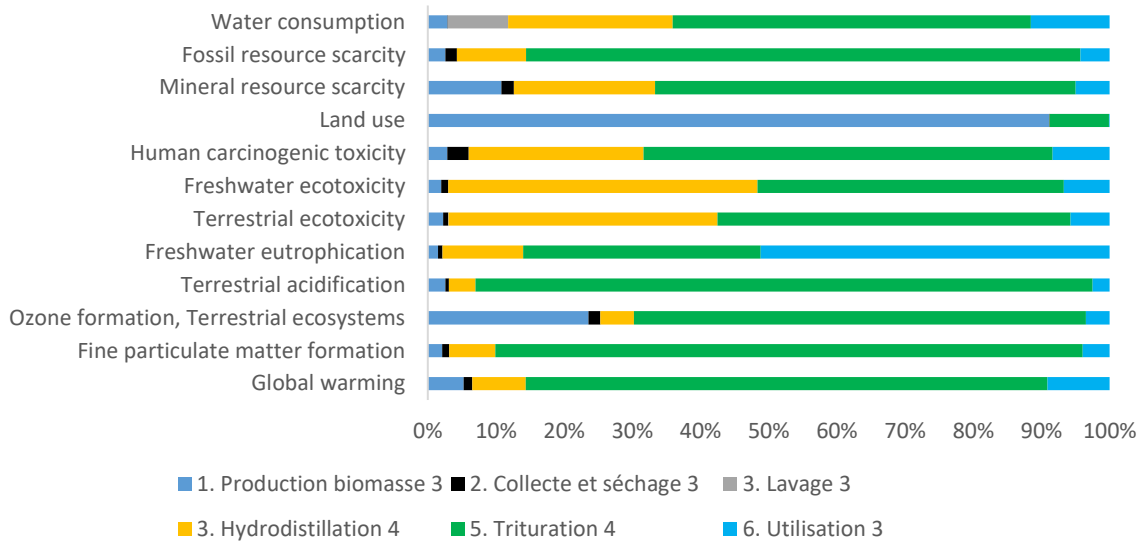


Figure 5 : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation F4A aux catégories d'impacts

Tableau V : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation F4S aux catégories d'impacts

Catégorie d'impact	Unité	1. Production de biomasse	2. Collecte et séchage	3. Hydrodistillation	4. Utilisation
Global warming	kg CO2 eq	6,40E+00	1,05E+00	9,46E+00	5,31E+00
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	7,60E-03	2,59E-03	2,46E-02	7,33E-03
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	1,34E-01	6,88E-03	2,80E-02	9,96E-03
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	3,50E-02	4,85E-03	5,25E-02	1,69E-02
Freshwater eutrophication	kg P eq	9,23E-04	2,74E-04	7,28E-03	1,45E-02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	1,79E+01	4,24E+00	3,15E+02	3,15E+01
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	2,09E-01	7,51E-02	4,82E+00	4,87E-01
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	1,09E-01	8,23E-02	9,83E-01	1,79E-01
Land use	m2a crop eq	5,06E+04	8,20E-02	5,04E+00	2,30E+01
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	1,23E-01	1,43E-02	2,36E-01	3,37E-02
Fossil resource scarcity	kg oil eq	6,38E-01	2,88E-01	2,50E+00	5,63E-01
Water consumption	m3	4,70E-01	4,01E-03	3,91E+00	2,64E+00

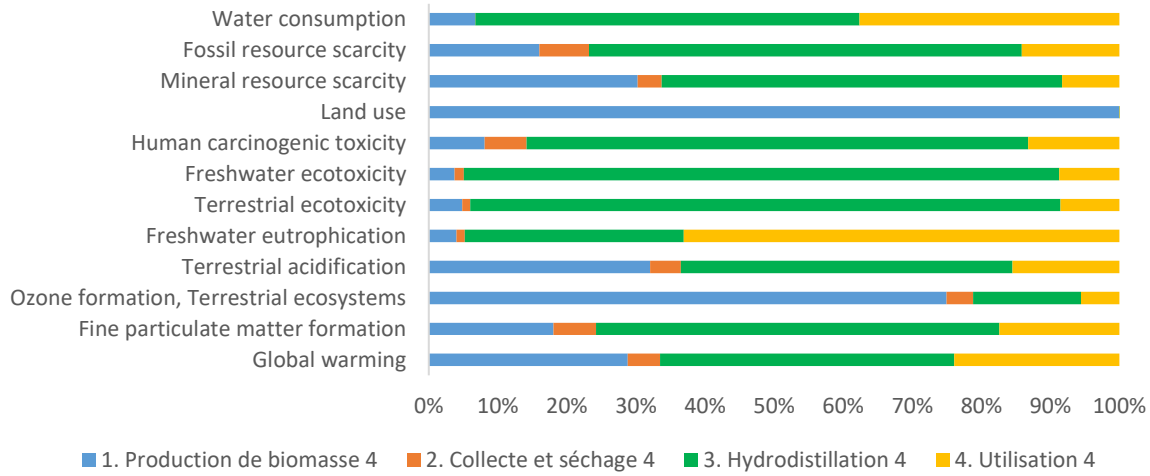


Figure 6 : Résultats des évaluations des impacts de la contribution de chaque étape de la formulation F4S aux catégories d'impacts

5.3. Comparaison des différentes formulations avec le pyréthroïde

Les formulations F1 ; F4S et F4A ont été comparées au pyréthroïde (tableau VI et la figure 7). L'analyse de ces résultats montre que la formulation 4A est plus impactant sur toutes les catégories d'impacts considérées par rapport aux formulations F1, F4S et au pyréthroïde. La formulation F1 est moins impactant sur l'ensemble des catégories d'impacts comparées au pyréthroïde (sur la catégorie d'impact global warming on a respectivement 7,78 kg.CO_2 eq.ha^{-1} saison^{-1} pour les formulations 1 contre 36,6 kg.CO_2 eq.ha^{-1} saison^{-1} pour le pyréthroïde).

La formulation F4S est moins impact sur certaines catégories d'impact (Global warming 2,22E+01 kg.CO_2 eq.ha^{-1} saison^{-1}, Freshwater ecotoxicity, 5,59E+00 kg 1,4-DCB.saison^{-1}) et plus impactant pour d'autres (Terrestrial ecotoxicity 3,69E+02 kg 1,4-DCB) comparé au pyréthroïde lié à la consommation d'énergie du dispositif d'hydro-distillation.

Tableau VI : Résultats des comparaisons des impacts des formulations F1, F4S et F4A et pyréthroïde (P)

Catégorie d'impact	Unité	F 1	F 4S	F 4A	P
Global warming	kg CO2 eq	7,78E+00	2,22E+01	1,21E+02	3,36E+01
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	1,11E-02	4,21E-02	3,63E-01	5,25E-02
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	5,25E-02	1,79E-01	5,70E-01	7,12E-02
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	2,97E-02	1,09E-01	1,35E+00	1,20E-01
Freshwater eutrophication	kg P eq	1,48E-02	2,30E-02	6,15E-02	9,90E-03
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	3,39E+01	3,69E+02	7,98E+02	1,51E+02
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	5,15E-01	5,59E+00	1,06E+01	2,77E+02
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	2,58E-01	1,35E+00	3,83E+00	1,33E+00
Land use	m2a crop eq	1,42E+04	5,06E+04	5,55E+04	3,98E+00
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	7,53E-02	4,07E-01	1,14E+00	1,08E-01
Fossil resource scarcity	kg oil eq	9,32E-01	3,99E+00	2,47E+01	1,12E+01
Water consumption	m3	1,94E+01	7,03E+00	1,62E+01	2,38E-01

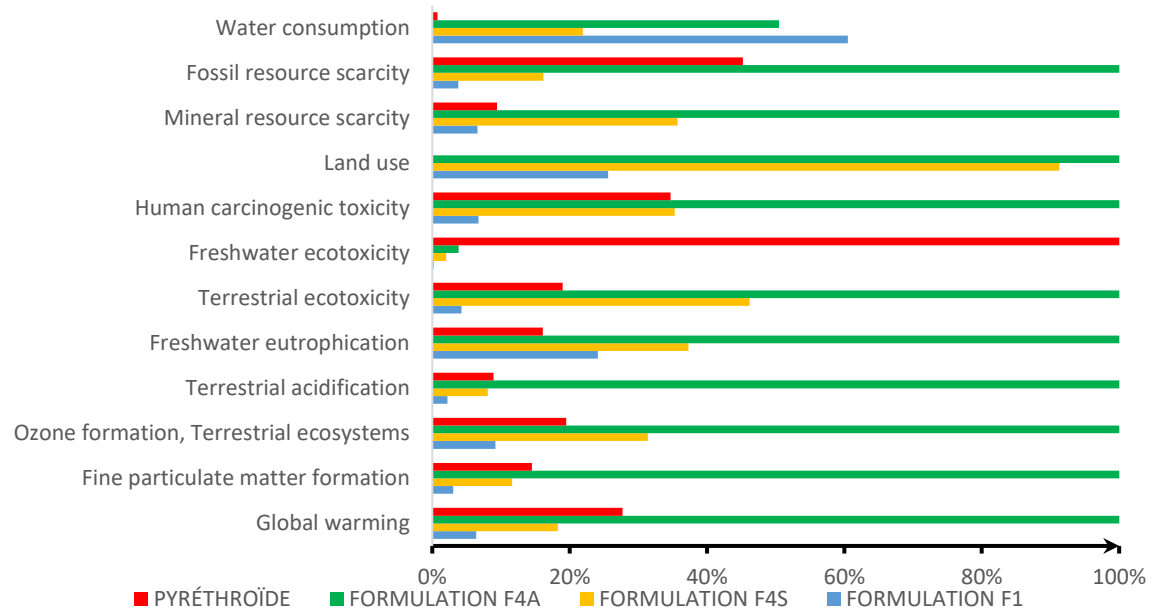


Figure 7 : Résultats des comparaisons des impacts des formulations F1 ; F4S ; F4A et pyréthroïde représentés sous forme d'histogramme

6. Conclusion et perspectives

Cette étude nous a permis d'évaluer les impacts environnementaux de trois formulations de biopesticides et de les comparer au pyréthroïde. Les résultats ont montré que la formulation F1 est moins impactant. La méthode d'extraction par hydrodistillation de la formulation F4S contribue à impacter pour cette formulation. Quant à la formulation F4A, l'utilisation de l'alcool pour la trituration contribution aussi sur l'ensemble des catégories d'impacts. Dans la suite de cette étude nous allons faire une étude de sensibilité des paramètres les plus influents sur les résultats.

Remerciements

Les auteurs remerciement sincèrement l'ARES-CCD pour le soutien financier fournie 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

7. Références bibliographies

[1] S. M. R. Azam *et al.*, "Efficacy of ultrasound treatment in the and removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 97, no. 301, pp. 417–432, 2020, doi: 10.1016/j.tifs.2020.01.028.

[2] A. D. Mondédji *et al.*, "Cabbage production in West Africa and ipm with a focus on plant-based extracts and a complementary worldwide vision," *Plants*, vol. 10, no. 3, pp. 1–36, 2021, doi: 10.3390/plants10030529.

[3] M. Watanabe, Y. Ohta, S. Licang, N. Motoyama, and 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," *Food Chem.*, vol. 169, pp. 387–395, 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.07.155.

[4] S. M. R. Azam *et al.*, "Efficacy of ultrasound treatment in the and removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 97, no. 301, pp. 417–432, 2020, doi: 10.1016/j.tifs.2020.01.028.

[5] R. Dhakal, "Biopesticides: A Key to Sustainable Agriculture," *Int. J. Pure Appl. Biosci.*, vol. 7, no. 3, pp. 391–396, 2019, doi: 10.18782/2320-7051.7034.

[6] G. M. W. Lengai and J. W. Muthomi, "Biopesticides and Their Role in Sustainable Agricultural Production," *J. Biosci. Med.*, vol. 06, no. 06, pp. 7–41, 2018, doi: 10.4236/jbm.2018.66002.

[7] I. Sani, A. Abdulhamid, and F. Bello, "Eucalyptus camaldulensis: Phytochemical composition of

ethanolic and aqueous extracts of the leaves, stem-bark, root, fruits and seeds," *J. Sci. Innov. Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 523–526, 2014, doi: 10.31254/jsir.2014.3510.

[8] S. Hmiri and R. Mohamed, "Huiles Essentielles De Mentha Pulegium Et D ' Eucalyptus Camaldulensis Dans La Lutte," *Bull. la Société R. des Sci. Liège*, vol. 80, no. January 2011, pp. 824–836, 2011.

[9] V. Aleksic Sabo and P. Knezevic, "Antimicrobial activity of Eucalyptus camaldulensis Dehn. plant extracts and essential oils: A review," *Ind. Crops Prod.*, vol. 132, no. March, pp. 413–429, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.02.051.

[10] A. Sgarbossa, M. Boschiero, F. Pierobon, R. Cavalli, and M. Zanetti, "Comparative life cycle assessment of bioenergy production from differentwood pellet supply chains," *Forests*, vol. 11, no. 11, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3390/f11111127.

[11] L. E. S. Enjeux and D. E. S. Systemes, "Evaluation environnementale des coproduits de la viande : la question de l ' allocation des impacts," pp. 1–8, 2022.

[12] C. Ahouangninou and J. Logbo, "Analyse des déterminants des pratiques phytosanitaires des producteurs maraîchers au sud du Bénin Résumé," no. December, 2019.

[13] V. M. Gabel, M. S. Meier, U. Köpke, and M. Stolze, "The challenges of including impacts on biodiversity in agricultural life cycle assessments," *J. Environ. Manage.*, vol. 181, pp. 249–260, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.06.030.

[14] R. Rubilar and E. Acu, "Cradle-to-gate life cycle assessment of Eucalyptus globulus short rotation plantations in Chile," vol. 99, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.085.

[15] V. Kabakian, M. C. McManus, and H. Harajli, "Attributional life cycle assessment of mounted 1.8kWp monocrystalline photovoltaic system with batteries and comparison with fossil energy production system," *Appl. Energy*, vol. 154, pp. 428–437, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.04.125.

[16] L. Schnarr, M. L. Segatto, O. Olsson, V. G. Zuin, and K. Kümmerer, "Flavonoids as biopesticides – Systematic assessment of sources, structures, activities and environmental fate," *Sci. Total Environ.*, vol. 824, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153781.

Résolution analytique des équations de décroissances de radioxénon dans une situation d'explosion nucléaire sans fractionnement

Kassoum YAMBA [1], Martin B. KALINOWSKI[2], Oumar SANOGO [1]

[1] Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies, Centre National de Recherche Scientifique et Technologique (IRSAT/CNRST) Ouagadougou 03 BP 7047, Burkina Faso; fairlir@yahoo.fr (K.Y.); sanogo_oumar@hotmail.com (O.S.)
[2]Comprehensive Nuclear Test-Ban Treaty Organization (IDC/CTBTO), Vienna, Austria

Resumé : La caractérisation des événements nucléaires et en particulier la détermination de la signature des explosions nucléaires fait partie des éléments scientifiques importants dans le domaine de la sécurité et la non-prolifération des armes nucléaires dans le monde. La détermination de la signature d'une explosion nucléaires nécessite de connaitre l'évolution dans le temps de tous les éléments radioactifs dans un prélèvement donné. Le calcul de l'activité isotopique du radioxénon est rendu difficile du à la complexité du calcul du nombre de radionucléides à partir des équations différentielles de décroissance radioactive, particulièrement dans le cas d'une explosion nucléaire sans fractionnement (sans séparation des débris d'intérêt). Dans ce travail, les solutions analytiques du nombre de nucléides de radioxénon sous MATLAB ont été évaluées en utilisant des données nucléaires et radioactives dans la résolution des équations différentielles de décroissance. La version MATLAB des formules analytiques du nombre de radionucléides et des activités isotopiques du radioxénon pertinent Xe-135, Xe-133m, Xe-133 et Xe-131m proposées dans ce travail peuvent être utiles et intégrés dans les algorithmes de calcul pour les études d'événements nucléaires, toute chose qui contribue à une meilleure sécurisation du monde.

Mots clés: *Datation, Rapport d'activité isotopique, Radioxénon, Explosion nucléaire*

Abstract: The characterization of nuclear events and in particular the determination of the signature of nuclear explosions is one of the important scientific tools in the field of security and the non-proliferation in the world. Determining the signature of a nuclear explosion requires knowing the evolution over time of all the radionuclides in a given sample. The calculation of radioxenon isotopic activity is made difficult due to the complexity of calculating the number of radionuclides from the differential equations of radioactive decay, particularly in the case of a nuclear explosion without fractionation (without separation of the debris of interest). In this work, analytical solutions of the number of radioxenon nuclides under MATLAB were evaluated using nuclear and radioactive data in solving differential decay equations. The MATLAB version of the analytical formulas of the number of radionuclides and the isotopic activities of the relevant radioxenon Xe-135, Xe-133m, Xe-133 and Xe-131m proposed in this work can be useful and integrated into the calculation algorithms for many studies of nuclear events.
Keywords: Timing, Isotopic activity ratio, Radioxenon, Nuclear explosion

INTRODUCTION

Le Traité d'interdiction complète des essais nucléaires (TICE) est un outil juridique international interdisant tout essai nucléaire n'importe où sur la terre (souterrain, sur terre, dans l'eau et dans l'atmosphère). Certains radio-isotopes du xénon, à savoir Xe-135, Xe-133m, Xe-133 et Xe-131m, sont considérés comme les indicateurs les plus pertinents dans la surveillance des explosions nucléaires (DE GEER L.-E. et al., 2001). Les graphiques des rapports d'activité pour une paire d'isotopes par rapport à une autre paire d'isotopes à l'échelle logarithmique peuvent être utilisés pour caractériser la source de l'émission et, surtout, pour faire la distinction entre les réacteurs nucléaires et les explosions nucléaires (Kalinowski et Pistner, 2006).

Ces radioxénons, en considérant également leur rapport de noyaux ou rapport d'activité isotopique peuvent permettre de déterminer le moment d'un relâchement nucléaire (Bin, 1998).

L'utilisation des rapports d'activité du radioxénon dans la chronologie des événements nucléaires nécessite des données de mesure (observations du Système international de surveillance) et des algorithmes appropriés qui peuvent être obtenus à partir de la désintégration radioactive. Après un essai nucléaire (souterrain notamment), le radioxénon concerné doit rester mélangé à ses précurseurs pendant un certain temps, ce qui nécessite de prendre en compte la contribution des précurseurs dans la quantité de noyaux de xénon détectés. En considérant les transitions bêta moins et gamma dans les chaînes de désintégration du radioxénon concerné, la chaîne 135 commence par Sn-135, 133 par In-133 et 131 par Cd-131, comme le montre la figure 1. Cette présentation prend en compte un isotope de plus (Sloan et

al., 2016) et (Sun et al., 2015) environ la chaîne 131, et deux de plus que la chaîne 131 de De GEER (De Geer, 2012).
Les formules donnant les activités isotopiques dans ce cas, c'est-à-dire une explosion nucléaire sans fractionnement immédiat, sont très difficiles à écrire analytiquement. Ainsi, au lieu d'utiliser une formule analytique, une approche numérique basée sur l'équation de Bateman (Bateman, 1910) a été couramment utilisée dans de nombreuses études pour caractériser les événements nucléaires.
Ce travail propose des formules complètes basées sur une approche analytique de l'activité isotopique des quatre radioxénons d'intérêt, Xe-135, Xe-133m, Xe-133 et Xe-131m.

METHODOLOGIE

Les résultats des mesures effectuées dans les installations de surveillance du radio-xénon sont des activités converties et rapportées en concentrations d'activité. Les activités sont utilisées pour chronométrer les événements nucléaires (Axelsson et Ringbom, 2014 ; Yamba et al., 2015).
À partir du type de rejet nucléaire, trois options avec des observations possibles peuvent être discutées dans la chronologie des événements nucléaires :

- Rejet d'effluents d'une centrale nucléaire (CNP)
- Explosion nucléaire (essai nucléaire) accompagnée d'un fractionnement complet et d'une ventilation rapide
- Condition de croissance des essais nucléaires et libération retardée

Le taux de variation du nombre de nucléides à travers une chaîne de désintégration est décrit par un système d'équations différentielles. Pour une chaîne droite sans ramification qui part d'un seul nucléide parent avec un nombre de N1(t=0), alors que les fils sont initialement nuls, les solutions générales pour le nombre Nn(t) du n-ième nucléide à l'instant t ont été données par (Bateman, 1910). L'équation de Bateman doit être étendue pour prendre en compte d'autres paramètres (Kalinowski, 2011).
Pour obtenir l'activité isotopique de chaque radioxénon d'intérêt en condition de croissance (i.e. sans fractionnement), il faut calculer l'équation de Bateman étendue afin de prendre en compte les nombres initiaux de nucléides (nombres de nucléides à l'instant zéro) pour chaque isotope concerné. Cette extension permet également de prendre en compte chaque ramification de désintégration. (Kalinowski et Pistner, 2006)

Les équations différentielles décrivant la décroissance dans le temps dans le cas d'un essai nucléaire avec fractionnement complet et limité aux quatre isotopes/isomères pertinents du TICE peuvent être données comme suit :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\lambda_1 \cdot N_1(t), \qquad N_1(t=0) = N_1^0 \neq 0 \qquad (1)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -\lambda_2 \cdot N_2(t) + \lambda_1 \cdot N_1(t), \qquad N_2(t=0) = N_2^0 \neq 0 \qquad (2)$$

Le système d'équations différentielles décrivant l'évolution des quatre radioxénon pertinentes en condition de croissance est donné dans l'équation (3).

$$
\begin{cases}
\dfrac{dN_{Cd}(t)}{dt} = -\lambda_{Cd} \cdot N_{Cd}(t) \\
\dfrac{dN_{In}(t)}{dt} = -\lambda_{In} \cdot N_{In}(t) + P_{Cd,In} \cdot \lambda_{Cd} \cdot N_{Cd}(t) \\
\dfrac{dN_{Sn}(t)}{dt} = -\lambda_{Sn} \cdot N_{Sn}(t) + P_{In,Sn} \cdot \lambda_{In} \cdot N_{In}(t) \\
\dfrac{dN_{Sb}(t)}{dt} = -\lambda_{Sb} \cdot N_{Sb}(t) + P_{Sn,Sb} \cdot \lambda_{Sn} \cdot N_{Sn}(t) \\
\dfrac{dN_{Te_m}(t)}{dt} = -\lambda_{Te_m} \cdot N_{Te_m}(t) + P_{Sb,Te_m} \cdot \lambda_{Sb} \cdot N_{Sb}(t) \\
\dfrac{dN_{Te}(t)}{dt} = -\lambda_{Te} \cdot N_{Te}(t) + P_{Te_m,Te} \cdot \lambda_{Te_m} \cdot N_{Te_m}(t) + P_{Sb,Te} \cdot \lambda_{Sb} \cdot N_{Sb}(t) \\
\dfrac{dN_{I}(t)}{dt} = -\lambda_{I} \cdot N_{I}(t) + P_{Te_m,I} \cdot \lambda_{Te_m} \cdot N_{Te_m}(t) + P_{Te,I} \cdot \lambda_{Te} \cdot N_{Te}(t) \\
\dfrac{dN_{Xe_m}(t)}{dt} = -\lambda_{Xe_m} \cdot N_{Xe_m}(t) + P_{I,Xe_m} \cdot \lambda_{I} \cdot N_{I}(t) \\
\dfrac{dN_{Xe}(t)}{dt} = -\lambda_{Xe} \cdot N_{Xe}(t) + P_{Xe_m,Xe} \cdot \lambda_{Xe_m} \cdot N_{Xe_m}(t) + P_{I,Xe} \cdot \lambda_{I} \cdot N_{I}(t)
\end{cases} \quad (3)
$$

La principale différence entre cette nouvelle solution et Sun et al. (2015) est la contribution de certains nucléides dans nos chaînes de désintégration. Tout d'abord, notre chaîne 131 commence par le nucléide Cd-131 au lieu de In-131. La même différence peut être remarquée en comparant notre chaîne de désintégration avec la figure 2 de De Geer (2012).

La figure 1 montre les chaînes de désintégration donnant le radioxénon Xe-135, Xe-133m, Xe-133 et Xe-131m en condition de croissance.

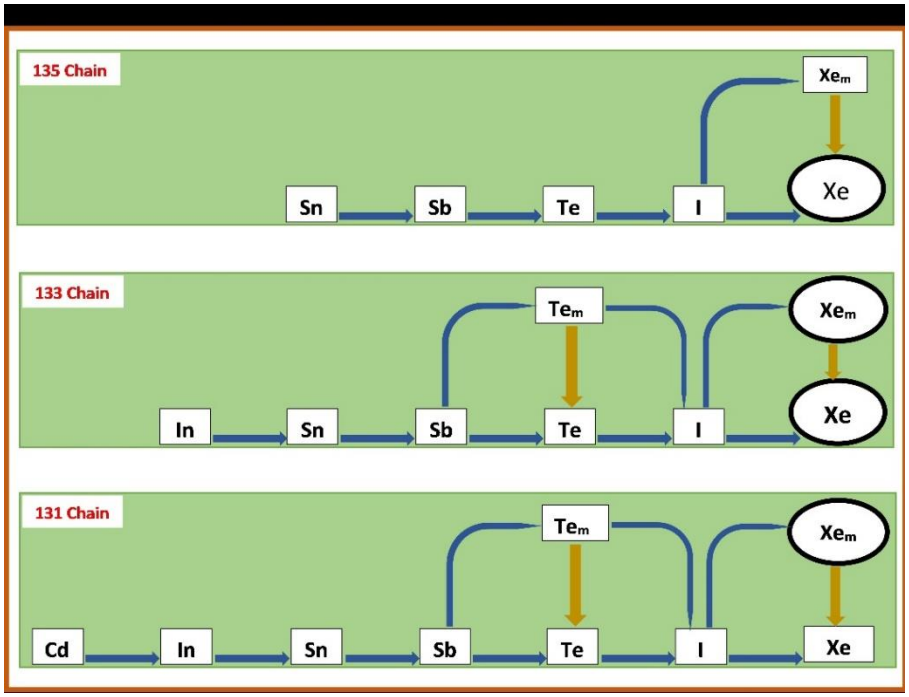


Figure 1 : Chaînes de désintégration du radioxénon d'intérêt. Veuillez noter que la désintégration de Xe-131m, Xe-133 et Xe-135 prend respectivement les isotopes Cd-131, In-133 et Sn-135 comme points de départ des chaînes de désintégration.

Comme on peut le voir sur la figure 1, la détermination de l'activité isotopique de Xe-135, Xe-133m (et Xe-133) et Xe-131m prend nécessairement en compte la désintégration de leurs précurseurs. Les trois chaînes de désintégration commencent respectivement par l'étain (Sn-135), l'indium (In-133) et le cadmium (Cd-131).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les solutions analytiques obtenues après résolution du système d'équations différentielles pour une condition de croissance d'explosion nucléaire sont en annexes et dans le fichier MATLAB joint où sont données les formules des nombres de nucléides NXe-135(t), NXe-133m(t), NXe-133(t) et NXe-131m(t). La solution générale apparaît dans l'équation (4)

$$N(t) = N_{Cd}(0)\cdot R_{Cd}\cdot e^{-\lambda_{Cd}\cdot t} + N_{In}(0)\cdot R_{In}\cdot e^{-\lambda_{In}\cdot t} + N_{Sn}(0)\cdot R_{Sn}\cdot e^{-\lambda_{Sn}\cdot t} + N_{Sb}(0)\cdot R_{Sb} \cdot e^{-\lambda_{Sb}\cdot t} + N_{Tem}(0)\cdot R_{Tem}\cdot e^{-\lambda_{Tem}\cdot t} + N_{Te}(0)\cdot R_{Te}\cdot e^{-\lambda_{Te}\cdot t} + N_{I}(0)\cdot R_{I}\cdot e^{-\lambda_{I}\cdot t} + N_{Xem}(0)\cdot R_{Xem}\cdot e^{-\lambda_{Xem}\cdot t} + N_{Xe}(0)\cdot R_{Xe}\cdot e^{-\lambda_{Xe}\cdot t} \quad (4)$$

Afin de valider les équations issues de la résolution analytique, une comparaison des résultats implémentés dans le logiciel MATLAB (Hahn et al., 2013) a été faite avec une autre étude (Kalinowski, 2011) utilisant l'approche numérique en implémentant l'équation de Bateman, et on constate que les deux apparaissent identiques. Ensuite, cela confirme la justesse de la formule d'activité analytique proposée dans ce travail.

Afin de démontrer l'application pratique des équations analytiques décrivant la décroissance radioactive dans le cas d'une explosion nucléaire souterraine, nous les avons appliquées pour estimer le temps de libération en comparant le rapport d'activité isotopique mesuré avec les données calculées du rapport d'activité. L'évaluation du temps est effectuée en utilisant les données rapportées de l'essai nucléaire souterrain américain sur le site d'essai du Nevada (Schoengold et al., 1996). Comme l'a démontré Kalinowski (2011), le radioxénon rejeté sur le site d'essai du Nevada montre en général que les rapports isotopiques sont compatibles avec l'hypothèse d'une croissance sans fractionnement. Ce document comprend des informations sur les rejets de radioactivité atmosphérique pour 433 essais nucléaires effectués sur la zone d'essai du Nevada du 15 septembre 1961 au 23 septembre 1992. Une analyse de ces données peut être trouvée dans (Kalinowski, 2011). Les informations détaillées comprennent l'activité, le retard et la durée de la libération. Il y a 102 cas pour lesquels l'activité de trois isotopes/isomères du xénon est rapportée (Xe-135, Xe-133m, Xe-133). L'activité Xe-131m libérée n'est signalée que dans quelques cas. L'ensemble des données utilisées dans cette étude comprend 161 rejets signalés d'au moins deux isotopes/isomères de radioxénon pertinents pour le TICE provenant d'essais souterrains au site d'essai du Nevada. Dans le détail, il y a 139 cas donnant le rapport (Xe-135 et Xe-133), 102 cas donnant le rapport (Xe-135 et Xe-133m), 0 cas donnant le rapport (Xe-135 et Xe-131m), 1 cas donnant le rapport (Xe-133m et Xe-131m), 6 cas donnant le rapport (Xe-133 et Xe-131m) et 1 19 cas donnant le rapport (Xe-133 et Xe-133m). Les données rapportées sont valables pour une certaine durée d'un rejet qui s'est produit à un certain délai après le temps zéro de l'essai nucléaire. Aux fins de comparaison, l'âge déclaré est défini comme le retard au milieu de la période de libération, c'est-à-dire retard + durée/2. Toute combinaison de deux isotopes/isomères peut être utilisée pour la détermination de l'heure de l'événement. La figure 2 montre la distribution de l'âge déterminé à l'aide des rapports d'activité du xénon par rapport à l'âge rapporté. Les trois graphiques pour les ratios incluant le Xe-131m sont vides ou comportent peu d'entrées car cet isomère n'est signalé que pour quelques cas de rejet. La corrélation entre l'âge rapporté et déterminé est assez bonne avec des facteurs de corrélation de 0,9474 pour Xe-135/Xe-133, 0,9747 pour Xe-135/Xe-133m, 0,9180 pour Xe-133/Xe-131m et 0,9256 pour Xe-133/Xe-133m.

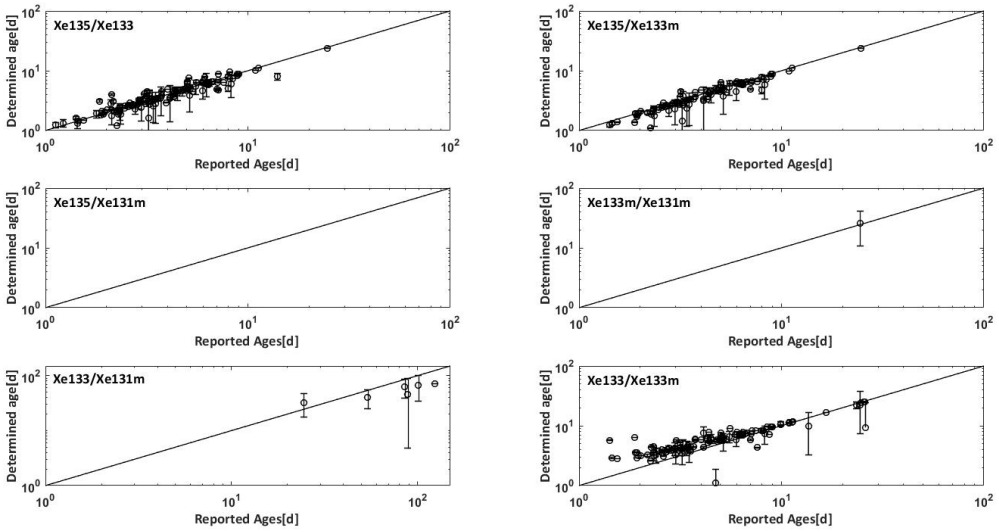


Figure 2 : Âge déterminé à partir des rapports d'activité des isotopes du xénon par rapport au temps de retard rapporté au milieu de la période de libération (retard + durée / 2) appelé âge rapporté. Les durées de diffusion sont marquées par des barres verticales. Des inscriptions sont faites pour 161 essais nucléaires souterrains au Nevada.

CONCLUSION

Ce document présente une nouvelle approche pour le calcul des formules d'activité isotopique pour les quatre isotopes/isomères radioxénon pertinents du CTBT dans des conditions de croissance. Dans les études d'événements supposant la croissance d'une explosion nucléaire, l'équation de Bateman basée sur une approche numérique est généralement utilisée dans la communauté scientifique travaillant pour soutenir le Traité d'interdiction complète des essais nucléaires (TICE). Les formules analytiques de l'activité isotopique du radioxénon dans des conditions de croissance telles que proposées dans ce travail peuvent être directement utilisées dans les études de caractérisation des événements nucléaires.

AVIS DE NON-RESPONSABILITE

- Les opinions exprimées par les auteurs dans cet ouvrage ne reflètent pas nécessairement celles de l'OTICE.

REFERENCES

1. Bateman, H.: The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations, Proc. Cambridge Philos. Soc, 423–427, 1910.
2. Bin, L.: Analysis of fission products— a method for verification of a CTBT during on-site inspections, Sci. Glob. Secur., 7, 195–207, https://doi.org/10.1080/08929889808426454, 1998.
3. De Geer, L.-E.: Radionuclide Evidence for Low-Yield Nuclear Testing in North Korea in April/May 2010, Sci. Glob. Secur., 20, 1–29, https://doi.org/10.1080/08929882.2012.652558, 2012.
4. DE GEER L.-E., MARSHALL Peter, ROZGONOVA Daniela, and WEISS Wolfgang: Comprehensive nuclear-test-ban treaty : relevant radionuclides, Kerntech. 1987, 66, 113–120, 2001.
5. Galan, M., Kalinowski, M., Gheddou, A., and Yamba, K.: New evaluated radioxenon decay data and its implications in nuclear explosion monitoring, J. Environ. Radioact., 192, 628–634, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.02.015, 2018.
6. Hahn, B. H., Valentine, D. T., and HAHN, B. H.: Essential MATLAB for Engineers and Scientists (Fifth Edition), http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123943989, 2013.
7. Kalinowski, M. B.: Characterisation of prompt and delayed atmospheric radioactivity releases from underground nuclear tests at Nevada as a function of release time, J. Environ. Radioact., 102, 824–836, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.05.006, 2011.

ACTES COMPLEMENTAIRES

Influence de la Teneur en Eau sur l'Adsorption du Sulfure d'Hydrogène du Biogaz avec du Biochar de Musa Paradisiaca

Konan Remis GBANGBO[1,3*], KOUAKOU Adjoumani Rodrigue[2], EHOUMAN Ahissan Donatien[2], Benjamin YAO[1,5], Gonézié Vanessa-Edwige GOLI LOU[3], Zéphirin GNABOA[3], Gabo Cyprien BAILLY[4]

[1] Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB); BP 1093 Yamoussoukro, Tél. (+225) 27 30 64 67 15 (Côte d'Ivoire) ;
[2] Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR Sciences Fondamentales Appliquées, Université Nangui Abrogoua, Abidjan,Côte d'Ivoire, B.P. 801 Abidjan 02, Tel. (+225) 27 20 30 42 00
[3] Laboratoire d'Hydraulique et de Traitement des eaux, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) ; BP 1093 Yamoussoukro, Tél. (+225) 27 30 64 67 15 (Côte d'Ivoire) ;
[4] Laboratoire de Matériaux, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) ; BP 1093 Yamoussoukro, Tél. (+225) 27 30 64 67 15 (Côte d'Ivoire) ;
[5] Centre d'Excellence Africain pour la Valorisation des déchets en produits à haute valeur ajoutée (CEA-VALOPRO), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB); BP 1093 Yamoussoukro, Tél. (+225) 27 30 64 67 15 (Côte d'Ivoire) ;
***konanremis@gmail.com**

Groupe Thématique GT5 **:** Chimie de l'eau, Environnement, Energie, Mines (Re3EMOA)

Résumé : Le biogaz est un vecteur énergétique renouvelable local, non intermittent et aux multiples usages [1] dont la valorisation énergétique requiert l'élimination du H_2S contenu dans le biogaz [2]. Des travaux récents ont montré que l'eau agit positivement sur la capacité d'adsorption du H_2S du biogaz [3]. Cette étude avait pour but de déterminer la valeur optimale de la teneur en eau sur l'évolution de la capacité d'adsorption du biochar de Musa Paradisiaca (MP). Le biochar a été préparé par pyrolyse à 600°C pendant 1h, ce qui a conduit à un rendement massique de 29.59%. La morphologie et les fonctions de surface du biochar ont été déterminée et ont montré que le biochar contient des groupements carboxyles ainsi qu'une porosité répartie sur l'ensemble de la surface. Différentes teneurs en eau ont été appliquées lors des tests d'adsorption : 0%, 25%, 50%, 75% et 100%. En définitive, la teneur en eau de 75% a permis d'avoir la meilleure capacité d'adsorption, à savoir 2.09 $mgH_2S.g^{-1}$. Cette capacité d'adsorption maximale a été obtenue au bout d'un temps de saturation de 191 minutes. Toutefois, il faudra vérifier si cette teneur en eau optimale est la même si on change de matériau.
Mots clés : Biogaz, Adsorption, Biochar, Musa Paradisiaca, Sulfure d'Hydrogène

Influence of water content on hydrogen sulfide adsorption in biogas purification with Musa Paradisiaca biochar

Abstract : Biogas is a local, non-intermittent, renewable energy carrier with multiple uses [1] whose energy recovery requires the removal of H_2S from the biogas [2]. Recent work has shown that water positively affects the H2S adsorption capacity of biogas [3]. The aim of this study was to determine the optimum value of water content on the evolution of the adsorption capacity of Musa Paradisiaca (MP) biochar. The biochar was prepared by pyrolysis at 600°C for 1h, which led to a mass yield of 29.59%. The morphology and surface functions of the biochar were determined and showed that the biochar contains carboxyl groups as well as porosity distributed over the entire surface. Different water contents were applied in the adsorption tests: 0%, 25%, 50%, 75% and 100%. In the end, the water content of 75% gave the best adsorption capacity, i.e. 2.09 mgH2S.g-1. This maximum adsorption capacity was obtained after a saturation time of 191 minutes. However, it will be necessary to verify if this optimal water content is the same when changing the material.
Keywords: Biogas, Adsorption, Biochar, Musa Paradisiaca, Hydrogen sulphide

Introduction

Le Ministère du Pétrole, de l'Energie et du Développement des Energies Renouvelables de la Côte d'Ivoire s'est engagé à faire de la Côte d'Ivoire le premier marché énergétique de l'Afrique de l'Ouest à l'horizon 2030 (MMPE, 2017). Pays de plus de 26 millions d'habitants, la Côte d'Ivoire s'est par ailleurs fixé comme objectif de réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 28 % à l'horizon 2030, et ce, notamment grâce à l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans son mix énergétique (Enedis, 2019). Dans ce sens, la Côte d'Ivoire vise un mix énergétique dont 42 % seront issus d'énergies renouvelables d'ici à 2030 (edf, 2022). Parlant des énergies renouvelables, le biogaz occupe une place de choix. C'est pourquoi plusieurs projets de production de biogaz à partir des déchets organiques ont été initiés en Côte d'ivoire (JICA, 2019). Le biogaz est composé de méthane (CH_4) de dioxyde de carbone (CO_2), d'eau (H_2O), d'hydrogène sulfuré (H_2S), et des éléments traces (Angelidaki et al., 2018). Le H_2S est un composé très odorant, toxique et corrosif (Abdirakhimov et al., 2022). Par conséquent, l'élimination du H_2S du biogaz est d'une importance critique, sur le plan technique, environnemental et sanitaire. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes industrielles d'épuration basées sur des principes chimiques, biologiques, ou physiques notamment la désulfuration biologique, l'absorption

chimique, le lavage à l'eau, les membranes et l'adsorption sur des matériaux adsorbants (Sawalha et al., 2020). Néanmoins, la complexité et les coûts associés à ces procédés d'épuration constituent un frein à leur développement (Fougerit, 2017), surtout dans les pays en voie de développement. Il est donc indispensable de penser le traitement du H_2S du biogaz avec des matériaux locaux, disponibles et bon marché. Dans ce sens, plusieurs travaux ont porté sur l'usage du biochar comme matériau adsorbant pour l'adsorption du H_2S (Shang et al., 2016), (Zulkefli et al., 2019). C'est ainsi que nous avons porté notre choix sur les épluchures de Musa Paradisiaca (MP) comme précurseurs pour la fabrication de biochar qui servira à l'épuration du H_2S du biogaz. Lors des travaux précédents, la teneur en eau a été reconnue comment un facteur agissant positivement sur la capacité d'adsorption des adsorbants (Fougerit, 2017). Toutefois, les teneurs en eau utilisées diffèrent d'une auteur à une autre : Choudhury and Lansing, (2021) ont utilisé une teneur en eau de 25% alors que Kanjanarong et al., (2017) ont utilisé une teneur en eau de comprise entre 80 et 85 %. Il est donc nécessaire de trouver la teneur en eau optimale à utiliser dans le biochar de MP qui permet d'obtenir la meilleure capacité d'adsorption du H_2S.

1. Matériels et Méthodes

1.1. Fabrication du biochar

1.1.1. Détails sur le précurseur choisi

Musa Paradisiaca (banane plantain) occupe une place prépondérante dans l'économie en Côte d'Ivoire, en particulier dans les zones rurales. Sa production, estimée à 1,5 million de tonne par an, fait de la Côte d'Ivoire le 8ème producteur mondial (COFFI et al., 2021). Sa peau charnue représentant de 30 à 40 % du poids du fruit, il serait dommage de ne pas recycler cette matière organique. La classification botanique de *Musa Paradisiaca* est établie comme suit :

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Liliopsida
Sous-classe	Zingiberidae
Ordre	Zingiberales
Famille	Musaceae
Genre	*Musa*
Espèce	*Musa ×paradisiaca*

1.1.2. Synthèse du biochar

Les épluchures de *Musa Paradisiaca* (MP) ont été collectées dans des ménages et restaurants à Djahakro, village non loin de l'INP-HB (Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire). Ensuite ces épluchures ont été séchées au soleil pendant plusieurs jours jusqu'à une siccité suffisante, puis broyées pour avoir des diamètres compris entre 800 µm et 3 mm. Une fois séché, le matériau a été carbonisé pendant 1h00 à une température de 600°C dans un four de marque SNOL sous atmosphère limitée en oxygène. Le biochar obtenu est labelisé BAN_BC.

1.2. *Caractérisation du biochar*

1.2.1. Rendement de carbonisation

Le rendement traduit la perte de masse de la biomasse pendant la carbonisation. La masse (en gramme) des charbons obtenus a été déterminée et le rendement de la préparation a été déterminé selon la formule suivante (Kouadio et al., 2019) :

$$R_c = \frac{m_c}{m_b}.100 \qquad \text{(Equation 1)}$$

***R_c** = rendement de carbonisation (%), m_c : masse de charbon (g), m_b : masse de biomasse (g)*

1.2.2. Fonctions de surface

Il s'agit de la composition chimique d'un charbon actif regroupant tous les atomes élémentaires qui s'associent par des liaisons multiples pour constituer le biochar. Elles ont été déterminées en utilisant une spectroscopie à infrarouge à transformée de Fourrier.

1.2.3. Analyse au microscope électronique à balayage

L'analyse à Microscopie électronique à Balayage a été faite à l'aide de l'appareil de marque HIROX, modèle SH-4000M. Pour avoir une bonne résolution de l'image, le charbon a été métallisé. En effet, Quelques grammes de charbon ont été introduits dans l'appareil et la lecture s'est faite de façon automatique.

1.2.4. Diffraction du charbon

L'analyse radiocristallographie des échantillons à température ambiante a été réalisée au laboratoire Agilent Technologies (Nigéria) à l'aide d'un diffractomètre. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg Brentano. Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction) qui s'exprime à travers l'équation 2 :

$$\lambda = 2d.\sin\theta \qquad \text{(Equation 2)}$$

***λ :** longueur d'onde de la source RX ; **d :** distance interréticulaire ; **θ :** angle de diffraction (angle de Bragg).*

1.2.5. Réalisation des essais

Les essais ont été effectués sur le site de la fondation Brin (une organisation possédant des fermes avicoles), dans la sous/préfecture de Tabagne, au Nord-Est de la Côte d'Ivoire. Un Biodigesteur de 10 m^3 alimenté à l'aide de fientes de poules à raison de 3 fois 200 Kg par semaine produit du biogaz en continue depuis plusieurs mois. Pour les essais, deux filtres en PVC de 10 cm de hauteur et 1.6 cm de diamètre, équipés de vannes ont été conçus. Des tissus à pores fins ont été utilisés sur le filtre pour empêcher au charbon d'être entrainé par le flux de gaz. Ces tissus ont aussi servi de diffuseur pour permettre une répartition homogène du flow de gaz dans le média filtrant. Des débitmètres de type ACRYLIC de précision $\pm$ 4% ont été utilisés pour réguler le débit de gaz à l'entrée du filtre, pour tenir compte des valeurs indiquées dans la matrice expérimentale. Pour chaque essai, 5 g de charbon ont été utilisés. Le biochar et l'eau ont été pesés in situ sur une balance numérique CONSTANT-14192-640C de précision $\pm$ 0.01 g. Une série de mesures a permis de fixer la teneur moyennes en H_2S du biogaz à l'entrée du filtre à 80 ppm : cette valeur représente donc la teneur initiale (C_0) du biogaz en H_2S. La valeur C_0, la concentration du H_2S à la sortie du filtre ont été mesurées en fonction du temps à l'aide d'un analyseur de Biogaz de type BOSEAN. Tous les essais ont été effectués à température ambiante. La figure 1 présente une esquisse du protocole expérimental.

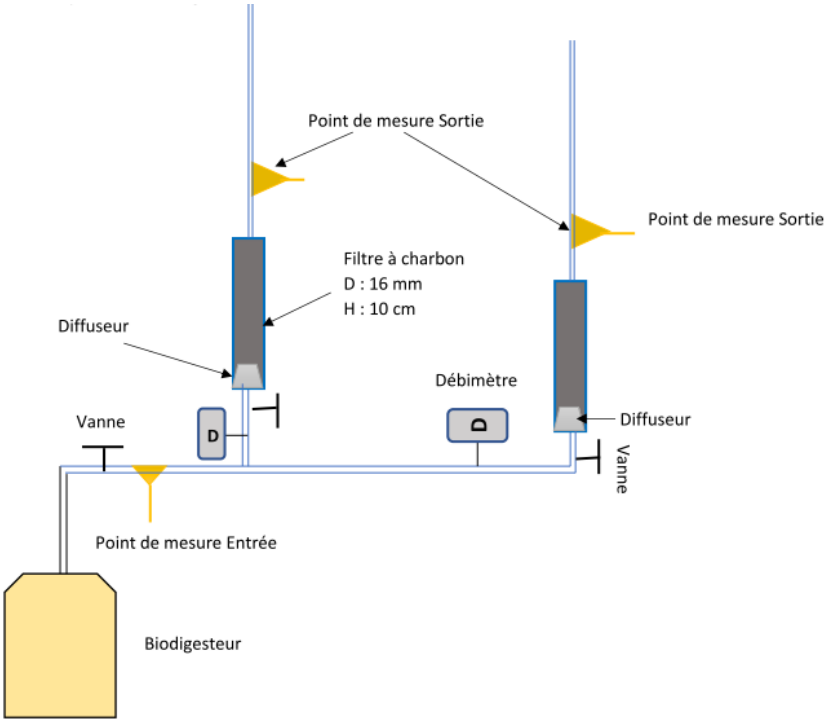


Figure 1: Esquisse du Pil Source de biogaz

Les concentrations mesurées à la sortie du filtre en fonction du temps à chaque essai a permis calculer la capacité d'adsorption $\mathbf{q_m}$ (mgH_2S/g de matériau) à partir de l'équation 3 (Choudhury and Lansing, 2021):

$$q_m = \frac{Q.M}{m_c.V_m}.(C_e.T_s - \int_0^{T_s} C(t).dt) \qquad \text{(Equation 3)}$$

q_m est la capacité d'adsorption ($mgH_2S.g^{-1}$d'adsorbant), Q est le debit d'entrée du biogas dans le filtre ($m^3.s^{-1}$), M est la masse molaire de H_2S ($g.mol^{-1}$), m_c est la masse de charbon dans la colonne (g), V_m est le volume molaire de gaz ($L.mol^{-1}$), Ce est la concentration d'entrée (ppm), T_s est le temps de saturation(s), et C(t) est la concentration en sortie du H_2S au temps = t. L'intégrale $\int_0^{Ts} C(t)\,dt$ a été calculée séparément en utilisant les données expérimentales et des méthodes numériques, particulièrement la méthode des trapèzes. Après le découpage de l'aire située entre C(t)dt et l'axe des abscisses en des trapèzes élémentaires, la surface T_i de chaque trapèze a été calculée en utilisant l'équation 4 :

$$T_i = 0.5.(C_{i+1} + C_i).(t_{i+1} - t_i) \qquad \text{(Equation 4)}$$

Où C_i correspond à la concentration de H_2S en sortie du filtre au temps t

2. Résultats et discussion

2.2. Caractéristiques du Biochar

2.2.1. Rendement massique

Le rendement massique obtenu après pyrolyse est de 29.59% m/m. Cette valeur est supérieure au rendement de 15,28 % trouvé par Kouadio et al. (2019) après avoir effectué la pyrolyse de coque de cacao pour la production de charbon actif.

2.2.2. Texture et fonctions de surface

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) montrent différentes aspérités sur la surface du biochar. Celles-ci s'apparentent à des pores de différentes tailles (figure 2).

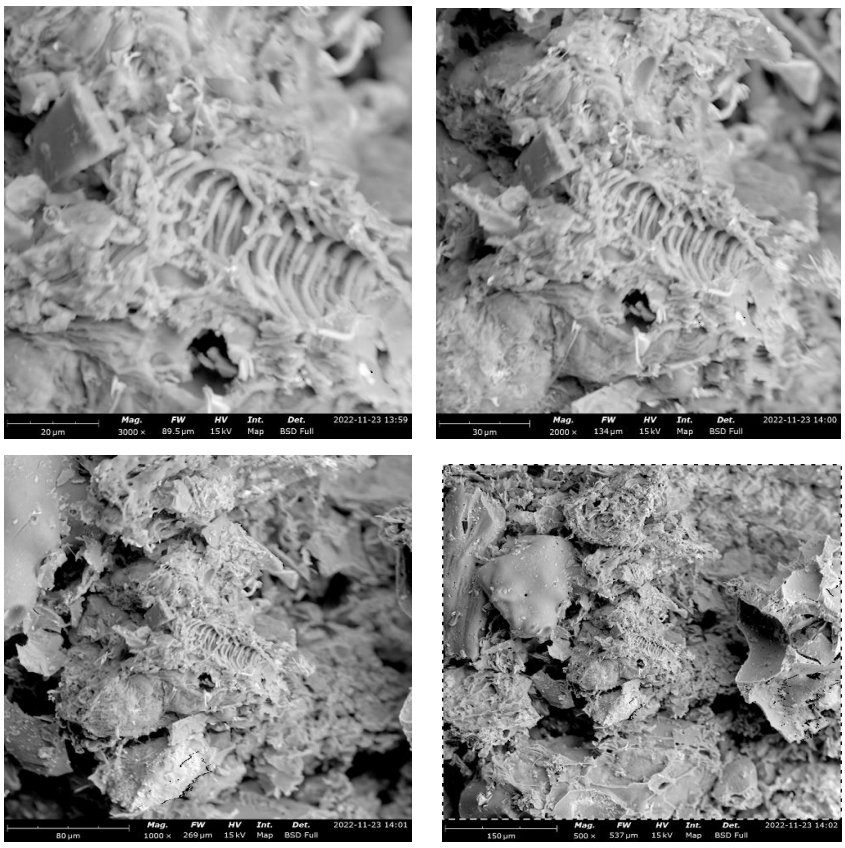
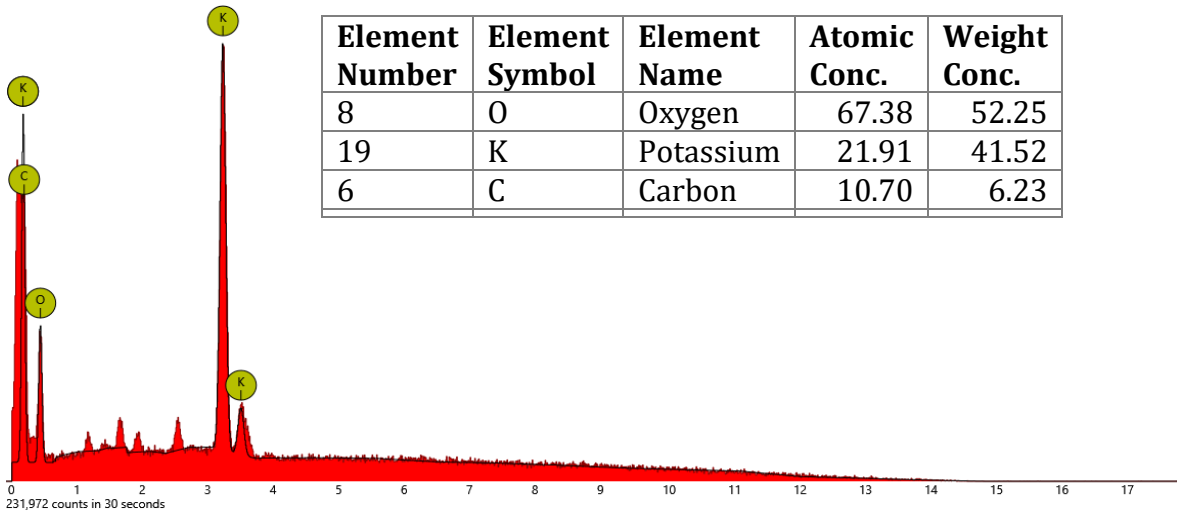


Figure 2: Morphologie du charbon vu au microscope électronique à balayage (MEB)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	67.38	52.25
19	K	Potassium	21.91	41.52
6	C	Carbon	10.70	6.23

Figure 3: Spectre du biochar, FOV: 537 µm, Mode: 15kV - Map, Detector: BSD Full

ce par

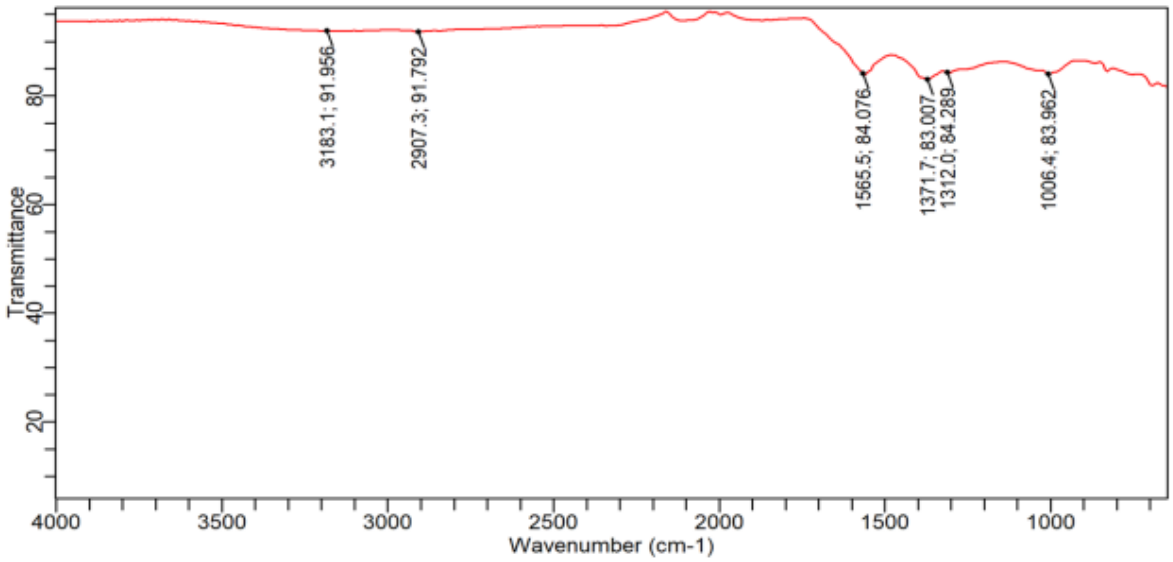


Figure 4: IR-FT du biochar de MP

Les nombres d'onde de 1558.02722 à 1818.94086 (figure 4) indiquent la présence de groupements carbonyles tandis que le nombre d'onde 1028.74524 indique la présence de groupements hydroxyles (Koné et al., 2022).

2.2.3. Diffraction au Rayon X

Le diffractogramme du biochar de MP est représenté sur la figure 5 respectivement. On observe un pic autour de 24,10 degrés, correspondant à une réflexion d'un empilement désordonné de micro graphites. La largeur des pics indique la nature amorphe du carbone. Ceci serait caractéristique d'un charbon actif amorphe (MADOU and al., 2022).

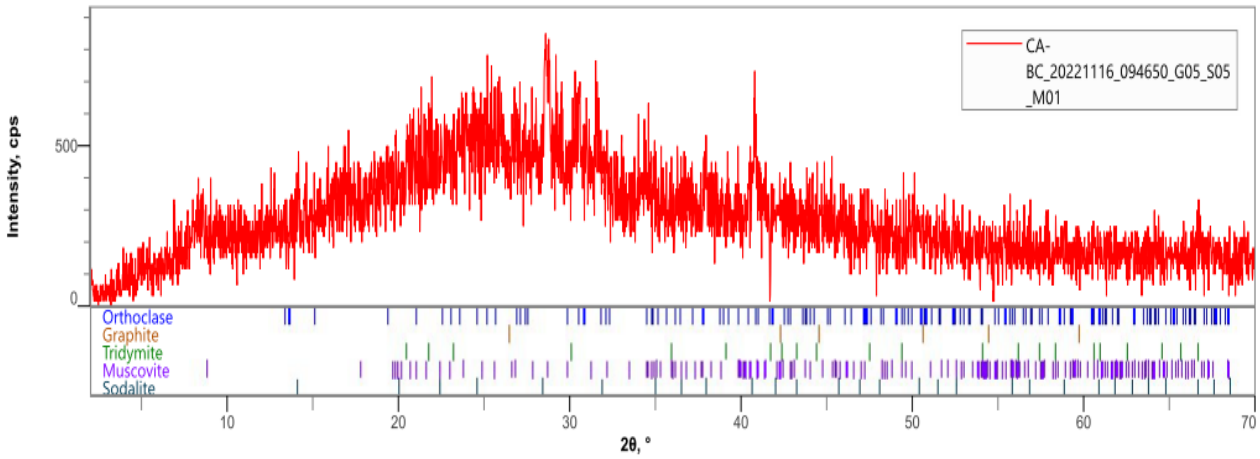


Figure 5: Diffractogramme du biochar de MP

2.3. Capacités d'adsorption expérimentales

La capacité d'adsorption obtenue à chaque essai réalisé à partir du plan d'expérimentation a été calculée selon l'équation 3. Les courbes de percée des essais d'adsorption du H_2S sur charbon actif dans les différentes conditions d'essai sont représentées graphiquement sur la figure 6. Le rapport de la concentration de sortie sur la concentration d'entrée est représenté en fonction du temps. Ainsi ces différentes courbes permettent de visualiser les temps de saturation de chaque essai.

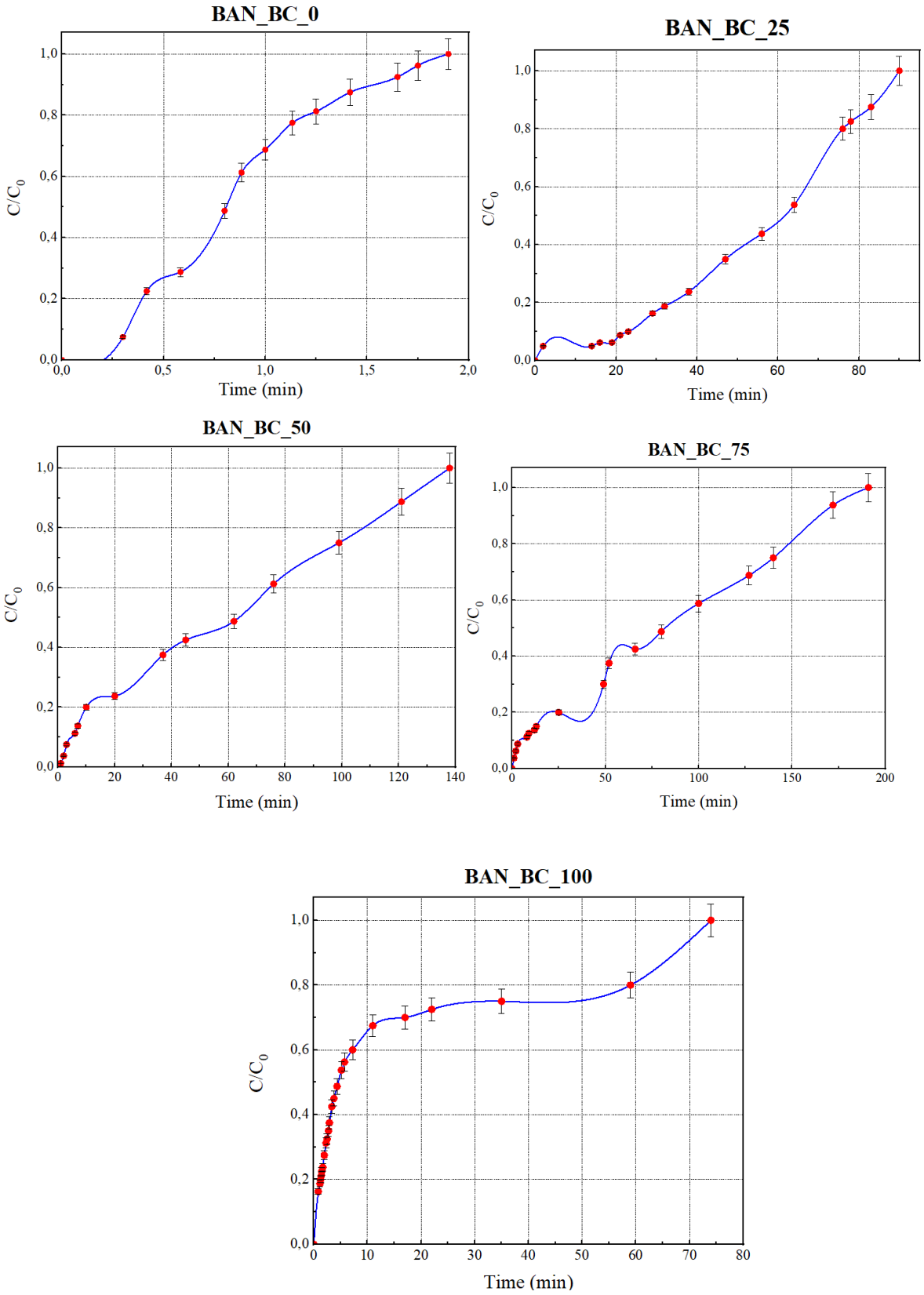


Figure 6: Les courbes d'adsorption du H_2S du biogaz par du biochar de MP à différentes teneurs en eau

Le plus court et le plus long temps de saturation observés sont respectivement de 114 secondes et 191 minutes correspondant respectivement aux teneurs en eau de 0 % et 75 %. Les capacités d'adsorption obtenues aux différents essais sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Récapitulatif des capacités d'adsorption et des temps de percé

Biochar	BAN_BC_0	BAN_BC_25	BAN_BC_50	BAN_BC_75	BAN_BC_100
q_m à saturation (mgH2S/g)	0.02	1.35	1.49	2.09	0.47
Temps de saturation (min)	1.9	90	138	191.00	74

La variation de la capacité d'adsorption peut être mieux appréciée à travers la figure 7.

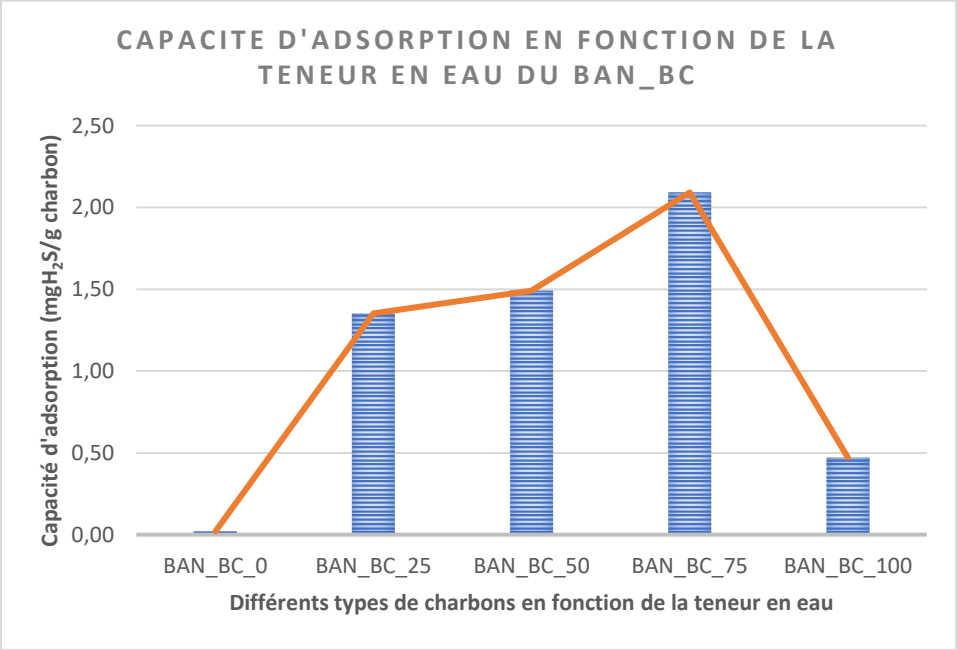


Figure 7: Variation de la capacité d'adsorption du biochar en fonction de la teneur en eau dans le média filtrant

En faisant passer la teneur en eau de 0 à 75%, la capacité d'adsorption augmente également, passant de 0.02 mgH_2S.g à 2.09 mgH_2S.g^{-1}. Cela s'explique par le fait que l'eau est nécessaire à la formation d'un film aqueux à la surface de l'adsorbant. Dans le film aqueux, les molécules d'H_2S fixées à la surface de l'adsorbant peuvent se dissoudre sous leur forme ionique HS^- selon les équations 5 à 7 (Gasquet, 2021).

$H_2S_{gaz} \rightarrow H_2S_{ads}$ (Equation 5)

$H_2S_{ads} \rightarrow H_2S_{ads\text{-}liq}$ (Equation 6)

$H_2S_{ads\text{-}liq} \rightarrow H_2S^-_{ads} + H^+$ (Equation 7)

De 75% à 100 % de teneur en eau, la capacité d'adsorption baisse. Lorsque le H_2S se trouve sous forme ionisé grâce à la présence d'eau (chimisorption), les éléments soufre formé vont par la suite être piégés dans les pores ou cavités qui se trouvent à la surface du biochar (physisorption). L'obstruction des pores est un facteur limitant dans le processus d'élimination du H_2S : cela conduit à la saturation du biochar. Ainsi, lorsqu'il y a une quantité élevée d'eau dans le média filtrant, on a une grande quantité de soufre élémentaire formé, donc une obstruction rapide des pores. De plus, avec une grande quantité de HS^- formée, l'adsorption du sulfure d'hydrogène peut s'arrêter à cause de la formation d'acide sulfurique qui entraine alors une diminution du pH de l'adsorbant, ce qui rend impossible la dissociation de l'H_2S en HS^- (Bagreev et al., 2001). Tous ces facteurs conduisent à une saturation rapide du biochar : le temps de saturation passe de 191 minutes à 74 minutes.

La capacité d'adsorption maximale de 2.09 mgH_2S.g^{-1} est supérieure à cette obtenue par Zulkefli et al. (2019) qui était de 1.7 mg H_2S.g^{-1} en utilisant du biochar fonctionnalisé avec de l'acétate de Zinc ($ZnAc_2$).

CONCLUSION

Le biochar de MP élimine effectivement l'hydrogène sulfureux contenu dans le biogaz par le phénomène de Physisorption et chimisorption. Par ailleurs, l'étude a permis de mettre en évidence l'évolution de la capacité d'adsorption du biochar en fonction de différentes teneurs en eau comprises entre 0 et 100% m/m. Nos conditions expérimentales ont permis de confirmer l'influence positive de la présence d'eau sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant qu'est le biochar de Musa Paradisiaca. Il ressort que la teneur en eau optimale qui permet d'obtenir la meilleure capacité d'adsorption est de 75% m/m. A cette teneur en eau le Biochar de MP a une capacité d'adsorption de 2.09 mgH_2S.g-1. Avec une teneur en eau adaptée, le biochar peut être utiliser pour l'épuration du H2S du biogaz. Le biochar est facile à produire et ne demande pas de produits chimiques. Dans ce sens, il représente un véritable atout économique pour les populations rurales qui peuvent l'utiliser pour l'épuration du biogaz produit à l'échelle du ménage.

Réferences

Abdirakhimov, M., Al-Rashed, M.H., Wójcik, J., 2022. Recent Attempts on the Removal of H2S from Various Gas Mixtures Using Zeolites and Waste-Based Adsorbents. Energies 15, 5391. https://doi.org/10.3390/en15155391

Angelidaki, Irini, Treu, 2018. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. Biotechnol. Adv., Biotechnology Advances.

Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T.J., 2001. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H2S removal from moist air streams. Carbon 39, 1897–1905. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00317-1

Choudhury, A., Lansing, S., 2021. Adsorption of hydrogen sulfide in biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system. J. Environ. Chem. Eng. 9, 104837. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104837

COFFI, J.P.-M., LEKADOU, T.T., AMA, J.T., TRAOR, S., YAO, D.M.S., AGOH, F.C., KOFFI, Z.E.B., DJAHA, E.K., HALA, F.N., 2021. État des lieux des bananeraies (Musa sp.) en zone de culture du cocotier, sur le littoral en Côte d'Ivoire : cas de la station Marc DELORME et des villages aux alentours. Int J Biol Chem Sci 15.

edf, 2022. Énergies renouvelables et biomasse en Côte d'Ivoire | Côte d'Ivoire [WWW Document]. URL https://cotedivoire.edf.com/nos-activites/energies-renouvelables-et-biomasse-en-cote-divoire (accessed 1.4.23).

Enedis, 2019. La Côte d'Ivoire mise sur les énergies renouvelables [WWW Document]. La Tribune. URL https://afrique.latribune.fr/entreprises/la-tribune-afrique-de-l-energie-by-enedis/2019-12-17/la-cote-d-ivoire-mise-sur-les-energies-renouvelables-835377.html (accessed 1.4.23).

Fougerit, V., 2017. Développement d'un procédé innovant d'épuration du biogaz par mise en oeuvre de contacteurs à membranes. Université Paris-Saclay, Paris.

Gasquet, V., 2021. Epuration d'H2S du biogaz à partir de résidus de traitement thermique bruts et formulés : Comparaison des performances et compréhension des mécanismes d'adsorption.

JICA, 2019. Diagnostic du Secteur de l'Energie en Côte d'Ivoire Rapport final de l'étude de collecte des données relatives au secteur de l'énergie électrique.

Kanjanarong, J., Giri, B.S., Jaisi, D.P., Oliveira, F.R., Boonsawang, P., Chaiprapat, S., Singh, R.S., Balakrishna, A., Khanal, S.K., 2017. Removal of hydrogen sulfide generated during anaerobic treatment of sulfate-laden wastewater using biochar: Evaluation of efficiency and mechanisms. Bioresour. Technol. 234, 115–121. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.009

Koné, H., Assémian, A.S., Tiho, T., Adouby, K., Yao, K.B., Drogui, P., 2022. *Borassus aethiopum* activated carbon prepared for nitrate ions removal. J. Appl. Water Eng. Res. 10, 64–77. https://doi.org/10.1080/23249676.2021.1947400

Kouadio, L.D., Koffi, C.L.A., DIARRA, M., Kouyaté, A., Yapi, H.A.Y., Akessé, V.P.D., Doungui, B.K.D., Kone, M., Dembélé, A., Traoré, K.S., 2019. Préparation et caractérisation de charbon actif issu de la coque de cacao. Int. J. Adv. Res. 7.

MADOU, K.M.N., al., 2022. Process conditions optimization of plant waste-derived microporous activated carbon using a full factorial design and genetic algorithm. J. Mater. Environ. Sci. Volume 13, Page 884-899.

MMPE, 2017. ENergies Renouvelables: CADRE DE COLLABORATION AVEC LES PROMOTEURS D'ENERGIES RENOUVELABLES [WWW Document]. Ministère Mines Pétrole Lénergie. URL http://www.mpeder.ci/energie/pages/energie-renouvelables (accessed 1.4.23).

Sawalha, H., Maghalseh, M., Qutaina, J., Junaidi, K., Rene, E.R., 2020. Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes - a case study from Palestine. Bioengineered 11, 607–618. https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1768736

Shang, G., Li, Q., Liu, L., Chen, P., Huang, X., 2016. Adsorption of hydrogen sulfide by biochars derived from pyrolysis of different agricultural/forestry wastes. J. Air Waste Manag. Assoc. 66, 8–16. https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1094429

Zulkefli, N.N., Masdar, M.S., Wan Isahak, W.N.R., Md Jahim, J., Md Rejab, S.A., Chien Lye, C., 2019. Removal of hydrogen sulfide from a biogas mimic by using impregnated activated carbon adsorbent. PLOS ONE 14, e0211713. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211713

Détoxification de l'hydrolysat acide de la cosse de cabosses de cacao *(theobroma cacao. L)* en vue de l'utiliser pour la production de bioproduits.

Ouattara Leygnima Yaya*[1], Soro Doudjo[1], Yao Kouassi Benjamin[1]
[1]UMRI 58, Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), INP-HB, BP 1093Yamoussoukro (Côte d'Ivoire)
**leygnima.ouattara18@inphb.ci*

GT3 (ReSAOA) : Sciences agroalimentaires Ouest-Africain

Résumé
L'hydrolyse acide diluée est la méthode la plus efficace pour convertir les substrats lignocellulosiques, en sucres fermentescibles. Cependant, cette hydrolyse dégrade partiellement la lignine en composés phénoliques (CP), inhibant le milieu de fermentation. La méthodologie de la surface de réponse est une technique de modélisation et d'optimisation qui examine l'effet de plusieurs facteurs sur une réponse. L'objectif de cette étude était d'éliminer les CP de l'hydrolysat de la cosse de cabosses de cacao, tout en préservant un niveau considérable en sucres réducteurs. Une neutralisation de l'hydrolysat a d'abord été effectuée, éliminant 89,39% de CP et 13,41% de sucres réducteurs. Ensuite, une optimisation de la détoxification au charbon actif, a été réalisée en considérant le temps de contact, le ratio charbon/hydrolysat et la vitesse d'agitation. Les conditions optimales sont : 60 min de contact, ratio charbon/hydrolysat de 1,98% (p/v), vitesse d'agitation de 180 tours/min, 95,18% de CP et 28,88% de sucres réducteurs perdus. Une quasi-élimination de composés phénoliques et une faible perte en sucres sont observées. Pour la suite, une évaluation de la teneur en furfural et en acides organiques doit être effectuée.
Mots clés Cosse de cabosse de cacao ; détoxification ; composés phénoliques ; sucres réducteurs.

…….

Detoxification of the acid hydrolyzate of cocoa pod husks with a view to using it for the production of bioproducts

Abstract
Diluted acid hydrolysis is the most efficient method for converting lignocellulosic substrates into fermentable sugars. However, this hydrolysis partially degrades lignin into phenolic compounds (PCs), inhibiting the fermentation medium. Response surface methodology is a modeling and optimization technique that examines the effect of multiple factors on a response. The objective of this study was to eliminate PCs from the hydrolyzate of cocoa pod husks, while preserving a considerable level of reducing sugars. A neutralization of the hydrolyzate was first carried out, eliminating 89.39% of CP and 13.41% of reducing sugars. Then, an optimization of the detoxification with activated carbon was carried out by considering the contact time, the carbon/hydrolyzate ratio and the stirring speed. The optimal conditions are : 60 min of contact, carbon/hydrolyzate ratio of 1.98% (w/v), stirring speed of 180 rpm, 95.18% of CP and 28.88% of reducing sugars lost. A virtual elimination of phenolic compounds and a low loss of sugars are observed. Subsequently, an evaluation of the furfural and organic acid content must be carried out.
Keywords Cocoa pod husk ; detoxification ; phenolic compounds ; reducing sugars.

1. Introduction

L'hydrolyse acide diluée est la méthode la plus courante et la plus efficace pour convertir les substrats lignocellulosiques, en sucres fermentescibles [1]. Cependant, cette hydrolyse dégrade partiellement la lignine en composés phénoliques [2]. L'hydrolysat obtenu contient une large gamme de composés inhibiteurs des micro-organismes de fermentation [3]. Ces inhibiteurs sont en général issus de la dégradation de la cellulose (5-hydroxyméthylfurfural, acide formique et lévulinique), de l'hémicellulose (acide acétique, furfural, acide formique) et de la lignine (composés phénoliques), lors du prétraitement, à des températures élevées [3]. Ils réduisent la densité cellulaire et diminuent les taux de croissance des microorganismes en fermentation [4]. Par ailleurs, il a été rapporté que les composés phénoliques exercent un effet inhibiteur considérable sur la fermentation des hydrolysats lignocellulosiques, entrainant des cinétiques lentes et des productivités et rendements limités [5]. Ils sont plus toxiques que d'autres molécules inhibitrices puissantes (aldéhydes furaniques, acides faibles et autres sous-produits dégradés), même à très faibles concentrations. En effet, leur faible poids moléculaire leur permet de pénétrer les membranes cellulaires et endommage les structures internes, en provoquant des changements dans la morphologie des cellules [6]. Le surchaulage combiné au traitement par charbon actif a été rapporté comme une méthode efficace pour la réduction de ces inhibiteurs [7,8]. Cependant, ces rapports n'ont pas recherché les conditions optimales de détoxification. La cosse de cabosses de

cacao représente environ 75 à 80% du poids sec du fruit entier [9] et son hydrolysat acide contient de grandes quantités de sucres fermentescibles [10]. Ainsi, certains chercheurs ont tenté de produire du bioéthanol [11] ou du xylitol [12] à partir de cet hydrolysat sans s'intéresser à l'élimination optimale des composés inhibiteurs. Par conséquent, la présente étude a pour objectif d'optimiser le processus de détoxification de l'hydrolysat acide de la cosse de cabosse de cacao, en utilisant du charbon actif.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel végétal

Le matériel végétal et la poudre de cosse de cabosses de cacao (Figure 1), sont constitués de cabosses de cacao provenant de la récolte de cacao dans la région de Soubré (Sud-ouest, Côte d'Ivoire).



Figure 1 : Cosses de cabosses de cacao fraiches, en poudre et son hydrolysat acide

2.2. Produits chimiques et solvants

Les produits chimiques et solvants étaient de qualité analytique et ont été utilisés comme tels.

2.3. Méthodes

2.3.1. Récolte, séchage et broyage du matériau

Les cosses de cabosses de cacao ont été lavées à l'eau, puis hachées grossièrement à l'aide d'un couteau. Elles sont découpées, séchées au soleil pendant 48 h, puis à une température de 60 °C dans un séchoir à air chaud pendant 24 h. Elles sont broyées avec un broyeur à marteaux de laboratoire *(AR 108B)*, tamisée à 250 µm, puis emballée dans des récipients en polyéthylène pour empêcher l'absorption d'humidité.

2.3.2. Préparation de l'hydrolysat acide

La poudre de cosse de cabosses de cacao est délignifiée dans les conditions optimales obtenues dans notre précédente étude [13]. Le substrat délignifié est hydrolysé à l'aide d'acide sulfurique dilué, en 26,95 min d'autoclave, ratio biomasse/solvant de 9,53% (w/v) dans du H_2SO_4 à 4,92% (w/v).

2.3.3. Ajustement du pH de l'hydrolysat

L'hydrolysat acide concentré est alcalinisé à pH 11, avec des cristaux de NaOH, et maintenu pendant 1 heure. Il est centrifugé puis filtré sur papier Whatman N°1. Le pH de la solution est ensuite ajusté à 5,5 à l'aide de H_2SO_4 concentré, puis maintenu pendant 1 heure. La solution est filtrée et conservé à 4 °C pendant 24 heures. Les teneurs en sucres réducteurs et en composés phénoliques sont déterminées.

2.3.4. Optimisation de la détoxification au charbon actif

L'hydrolysat neutralisé a été détoxifié au charbon actif, selon des essais prévus par la conception de Box-Behnken à trois facteurs, temps de contact (15-60 min) ; rapport charbon actif/hydrolysat (1-5 % p/v) ; vitesse d'agitation (100-180 rpm). Les 15 flacons ont été incubés dans un bain-marie sous agitation.

2.3.4.1. Conception Box-Behnken

L'optimisation de la détoxification a été réalisée à l'aide d'un plan de Box-Behnken. Les variables indépendantes étaient : temps de contact (X_1), rapport biomasse/solvant (X_2) et vitesse d'agitation (X_3).

Tableau I : Variables codées et niveaux réels utilisés dans le plan de Box-Behnken

Variables	Symbole codés	Niveaux codés		
		-1	0	1
Temps de contact (min)	X_1	15	30	45
Ratio charbon/hydrolysat (% p/v)	X_2	1	3	5
Vitesse d'agitation (tours/min)	X_3	100	140	180

Cette conception convient le mieux à la surface de réponse quadratique et génère un modèle de régression polynomiale du second ordre. La relation entre les valeurs réelles et codées a été décrite par la formule 1.

$$\mathbf{xi} = \frac{\mathbf{Xi - X0}}{\mathbf{\Delta Xi}} \quad (1)$$

Où x_i et X_i sont les valeurs codées et réelles de la variable indépendante, X_o est la valeur réelle de la variable indépendante au point central et ΔX_i est la variation de X_i. Les réponses (Teneur en composés phénoliques et en sucres réducteurs) sont calculées à partir de l'équation 2, à l'aide du logiciel *Design Expert* (DEMO version *11, Stat-Ease, Minneapolis, MN*).

$$\mathbf{Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum\sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2} \quad (2)$$

Où b_0 est l'effet moyen, bi les effets principaux, b_{ij} les effets d'interaction d'ordre 2, b_{ii} les effets quadratiques et X_i et X_j les variables codées.

2.3.4.2. Ajustement du modèle et analyse statistique

Le logiciel *Design Expert* a été utilisé pour générer les données expérimentales et développer le modèle de régression. L'ajustement du modèle est évalué par les coefficients de régression (R^2) et le manque d'ajustement. La signification statistique a été déterminée par les valeurs F, *p* et le test t (ANOVA).

2.3.4.3. Validation du modèle

Une série d'expériences de confirmation a été effectuée dans les conditions optimales. La validation du modèle reposait sur l'analyse des erreurs calculées et le coefficient de détermination (R^2).

2.3.5. Méthodes analytiques

2.3.5.1. Composition lignocellulosique du substrat

La quantité de lignines a été déterminée suivant la procédure du Laboratoire national des énergies renouvelables [14]. La cellulose est isolée de l'holocellulose après dissolution des hémicelluloses dans une solution alcaline [15]. La teneur en hémicellulose est obtenue par différence.

2.3.5.2. Estimation des sucres réducteurs (SR) et des composés phénoliques (CP)

Les sucres réducteurs ont été estimés à l'aide de la méthode 3,5-DNS [16] en utilisant un spectrophotomètre UV-visible *(UV/VIS Jasco V-530)* à 540 nm. Les composés phénoliques ont été estimés par la méthode de Folin-Ciocalteu [17] à 765 nm avec un spectrophotomètre UV-vis *(UV/VIS Jasco V-530)*.

3. Résultats et discussions

3.1. Composition chimique de la cosse de cabosses de cacao brute

La composition chimique de la cosse de cabosse de cacao étudiée est présentée dans le tableau II.

Tableau II : Composition chimique de la cosse de cabosse de cacao

Parameters	Proportion (%)
Cendre	9,24 ± 0,6
Glucides	67,07 ± 2,2
Extractibles	13,26 ± 0,8
Lignine	28,54 ± 3,1
Cellulose	31,68 ± 2,1
Hemicelluloses	16,97 ± 2,1

Une teneur plus élevée en cendre implique un niveau plus élevé en substances inorganiques. La présente étude a donné 9,24 ± 0,6% de cendre. Cette valeur est supérieure à celle rapportée [18]. En outre, des valeurs élevées en glucides (67,07 ± 2,2%), faisant apparaitre une forte cohérence avec celles rapportées dans la littérature [19,20]. Cette riche composition pourrait contribuer à amplifier la gamme d'applications de cette agroressource, tout en augmentant son importance sur le marché mondial. Cependant, elle renferme des teneurs élevées en lignines (28,54 ± 3,1%) et en extractibles (13,26 ± 0,8%), dont la réduction s'avère cruciale afin de libérer les glucides. Néanmoins, ceci génère des composés phénoliques qui sont inhibiteurs de fermentation.

3.2. Effet de la neutralisation sur les teneurs en sucres réducteurs et en composés phénoliques

La figure 2 présente les teneurs en sucres réducteurs et composés phénoliques de l'hydrolysat acide de cosse de cabosses de cacao avant (A) et après (B) neutralisation, avec NaOH et H_2SO_4.

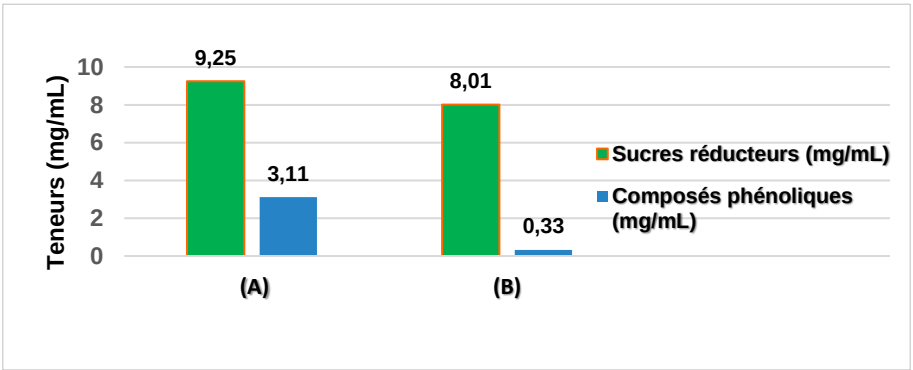


Figure 2 : Effet de la neutralisation de l'hydrolysat sur la teneur en sucres et en composés phénoliques

Après neutralisation 89,39% de composés phénoliques sont éliminés. En effet, l'augmentation du pH du milieu pourrait agir comme une première étape de détoxification [7]. Cette étape a éliminé seulement 13,41% de sucres réducteurs. Par ailleurs, des pertes plus importantes de sucres, après ajustement du pH, ont été rapportées [12]. L'existence d'interaction électrostatiques entre ces sucres et les ions sodium et sulfate libérés respectivement par NaOH et H_2SO_4, pourrait être une des raisons probables [7].

3.3. Optimisation de la detoxification au charbon actif

3.3.1. Conception de Box-Behnken (CBB)

Les résultats pour les composés phénoliques et les sucres réducteurs sont présentés dans le tableau III.

Tableau III : Conception de la matrice de Box-Behnken à trois variables indépendantes pour le contenu phénolique et les sucres réducteurs dans l'hydrolysat acide de cosse de cabosses de cacao

	Variables			Réponses	
Essais	Temps de contact (X_1) (min)	Ratio charbon/hydrolysat (X_2) (%)	Vitesse d'agitation (X_3) (tours/min)	Sucres réducteurs (mg/mL)	Composés phénoliques (mg/mL)
1	30	1	140	7,30	0,29
2	60	1	140	7,13	0,23
3	30	5	140	5,92	0,10
4	60	5	140	5,85	0,09
5	30	3	100	6,13	0,14
6	60	3	100	5,90	0,13
7	30	3	180	6,07	0,13
8	60	3	180	6,04	0,12
9	45	1	100	6,07	0,22
10	45	5	100	5,33	0,08
11	45	1	180	6,93	0,21
12	45	5	180	5,15	0,05
13	45	3	140	6,20	0,15
14	45	3	140	6,2	0,15
15	45	3	140	6,3	0,14

La valeur maximale en sucres (7,3 mg/mL) est obtenue à l'éssai 1, après 30 min d'agitation à 140 tours/min et un ratio charbon/hydrolysat de 1%. Et, la quantité en composés phénoliques dans l'hydrolysat était à 0,29 mg/mL. De même, la plus faible teneur en composés phénoliques (0,05 mg/mL), a été enrégistrée à l'éssai 12, après 45 min, à une vitesse d'agitation de 180 tours/min et un ratio de 5%, tandis que la teneur en sucres passait de 7,3 mg/mL à 5,15 mg/mL, correspondant à sa

teneur minimale. D'où, l'importance de l'utilisation d'un ratio charbon/hydrolysat important et un temps de contact prolongé, pour éliminer des proportions importante de composés phénoliques. Cependant, cette option semble défavorable à la récupération de sucres.

3.3.2. Ajustement du modèle et analyse statistique

Un coefficient de régression, $R^2 = 0,99$ est obtenu pour les deux réponses, montrant que 99% de la variance totale est expliquée par le modèle. De plus, $R^2_{prédit}$ de 0,86 et de 0,84, obtenues, respectivement, pour les teneurs en composés phénoliques et en sucres réducteurs, sont en accord avec $R^2_{ajusté}$ de 0,97.

3.3.3. Equations du modèle suggéré

Les équations (3) et (4) avec les facteurs codés peuvent être utilisées pour faire des prédictions sur les réponses pour les niveaux donnés des facteurs. Les signes plus (+) représentent une relation synergique, tandis que les signes moins (-) indiquent un antagonisme entre les variables [21].

$$\mathbf{CP} = 0,147-0,011X_1-0,079X_2+0,013X_1X_2+0,010X_1^2+0,020X_2^2-0,027X_3^2 \quad (3)$$

$$\mathbf{SR} = 6,23-0,063X_1-0,648X_2+0,095X_3+0,050X_1X_3-0,260X_2X_3+0,241X_1^2-0,439X_3^2 \quad (4)$$

Ces équations ont été utilisées pour identifier l'impact du temps de contact, du ratio charbon/hydrolysat et de la vitesse d'agitation sur les teneurs en composés phénoliques et en sucres réducteurs. Les paramètres de l'équation ont été obtenus par analyse de régression multiple des données expérimentales.

3.3.4. Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique suggéré pour les deux réponses

Dans le tableau IV, la valeur F du modèle (58,29 > 0,05) et sa valeur *p* (0,0002 < 0,05), confirment sa significativité. En outre, La valeur *p* de l'absence d'ajustement de 0,179 implique sa non-significativité par rapport à l'erreur pure. Par conséquent, il y a un bon accord entre R^2 ajusté et prédit. De plus, les effets linéaires (X_1 et X_2) des variables, temps de contact et ratio charbon/hydrolysat et les effets quadratiques (X_2^2 et X_3^2) des variables ratio charbon/hydrolysat et vitesse d'agitation ont eu un effet significatif ($p < 0,05$) sur la teneur en composés phénoliques.

Tableau IV : Analyse de variance pour le modèle de régression de la teneur en composés phénoliques

Source	Somme des carrés	dl	Carré moyen	F-value	p-value	
Modèle	0,057	9	0,006	58,29	0,0002	Significatif
X_1-Temps de contact	0,001	1	0,001	9,35	0,028	
X_2-Ratio charbon/hydrolysat	0,049	1	0,049	457,96	< 0.0001	
X_3-Vitesse d'agitation	0,001	1	0,0005	4,15	0,097	
X_1X_2	0,001	1	0,0006	5,77	0,062	
X_1X_3	0,000	1	0,0000	0,0000	1.000	
X_2X_3	0,0001	1	0,0001	0,9231	0,381	
X_1^2	0,0004	1	0,0004	3,70	0,113	
X_2^2	0,002	1	0,0015	14,21	0,013	
X_3^2	0,003	1	0,0027	25,00	0,004	
Manque d'ajustement	0,0005	3	0,0002	4,75	0,179	non significatif

Le tableau V présente l'analyse de la variance pour le modèle quadratique, sur la teneur en sucres réducteurs restant après le processus de détoxification au charbon actif. La valeur F de 48,85 pour ce modèle implique qu'il est significatif. De même, la valeur F de non-ajustement de 4,75 implique sa non-significativité par rapport à l'erreur pure. De plus, le rapport charbon/hydrolysat (X_2) a l'effet linéaire le plus important ($p < 0,05$). Alors que la vitesse d'agitation (X_3) a un effet positif faible, son terme quadratique a l'effet négatif le plus important. Cependant, un effet d'interaction significatif (X_2X_3) entre

ces deux variables a été trouvé. Aussi, le temps de contact (X_1) présente l'effet quadratique positif le plus important.

Tableau V : Analyse de variance pour le modèle de régression de la teneur en sucres réducteurs

Source	Somme des carrés	dl	Carré moyen	F-value	p-value	
Modèle	4,760	9	0,529	48,85	0,0002	Significatif
X_1-Temps de contact	0,031	1	0,031	2,88	0,1502	
X_2-Ratio charbon/hydrolysat	3,350	1	3,350	309,60	< 0.0001	
X_3-Vitesse d'agitation	0,072	1	0,072	6,66	0,0493	
X_1X_2	0,003	1	0,003	0,2308	0,6512	
X_1X_3	0,010	1	0,010	0,9231	0,3808	
X_2X_3	0,270	1	0,270	24,96	0,0041	
X_1^2	0,214	1	0,214	19,77	0,0067	
X_2^2	0,021	1	0,021	1,96	0,2204	
X_3^2	0,712	1	0,712	65,73	0,0005	
Manque d'ajustement	0,048	3	0,016	4,75	0,1788	non significatif

3.3.5. Effet des variables indépendantes sur la teneur en composés phénoliques

La figure 3 présente l'effet des facteurs sur la teneur en composés phénoliques.

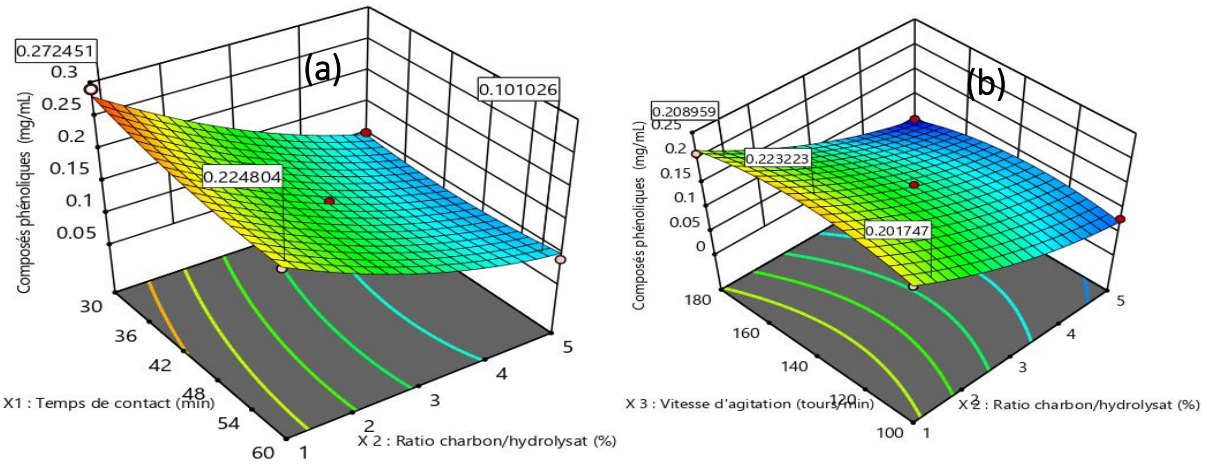


Figure 3 : Graphique de surface (3D) montrant l'effet du temps de contact et du ratio charbon/hydrolysat (a), du ratio charbon/hydrolysat et de la vitesse d'agitation (b) sur la teneur en composés phénoliques

La figure 3a montre une légère diminution de la teneur en composés phénoliques lorsque le temps de contact augmentait. Cependant, une augmentation du ratio charbon/hydrolysat, a entrainé une réduction linéaire significative de cet inhibiteur. L'effet négatif du terme X_2, confirme cet antagonisme et pourrait être dû à une grande disponibilité de l'adsorbant dans l'hydrolysat, ce qui permet plus de liaisons avec les composés inhibiteurs, par conséquent, un taux d'élimination plus élevé. Ou, à la formation de ponts hydrogène entre l'oxygène des groupes carbonyle de ces molécules et les groupes hydroxy phénoliques à la surface du charbon. La figure 3b montre une légère dépendance quadratique de la vitesse d'agitation.

3.3.6. Effet des variables indépendantes sur la teneur en sucres réducteurs

La figure 4a montre un faible effet linéaire du temps sur la teneur en sucres. Cependant, une dépendance quadratique positive de la teneur en sucres est observée à travers le coefficient positif (+ 0,241) du terme X_1^2, dans l'équation 4. On peut donc penser qu'un contact prolongé avec l'adsorbant pourrait favoriser la récupération de sucres. Néanmoins, le ratio charbon/hydrolysat présente un très faible effet quadratique sur la teneur en sucres et une diminution continuelle importante de sucres, est constatée

lorsque ce ratio augmente, au regard du coefficient négatif du terme X_2 dans l'équation 4. Un ratio charbon/hydrolysat trop élevé ne semble pas bénéfique à la récupération de sucres. La figure 4b montre que la vitesse d'agitation et le ratio charbon/hydrolysat ont eu un effet linéaire significatif sur la teneur, mais une dépendance quadratique négatif important de la teneur en sucres avec la vitesse d'agitation.

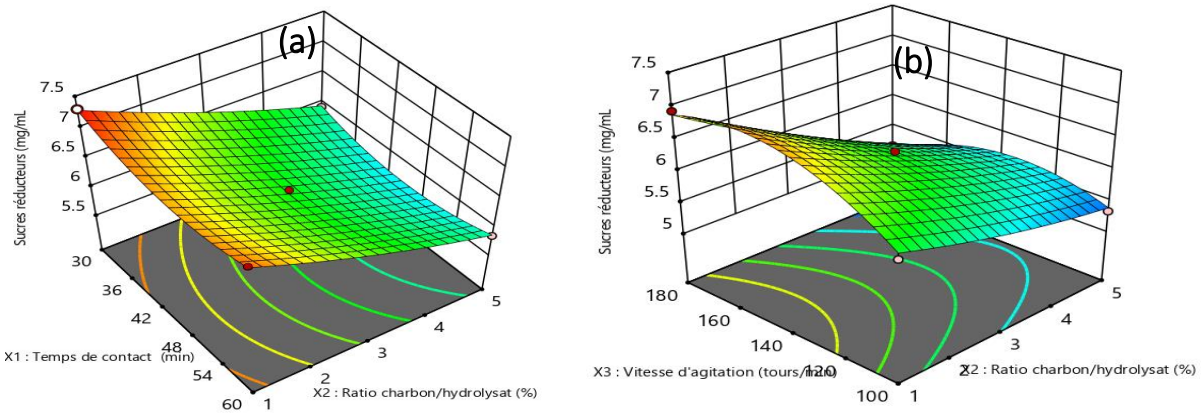


Figure 4 : Graphique de surface (3D) montrant l'effet du temps de contact et du ratio charbon/hydrolysat (a), du ratio charbon/hydrolysat et de la vitesse d'agitation (b) sur la teneur en sucres réducteurs

De plus, un effet d'interaction négatif (- 0,260) est observé entre ces deux facteurs. Ceci montre que ces deux variables agissent en synergie pour diminuer la teneur en sucres. Les conditions optimales étaient : temps de contact, 60 min ; ratio charbon/hydrolysat, 1,98% ; vitesse d'agitation, 180 tours/min. Une élimination de 95,18% de composés phénoliques et une perte de 28,88% de sucres.

3.3.7. Validation du modèle polynomial du second ordre

Des tests ont été réalisés dans les conditions optimales et comparés aux valeurs prédites par le modèle (tableau VI). Ces résultats indiquent une excellente corrélation avec un pourcentage d'erreur < 5%.

Tableau VI : Résultats des tests de validation

Responses	Variables			Experimental Value (mg/mL)	Predicted Value (mg/mL)	Residual-error (%)
	Contact time (X_1) (min)	Charcoal/hydrolysate ratio (X_2) (%)	Stirring speed (X_3) (rpm)			
Sucres réducteurs (mg/mL)	60,00	2,00	179,99	6,78	6,58	2,95
	60,00	2,52	161,30	6,67	6,55	1,80
	45,00	3,00	140,00	6,45	6,30	2,33
Composés phénoliques (mg/mL)	60,00	2,00	179,99	0,14	0,15	1 %
	60,00	2,52	161,30	0,11	0,15	3,7 %
	45,00	3,00	140,00	0,13	0,15	2,5 %

4. Conclusions

La détoxification de l'hydrolysat acide de la cosse de cabosses de cacao, à l'aide de charbon actif, a été optimisée en utilisant la méthodologie de la surface de réponse. Cette détoxification a été effectuée après une neutralisation à l'hydroxyde de sodium puis à l'acide sulfurique. Cette étape initiale a permi la réduction de la teneur en composés phénoliques, tout en minimisant la perte de sucres réducteurs. Les conditions optimales de détoxification étaient, temps de contact (60 min), ratio charbon/hydrolysat (1,98%), vitesse d'agitation (180 tours/min). Ceci a permi une élimination de 95,18% des composés phénoliques et une perte de 28,88% de sucres réducteurs. La fermentation de l'hydrolysat en produits à hautes valeurs ajoutées, apparaît comme une alternative susceptible de réduire l'impact d'une mauvaise élimination de cette biomasse résiduelle du cacao.

Remerciements : Cette recherche a été soutenue par le Centre de Recherches pour le Développement International du Canada (CRDI) et l'Agence Française de Développement (AFD) (CRDI-108844-001).

5. Bibliographie

[1] Zhang, Y., Xia, C., Lu, M., Tu, M. 2018. Effect of overliming and activated carbon detoxification on inhibitors removal and butanol fermentation of poplar prehydrolysates. *Biotechnol. Biofuels*. 11:178.

[2] Saleem, A., Hussain, A., Chaudhary, A., Ahmad, Q.-A., Iqtedar, M., Javid, A., Akram, A. M. 2020. Acid hydrolysis optimization of pomegranate peels waste using response surface methodology for ethanol production. *Biomass Convers. Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-020-01117-x.

[3] Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresour. Technol.* 74:17–24.

[4] Covarrubias-García, I., Arriaga, S. 2022. Adsorbents for the Detoxification of Lignocellulosic Wastes Hydrolysates to Improve Fermentative Processes to Bioenergy and Biochemicals Production. In *Renewable Energy Technologies for Energy Efficient Sustainable Development*., pp 63–83. Springer.

[5] Villarreal, M. L. M., Prata, A. M. R., Felipe, M. G. A., Silva, J. A. E. 2006. Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by Candida guilliermondii. *Enzyme Microb. Technol.* 40:17–24.

[6] Jönsson, L. J., Martín, C. 2016. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresour. Technol.* 199:103–112.

[7] Silva-Fernandes, T., Santos, J. C., Hasmann, F., Rodrigues, R. C. L. B., Izario Filho, H. J., Felipe, M. G. A. 2017. Biodegradable alternative for removing toxic compounds from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysates for valorization in biorefineries. *Bioresour. Technol.* 243:384–392.

[8] Gupta, R., Gautam, S., Shukla, R., Kuhad, R. C. 2017. Study of charcoal detoxification of acid hydrolysate from corncob and its fermentation to xylitol. *J. Environ. Chem. Eng.* 5:4573–4582.

[9] Valadez-Carmona, L., Ortiz-Moreno, A., Ceballos-Reyes, G., Mendiola, J. A., Ibáñez, E. 2018. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. *J. Supercrit. Fluids*. 131:99–105.

[10] Samah, O. A., Sias, S., Hua, Y. G., Hussin, N. N. 2011. Production of Ethanol from Cocoa Pod Hydrolysate. *ITB J Sci*. 43 A:87–94.

[11] Shet, V. B., Shetty, V. C., Siddik, A., Rakshith, K. G., Shetty, N. J., Goveas, L. C., D'Mello, G., Rao, C. V., ,Ujwal, P., Aparna, A. 2018. Optimization Of Microwave Assisted H2SO4 Hydrolysis Of Cocoa Pod Shells: Comparison Between Response Surface Methodology And Artificial Neural Network And Production Of Bioethanol Thereof. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 7:473–477.

[12] Santana, N. B., Dias, J. C. T., Rezende, R. P., Franco, M., Oliveira, L. K. S., Souza, L. O. 2018. Production of xylitol and bio-detoxification of cocoa pod husk hemicellulose hydrolysate by Candida boidinii XM02G. *PloS One*. 13:e0195206.

[13] Ouattara, L. Y., Soro, D., Fanou, G. D., Appiah, E. K., Bamba, M., Yao, K. B., Adouby, K., Patrick, A., Tyagi, D. R. 2022. Optimization of the Autoclave-Assisted Alkaline Delignification of Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husks Using KOH to Maximize Reducing Sugars. *BioResources*. 17:826–848.

[14] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. 2012. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*.:18. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Denver West Parkway (USA).

[15] Boudjema, H. L. 2016. Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Available from https://ds.univ-oran2.dz:8443/jspui/handle/123456789/468.

[16] Miller, G. L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem*. 31:426–428.

[17] Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. M. 1999. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In *Methods in Enzymology*., Vol. 299., pp 152–178. Academic Press.

[18] Yapo, B. M., Besson, V., Koubala, B. B., Koffi, K. L. 2013. Adding value to cacao pod husks as a potential antioxidant-dietary fiber source. *Am. J. Food Nutr.* 1:38–46.

[19] Asiedu, N. Y., Neba, F. A., Addo, A. 2019. Modeling the attainable regions for catalytic oxidation of renewable biomass to specialty chemicals: Waste biomass to carboxylic acids. *South Afr. J. Chem. Eng.* 30:1–14.

[20] Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., Oomah, B. D. 2018. Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends Food Sci. Technol.* 81:172–184.

[21] Nancib, A., Diboune, NanciS, N., Boudrant. 2017. Statistical optimization of dilute acid hydrolysis of wood sawdust for lactic acid production. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* Volume 4:502–509.

Dégradation des antibiotiques fluoro(quinolones) à l'aide d'un procédé innovant : Catalyseur solide (latérite) couplé au persulfate activé à l'ultrason.

Mahamadou Kamagaté [1*], Koné Tiangoua [2], Ouattara P. Jean-Marie [3], Coulibaly Lacina [4]

[1]*Université Polytechnique de Man, BP 20 Man, Tel : 002250707592893, email : kamagate.mahamadou@univ-man.edu.ci*

[3]*Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, email : jm_petemanagnan@yahoo.fr*

[4]*Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, email : coulacina2003@yahoo.fr*

**Auteur correspondant : kamagate.mahamadou@univ-man.edu.ci*

Résumé

Les antibiotiques sont largement utilisés pour éradiquer et prévenir la croissance des micro-organismes en médecine humaine et vétérinaire [1]. Environ 30 à 90 % des antibiotiques restent actifs et non métabolisés, et sont rejetés dans l'environnement par l'urine et les excréments [2,3]. On note l'incapacité des procédés conventionnels de traitement des eaux usées à éliminer les antibiotiques de l'environnement. Une fois dans l'environnement, ceux-ci peuvent avoir des effets néfastes sur l'écosystème et l'homme. Pour remédier à ce problème, un procédé d'oxydation innovant, facile à mettre en œuvre, a été proposé afin d'étudier son efficacité sur la dégradation des micropolluants. Le processus de dégradation et la performance du catalyseur ont été respectivement investigués à l'aide des tests de « scavenging » et de stabilité sur plusieurs cycles. Les résultats ont montré une dégradation et minéralisation complète des antibiotiques utilisant le procédé Persulfate (PS) / Latérite / Ultrason en 180 min. Les radicaux sulfates ($SO_4^{\circ-}$), hydroxyles (OH°), superoxydes ($O_2^{\circ-}$) ont été mis en évidence dans le processus et avec une forte implication de $SO_4^{\circ-}$ (62%). Le catalyseur est stable sur plusieurs cycles d'oxydation sans désactivation de ces sites actifs. On note la conception d'un Eco-procédé efficace pour l'élimination des antibiotiques dans l'eau.

Mots clés : Antibiotiques ; PS / Latérite / Ultrason ; Radicaux libres.

Degradation of fluoro(quinolone) antibiotics using an innovative process : Solid catalyst (laterite) coupled with ultrasound-activated persulfate.

Abstract

Antibiotics as compounds having antibacterial, antiviral, and antifungal activity are widely used in eradicating and preventing the growth of microorganisms in medicine and veterinary [1]. They are entered the environment through a several of sources, such as the pharmaceutical industry, hospital sewage and disposal of human and animal wastes. Approximately, 30-90% of antibiotics remain active and unmetabolized and are released into the environment through urine and feces [2,3]. Conventional wastewater treatment processes are unable to eliminate antibiotics from the environment. Once in the environment, antibiotics can have harmful effects on the ecosystem and on humans. To remedy this issue, an innovative easy-to-implement oxidation process was proposed to study its effectiveness in degrading micropollutants. The degradation process and catalyst performance were investigated using scavenging and multi-cycle stability tests respectively. The results showed complete degradation and mineralization of antibiotics using the Persulfate (PS) / Laterite / Ultrasonic process in 180 min. Sulfate radicals ($SO_4^{\circ-}$), hydroxyl radicals (OH°) and superoxide radicals ($O_2^{\circ-}$) were highlighted in the process, with $SO_4^{\circ-}$ accounting for a high proportion (62%). The catalyst is stable over several oxidation cycles without deactivation of these active sites. An effective eco-process for the removal of antibiotics from water has been developed.

Keywords : Antibiotics ; PS / Laterite / Ultrason ; Free radicals.

1. Introduction

Parmi la vaste production scientifique du 21e siècle, une poignée de sujets ont dominé la recherche en sciences et ingénierie de l'environnement au cours des 20 dernières années. Les problèmes liés aux contaminants émergents, à la propagation de la résistance aux antibiotiques et aux solutions efficaces en matière d'eau et d'énergie ont été parmi les questions les plus étudiées. Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont souvent été considérés, à juste titre, comme un allié potentiel dans la résolution de ces problèmes brûlants, ce qui s'est traduit par des performances notables, par exemple dans l'élimination

des micropolluants organiques ou la désinfection des bactéries résistantes aux antibiotiques. Traditionnellement, les POAs basés sur le radical hydroxyle ont été classées comme les processus qui conduisent à la génération du radical hydroxyle hautement oxydant [1]. L'évolution de la recherche au milieu des années 2000 sur l'activation du peroxymonosulfate (PMS) et du peroxydisulfate (PS), deux des oxydants les plus puissants utilisés dans les applications environnementales (avec un fort potentiel redox) ont été mis en évidence.

Les méthodes d'activation les plus courantes sont les suivantes : métal ou la chaleur, la lumière UV ou visible, les micro-ondes, les ultrasons, l'électrochimie, alcalins et photo-catalytique. Le PMS et le PS sont activés par divers métaux de transition (*i.e.* Co, Fe, Mn, Cu, Ag, etc.), les métaux de transition ayant une valence plus faible pouvant catalyser la rupture des liaisons O-O des anions persulfates, et des radicaux sulfates sont par conséquent produits, tandis que les radicaux de valence supérieure produisent du $SO_5^{\cdot-}$ et du $S_2O_8^{\cdot-}$ avec une faible réactivité. C'est dans ce cadre que nous avons proposé un procédé innovant en utilisant un catalyseur solide/persulfate/ultrason afin d'étudier son efficacité vis-à-vis des micropolluants pharmaceutiques.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Caractérisation du catalyseur

Un diffractomètre aux rayons X (GBC EMMA) et un microscope électronique à balayage couplé au spectromètre à dispersion d'énergie (Hirox, SH4000 M) ont été utilisé pour déterminer respectivement la composition chimique, la composition minéralogique et la morphologie du catalyseur (presence des pores, l'aspect du catalyseur). En effet, cette dernière technique permet de visualiser la morphologie et de déterminer la taille des pores du catalyseur.

2.2. Détermination des radicaux impliqués dans le processus de dégradation

Le tertbutanol (t-BuOH), isopropanol (i-PrOH), chloroforme (Chl), ont été utilisés comme piégeurs de radicaux pour identifier les espèces radicalaires réactives impliquées dans la dégradation. Le tertbutanol permet de piéger les radicaux hydroxyles ($^{\circ}OH$), avec une constante de vitesse de second ordre $k_{t\text{-}BuOH}$ ($^{\circ}OH$) = 6.10^8 $M^{-1}S^{-1}$, tandis que l'isopropanol permet de piéger simultanément les radicaux hydroxyls ($^{\circ}OH$) avec $k_{i\text{-}prOH}$ ($^{\circ}OH$) =$1{,}9.10^9$ $M^{-1}S^{-1}$ et les radicaux sulfates ($SO_4^{\circ-}$) avec $k_{i\text{-}prOH}$ ($SO_4^{\circ-}$) = $7{,}42.10^7$ $M^{-1}S^{-1}$ [4]. Le chloroforme permet de piéger les radicaux superoxydes ($O_2^{\circ-}$) avec k est égale $3{,}0.10^{10}$ $M^{-1}S^{-1}$ [5,6].

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse morphologique

La figure 1 présente les images avec les différents agrandissements (*i.e.* 100 µm, Figure 1A ; 50 µm, Figure 1B et 30µm, Figure1C) obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) du catalyseur. On note que le catalyseur se présente sous forme de feuillets détachés et possède des pores (parties encerclées en rouge) plus visibles à 30 µm (Figure 1C). La partie encerclée en jaune a été utilisée pour faire la microanalyse par le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

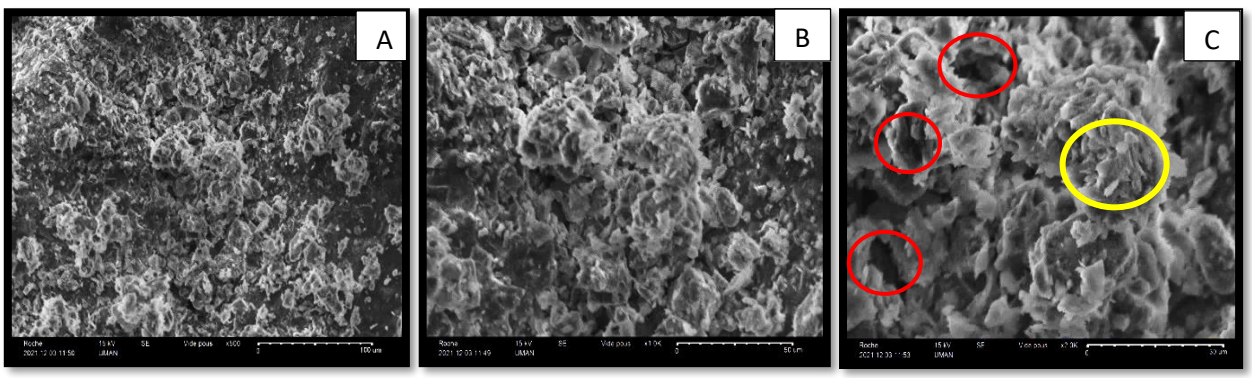


Figure 1 : Morphologie de l'échantillon à différents agrandissements à l'aide de MEB marque HIROX, modèle SH-4000 M : A : 100 µm ; B : 50 µm ; C : 30 µm.

La cartographie élémentaire réalisée l'échelle de 30 µm sur la partie en jaune confirme la co-existence des éléments O, Al, K, Si, Fe sur l'ensemble des échantillons. La distribution des éléments O, Al, Si sont presque identique et peuvent se superposés. Celle des éléments Fe et K sont aussi presque identique et peuvent aussi se superposés pour former des oxydes (Figure 2).

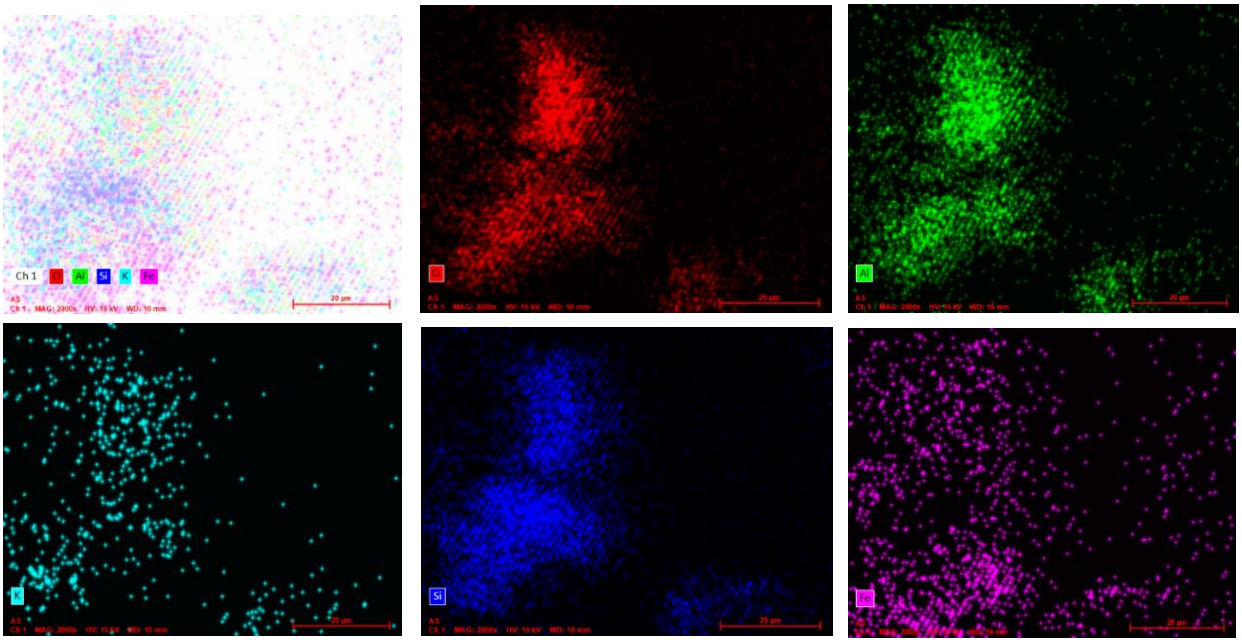
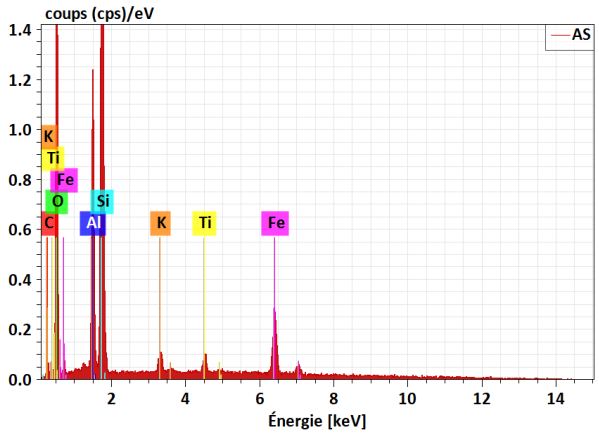


Figure 2 : Cartographie de l'échantillon AS à 30µm à l'aide de l'EDS de marque BRUCKER. modèle XFlash 30/100.

Enfin, la quantification de la partie encerclée en jaune montre également la présence des éléments chimiques (Voir spectre, Figure 3 A) contenant 9,56 % de carbone (C) ; 57,78 % d'oxygène (O) ; 9,21 % d'aluminium (Al) ; 17,42 % de silice (Si), 4,46 % de fer (Fe), 0,85 % de Titane (Ti) et 0,72 % de potassium (K) (Tableau AS).



AS

Elément	A	Raie	Net	Mass. [%]	Mass. norm. [%]	Atom. [%]
C	6	K-Serie	386	15.02	9.56	14.51
O	8	K-Serie	13251	90.77	57.78	65.84
Al	13	K-Serie	9333	14.47	9.21	6.22
Si	14	K-Serie	18577	27.37	17.42	11.31
Fe	26	K-Serie	3614	7.00	4.46	1.45
Ti	22	K-Serie	976	1.34	0.85	0.32
K	19	K-Serie	920	1.12	0.72	0.33
			Total:	**157.09**	**100.00**	**100.00**

Figure 3 : Spectre et quantification de l'échantillon à 20 µm à l'aide de l'EDS de marque BRUCKER, modèle XFlash 30/100.

3.2. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique du catalyseur est illustrée par la figure 4. L'analyse indique que le catalyseur est composé de Calcite ($CaCO_3$), Filipstadite (($Fe^{3+}_{0.5}Sb^{5+}_{0.5}$) MnO_4), Eucryptite ($LiAlSiO_4$), de Geothite ($\alpha Fe^{3+}O(OH)$ et de Cristobalite (SiO_2).

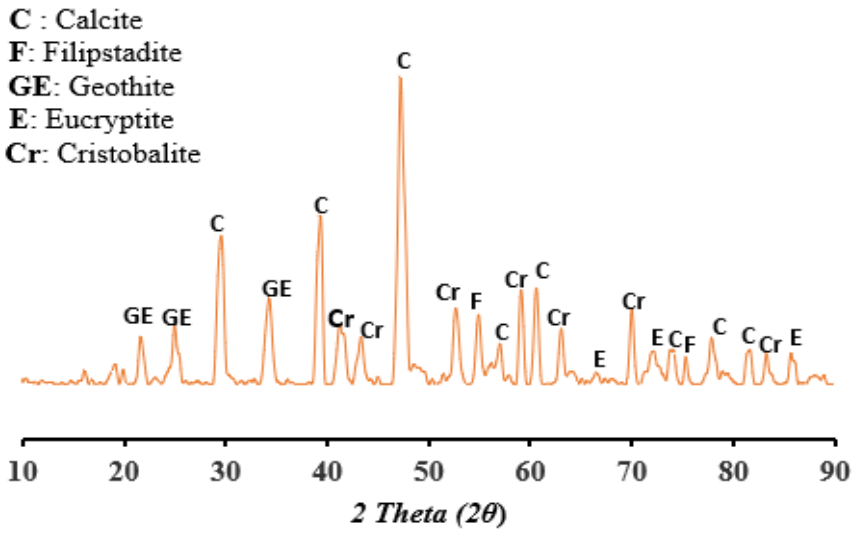


Figure 4 : Diff

3.3. Implication des radicaux réactifs dans le processus de dégradation

La figure 5 présente l'implication des radicaux dans le processus de dégradation. En effet, en présence d'isopropanol, de tert-butanol et chloroforme, on note respectivement 86,66 %, 32,85 % et 9,24 % d'inhibition par rapport à la dégradation sans piégeur (95,92%). On peut supposer que la différence observée dans la dégradation du BM (53,81 %), lorsque le tertbutanol et l'isopropanol ont été utilisés séparément correspond à la contribution du $SO_4^{\circ-}$. Les taux d'implications relatives à $SO_4^{\circ-}$, HO°, $O_2^{\circ-}$pour la dégradation de norfloxacine sont respectivement à 56,11 %, 34,25 %, 9,64 %. Ce résultat pourrait s'expliquer, soit par le fait que la constante de vitesse de réactivité entre la norfloxacine et les radicaux sulfates est supérieure à celles des autres radicaux (HO°, $O_2^{\circ-}$), soit par le fait la demi-vie des radicaux sulfates (30-40µs) est également supérieure à celles des radicaux hydroxyles et superoxides (20 µs) [4,7].

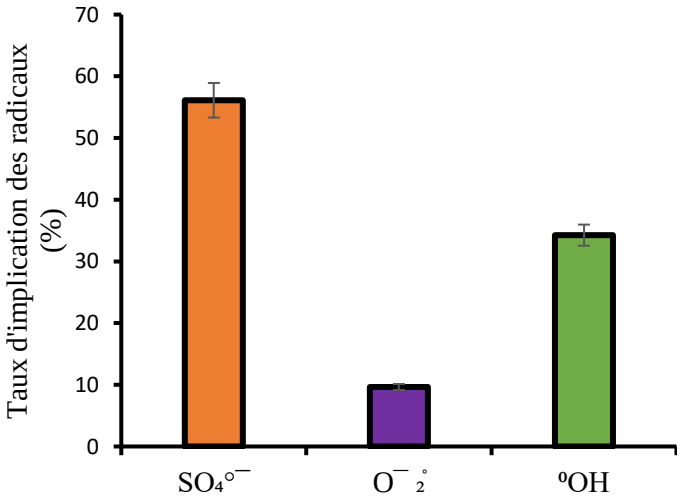


Figure 5 : Taux d'implication des radicaux dans le processus de dégradation. Conditions expérimentales : [BM] = 40µM, [PMS] = 0,5mM, dose de catalyseur = 0,2 g/L, [t-BuOH] = 5M, [i-ProOH] = 5M, [chl] = 5M, pH = 6, Temps de réaction = 210 min.

4. Conclusion

Au terme de notre étude, une caractérisation complete du catalyseur a été effectuée avant les études sur les cinétiques de dégradation. En effet, le catalyseur se présente sous forme de feuillets détachés et possède des pores. L'analyse minéralogique a montré que le catalyseur est composé de Calcite ($CaCO_3$), Filipstadite (($Fe^{3+}_{0.5}Sb^{5+}_{0.5}$) MnO_4), Eucryptite ($LiAlSiO_4$), de Geothite ($\alpha Fe^{3+}O(OH)$ et de Cristobalite (SiO_2). Enfin, lors de la dégradation, les taux d'implications des radicaux $SO_4^{\circ-}$, HO°, $O_2^{\circ-}$ dans la dégradation de norfloxacine sont respectivement à 56,11 %, 34,25 %, 9,64 %. On note une forte proportion des radicaux sulfates.

References Bibliographiques

[1] I. Michael, L. Rizzo, C.S. Mcardell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment : a review, Water Research, 47 (2013) 957–995.

[2] N. Javid, Z. Honarmandrad, M. Malakootian, Ciprofloxacin removal from aqueous solutions by ozonation with calcium peroxide, Desalination Water Treatment, 174 (2020) 178–185.

[3] X. Sun, J. Liu, L. Ji, G. Wang, S. Zhao, J.Y. Yoon, S. Chen, A Review on Hydrodynamic Cavitation Disinfection: the Current State of Knowledge, Science of the Total Environment, 2020, 139606.

[4] Kamagate, M., Assadi, A. A., Kone, T., Coulibaly, L., & Hanna, K, Activation of persulfate by irradiated laterite for removal of fluoroquinolones in multi-component systems. Journal of hazardous materials, 346, (2018) 159-166.

[5] Wang, Y., Liu, C., Zhang, Y., Meng, W., Yu, B., Pu, S., & Chu, W, Sulfate radical-based photo-Fenton reaction derived by $CuBi_2O_4$ and its composites with α-Bi_2O_3 under visible light irradiation : Catalyst fabrication, performance and reaction mechanism. Applied Catalysis B: Environmental, 235, (2018) 264-273.

[6] Gao, Y. Q., Gao, N. Y., Yin, D. Q., Tian, F. X., & Zheng, Q. F. Oxidation of the β-blocker propranolol by UV/persulfate : Effect, mechanism and toxicity investigation. Chemosphere, 201, (2018) 50-58.

[7] Rastogi, A., Al-Abed, S. R., & Dionysiou, D. D, Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. Applied catalysis B: environmental, 85(3-4), (2009) 171-179.

Synthèse et Activité Anticandidosique de Dérivés de l'Imidazo[1,2-a]pyridinehydrazone

Adingra Kouassi Francesco[1*], Coulibaly Souleymane[1*], Koné Aboudramane[2], Sissouma Drissa[1]
[1] *Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR Sciences des Structures de la Matière et Technologie, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*
[2] *Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*
Auteurs correspondants : * E-mail: akcesco89@yahoo.fr et souleydestras@yahoo.fr

Résumé : Les infections candidosiques représentent une grande part des infections nosocomiales observées en milieu hospitalier. Cependant, les antifongiques utilisés dans le traitement de ces infections font face à un phénomène de résistance. L'espèce *Candida albicans* est responsable d'environ la moitié des infections. Récemment, nous avons démontré dans une de nos études, les propriétés antifongiques de l'imidazo[1,2-a]pyridine, hétérocycle qui suscite un grand intérêt pharmacologique pour ses propriétés anti-infectieuses. Cette fois, dix-huit nouveaux dérivés d'hydrazone à support imidazo[1,2-a]pyridine ont été synthétisés et douze (12) dérivés parmi ces derniers ont été évalués pour leur activité anticandidosique. Les composés ont été caractérisés par la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN ^{1}H et ^{13}C) et par la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS). L'étude de l'activité antifongique a été réalisée sur une souche de *Candida albicans* résistance au fluconazole (antibiotique de référence) par la méthode de micro-dilution. Sept composés ont montré une activité avec des concentrations minimales inhibitrices (CMI) comprises entre 4,06 et 42,33 µmol/L. Deux composés 5d et 5i ont présenté les meilleures activités avec des CMI respectives de 4,01 et 8,61µmol/L. Ces résultats ouvrent une voie de prospection de principe actif antifongique.
Mot-clés : Imidazo[1,2-a]pyridine, *Candida albicans,* antifongique, concentration minimale inhibitrice.

Synthesis and Anticandidosic Activities of Imidazo[1,2-a]pyridinehydrazone Derivatives

Abstract: Candidiasis infections account for a large proportion of nosocomial infections. However, antifungals used in the treatment of these infections face a phenomenon of resistance, which persists over time. *Candida albicans* is mindful for approximately half of all infections. Recently, in one of our studies, we demonstrated the antifungal properties of imidazo[1,2-a]pyridine, which is a heterocycle with a high pharmacological interest due to its anti-infective properties. This time eighteen new hydrazone imidazo[1,2-a]pyridine derivatives were synthesized and among them twelve (12) derivatives were evaluated for their anticandidosic activity. Compounds were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR ^{1}H and ^{13}C) and high-resolution mass spectrometry (HRMS). The study of antifungal activity was carried out on a strain of *Candida albicans* resistant to fluconazole (reference antibiotic) by the micro-dilution method. Seven compounds showed activity with minimum inhibitory concentrations (MICs) ranging from 4.06 to 42.33 µmol/L. Among them, 5d and 5i showed the best activities with respective MICs of 4.01 and 8.61 µmol/L. This leads to the development of an antifungal active ingredient.
Keywords: Imidazo[1,2-a]pyridine, *Candida albicans,* antifungal, minimum inhibitory concentration

1. Introduction

Du point de vue structurale, l'imidazopyridine est un composé hétérobicyclique aromatique avec un azote angulaire résultant de l'accolement entre la pyridine et l'imidazole. Cet hétérocycle est présent dans les structures de nombreux médicaments commercialisés tel que le zolpidem, le nicopidem, la saripidem, l'alpidem, la zolimidine et le GSK812397 [1–7].
Par ailleurs, Candida *albicans* (*C. albicans*) est une espèce de champignon commensale de l'homme. Généralement inoffensif, il peut dans certaines circonstances devenir pathogène et provoquer des candidoses [8]. Ainsi, des données prévoient que 75% des femmes feront au moins une épisode de candidose vulvo-vaginale [9]. Ces données montrent que 23,3% des patients dans les hôpitaux en Côte d'Ivoire, sont atteints de candidoses récurrentes [10]. *Candida albicans* y apparaît comme la troisième cause de diarrhée chez les enfants [11]. Il faut noter qu'à côté de *C. albicans*, d'autres espèces sont également rencontrées en médecine humaine, comme *Candida. tropicalis, Candida. glabrata* et plus récemment, une espèce émergente multirésistante qui est *Candida. auris* [12].
Dans ce contexte, l'émergence de souches résistantes de *Candida* pose d'importants problèmes de prise en charge des malades [13,14]. Ainsi, le besoin de molécules innovantes, permettant de contourner les problèmes de pharmacorésistance devient primordial. Le recours à des motifs chimiques à potentialité

anti-infectieux comme les dérivés de l'imidazo[1,2-a]pyridine pourrait être une piste d'intérêt. En effet, le motif imidazopyridine a déjà démontré son activité anti-infectieuse en général et en particulier anticandidosique [15,16].
Le présent travail a pour objectif la mise au point pharmaco-chimique de nouvelles phénylhydrazones à support imidazo[1;2-a]pyridine et l'évaluation de l'activité antifongique contre *C. albicans*.

2. Matériels et Méthodes
2.1 Matériels
2.1.1. Matériels de chimie

Tous les réactifs et solvants ont été achetés à Sigma Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire, sauf indication contraire. Les réactions ont été contrôlées par CCM sur des plaques de gel de silice Merck 60 F254 et visualisées à l'aide d'une lampe UV (6 W, 254 nm et/ou 365 nm) ou d'une solution de $KMnO_4$ suivie d'un chauffage. Sauf indication contraire, les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker Advance à 300, 400, 500 et 75, 101, 126 MHz. Les spectres ont été référencés en interne par rapport au signal résiduel du solvant protonique. Les pics des solvants résiduels ont été pris comme référence ($CDCl_3$: 7,26 ppm, Acétone-*d6* : 2,05 ppm, DMSO-*d6* : 2,50 ppm) à température ambiante. Pour les assignations RMN ^1H, les déplacements chimiques sont donnés en ppm sur l'échelle δ. Les multiplicités sont décrites comme s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublets), t (triplet), q (quatuplet), m (multiplet) et qualifiées en outre d'app (apparent), br (signal large) les constantes de couplage, J sont indiquées en Hz. Les mesures HRMS ont été effectuées en mode électrospray (ESI) sur un analyseur de masse LC-MSD TOF. Les points de fusion des composés solides ont été mesurés à l'aide d'un banc Köfler.

2.1.2. Matériels de biologie

L'évaluation de l'activité antifongique a été réalisée au laboratoire de parasitologie et de mycologie du Centre de diagnostic et de recherche sur le SIDA et les autres maladies infectieuses (CeDReS) en Côte d'Ivoire. La souche fongique est une souche de *Candida albicans* résistante au Fluconazole. Cette souche clinique de *C. albicans* n°396 provient de la collection du CeDReS. La souche a été cultivée sur gélose Sabouraud glucose (Sabouraud 4% glucose agar, Fluka).

2.2. Méthodes
2.2.1. Méthode de synthèse

Méthodes de synthèse de la 2-chloro-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine (2)

Un ballon à fond rond contenant 15 ml de H_2SO_4 et (1,5 g, 9,83 mmol, 1 eq) de 2-chloro-imidazo[1,2-a]pyridine (1) a été immergé dans un bain de glace, puis (1,6 ml, 34,40 mmol, 3,5 eq) de HNO_3 ont été ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante et suivi puis par CCM pendant 3 heures. Le mélange réactionnel a été extrait avec du dichlorométhane (DCM) et la phase organique a été séchée sur Na_2SO_4. La phase organique a été évaporée sous vide et purifiée par chromatographie sur gel de silice (Hexane/acétate d'éthyle 90/10) pour donner 1,76 g (91%) du 2-chloro-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine sous forme de poudre jaunâtre.

Méthodes de synthèse de la 2-hydrazino-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine (3)
Dans un ballon contenant 5 mL d'éthanol, on a ajouté (1 mmol, 1 eq) du composé (2) puis de l'hydrazide hydrate (20 mmol, 20 eq) ont été ajoutés goutte à goutte. Le mélange a été agité et chauffé à 60°C-70°C, puis contrôlé par CCM pendant 30 minutes. Le précipité a été filtré, lavé avec 2 mL d'éthanol et recristallisé dans l'éthanol pour obtenir 78% de 2-hydrazino-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine sous forme de poudre jaunâtre.

Procédure générale pour la synthèse des dérivés de la 1-(3-nitroimidazo[1,2-a]pyridinyl)-3-phénylhydrazone 5a-r

Dans un ballon de 50 mL contenant 5 ml de méthanol, on dissout (1 mmol, 1 eq) du composé (**3)** et (1 mmol, 1 eq) d'aldéhydes aromatiques (**4a-r**). Ensuite, deux gouttes d'acide acétique ont été ajoutées au mélange réactionnel puis porté à reflux pendant 30 minutes à 1 heure. A la fin de la réaction et après

refroidissement à température ambiante du milieu réactionnel, le précipité formé a été filtré, séché et purifié par recristallisation dans l'éthanol pour donner les composés 5a-r avec des rendements compris entre 49 et 95%.

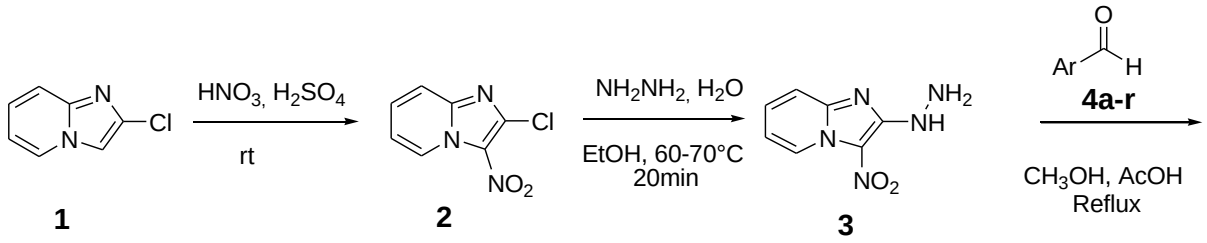
2.2.2. Méthode biologique

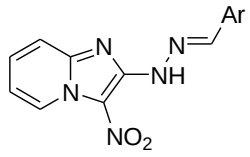
L'activité anticandidosique a été déterminée en mesurant la concentration minimale inhibitrice (CMI) des composés. La souche utilisée pour les tests était la souche de *C. albicans* n°396, de la collection CeDReS, qui est résistante au fluconazole. La méthode de microdilution a été utilisée pour évaluer la CMI des différents extraits. Cette méthode consiste à mettre en contact l'inoculum de Candida avec une dilution croissante de l'agent antifongique dans des microplaques de 96 puits (12 rangées de 8 puits).
Des cultures de Candida ont été préparées sur de la gélose Sabouraud au glucose (gélose Sabouraud au glucose 4%, Fluka) dans une boîte de Pétri, et incubées à 30°C pendant 48 heures. Une à trois colonies ont été ensemencées dans 50 ml de Bouillon Cœur Cervelle (BCC) stérile, puis laissées en agitation pendant une nuit à température ambiante. Le lendemain, 10 ml du bouillon ont été prélevés et transférés dans un nouveau BCC et laissé sous agitation pendant 6 heures.
Pour la révélation des microplaques ainsi préparées, 40 µL d'une solution de chlorure de Méthyl Thiazolyl Tétrazolium (MTT) préparée dans du DMSO à la concentration de 2,5 mg/mL ont été répartis dans les puits et incubés pendant encore 30 min à température ambiante. La solution de MTT est jaune. Les puits contenant des cellules encore actives deviennent violets en raison de l'activité déshydrogénase des mitochondries. La lecture se fait à l'œil nu. La CMI a été définie comme la concentration la plus faible pour laquelle aucun changement de couleur du MTT n'a été observé. Tous les tests ont été répétés deux fois.

3. Résultats et discussion

3.1. Chimie

La synthèse des composés **5a-r** a été réalisée en trois étapes à partir de l'intermédiaire 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine **(1)**. Cet intermédiaire 1 a été obtenu en deux étapes selon la méthode décrite par Brad et *al*. [17]. La synthèse des nouveaux dérivés 1-(3-nitroimidazo[1,2-a]pyridinyl)-3-phénylhydrazone (**5a-r**) a été réalisée par condensation entre la 2-hydrazino-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine (**3**) avec les aldéhydes aromatiques **4a-r** (schéma 1).





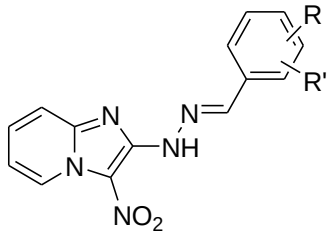
5a-r

5a, Ar=Phenyl
5b, Ar=4-Methoxyphenyl
5c, Ar=4-Fluorophenyl
5d, Ar=2-Methylphenyl
5e, Ar=4-Methylphenyl
5f, Ar=4-Chlorophenyl
5g, Ar=2-Hydroxyphenyl
5h, Ar=3-Cyanophenyl
5i, Ar=3-Bromophenyl
5j, Ar=2-Nitrophenyl
5k, Ar=Furanyl
5l, Ar=4-dimethylaminophenyl
5m, Ar=3-nitrophenyl
5n, Ar=4-hydroxy-3-methoxyphenyl
5o, Ar=2,4-dichlorophenyl
5p, Ar=pyridin-4-yl
5q, Ar=4-hydroxyphenyl
5r, Ar=2,4-dimethoxyphenyl

Schéma 1 : synthèse des dérivés 1-(3-nitroimidazo[1,2-a]pyridinyl)-3-phénylhydrazone (5a-r)

Tableau 1 : Caractéristiques des composés **5a-r**

Produits	Structure générale	R	R'	Rendement %
5a		H	H	80
5b		4-OCH_3	H	89
5c		4-F	H	88
5d		2-CH_3	H	94
5e		4-CH_3	H	71
5f		4-Cl	H	90

5g		2-OH	H	95
5h		3-CN	H	91
5i		3-Br	H	65
5j		2-NO_2	H	73
5k		furanyl		49
5l		4-$N(CH_3)_2$	H	86
5m		3-NO_2		91
5n		4-OH	3-OCH_3	79
5o		2 -Cl	4 -Cl	66
5p		Pyridinyl		81
5q		4-OH	H	90
5r		2-OCH_3	4-OCH_3	79

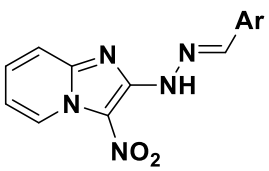
Ces nouveaux composés **5a-r ont** été obtenus selon la méthode décrite par Cledualdo et *al.*[18]. Elle consiste à chauffer le mélange du composé **3** et des aldéhydes aromatiques **4a-r** en présence de deux gouttes d'acide acétique sous reflux de méthanol pendant une heure. Un précipité se forme, isolé par filtration à chaud, puis laver au méthanol. Les composés 5a-r ont été isolés et purifiés par recristallisation dans l'éthanol. La synthèse du composé 3 est une réaction de substitution nucléophile entre la 2-chloro-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine **(2)** et l'hydrate d'hydrazine suivant les travaux de Mostafa et *al*. [19] et Wafaa et *al.*[20]. La 2-Chloro-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine **(2**) réagit avec l'hydrate d'hydrazine à reflux dans l'éthanol pendant 10 minutes. Ce faisant, le produit a été isolé avec un rendement de 20 %. Le faible rendement obtenu nous a conduit à effectuer des tests d'optimisation en faisant varier la température. Les résultats montrent que le meilleur rendement a été obtenu à des températures comprises entre 60 et 70°C. A ces températures, le produit s'est formé après vingt (20) minutes sous forme d'un solide jaunâtre avec un meilleur rendement de 78 %. Lorsque la température d'ébullition de l'éthanol a été atteinte, nous avons observé une dégradation du produit. La 2-Chloro-3-nitroimidazo[1,2-a]pyridine (**2)** a été obtenue par nitration de la position -3 du composé **1** dans l'acide sulfurique en présence d'acide nitrique à température ambiante.

L'analyse du spectre RMN ^{1}H du composé **3** a révélé la présence de pics correspondant aux protons des différents azotes. On note la présence de deux nouveaux singlets, l'un à 4,25 ppm intégrant deux protons correspondant au proton NH_2 et l'autre à 8,23 ppm intégrant un proton correspondant au proton NH. Les spectres RMN des composés **5a-r** obtenus montrent, outre la présence de nouveaux pics dans la zone aromatique, la disparition du singulet à 4,25 ppm correspondant aux protons du groupe NH_2 du composé **3** et l'apparition d'un singulet dans la zone de 8,4 à 9 ppm caractéristique du proton de la fonction imine (N=CH). On note également un fort déblindage du proton NH aux alentours de 11 ppm. Ce déblindage peut s'expliquer par le fait que ce proton est conjugué à la double liaison de la fonction imine.

3.2. Biologie

Les composés synthétisés **5a-l** ont été évalués pour leur activité antifongique contre *C. albicans*. Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) de ces composés sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2: Activité antifongique des composes **5a-l**

Composés	Structure générale	Ar	CMI (µmol/L)
5a		Phényle	22.40
5b		4-Methoxyphenyl	20.24
5c		4-Fluorophenyl	>300
5d		2-Methylphenyl	4.06
5e		4-Methylphenyl	42.33
5f		4-Chlorophenyl	19.96
5g		2-Hydroxyphenyl	>300
5h		3-Cyanophenyl	20.57
5i		3-Bromophenyl	8.61
5j		2-Nitrophenyl	>300
5k		Furanyl	>300

5l		4-Dimethylaminophenyl	>300
fluconazole			>300

L'analyse des relations structure-activités de cette série de composés montre une relative variabilité de l'activité en fonction de la position et de la nature du substituant sur le noyau aromatique. En effet, sept (7) des douze (12) composés évalués ont montré une activité antifongique. Cependant, le groupe fonctionnel sur le phényle influence fortement l'activité antifongique. L'absence de substituant (composé 5a) sur le phényle permet d'avoir une activité avec une CMI de 22,4 µM. La présence du groupe méthyle en position -2 sur le phényle (composé 5d) permet une forte augmentation de l'activité, marquée par une CMI de l'ordre de 4 µM. La substitution du méthyle par un autre groupement donneur d'électrons de type hydroxy, entraîne une perte d'activité (composé 5g). Cette activité est restaurée lorsque le substituant est un groupe méthoxy (composé 5b). Lorsque le substituant est un halogénure, l'activité varie également. La CMI semble augmenter avec l'électronégativité des composés, le plus actif étant le dérivé bromé (composé 5i) avec une CMI de 8,61 µM alors que le dérivé fluoré est inactif (composé 5c). Enfin, avec le groupement attracteur d'électrons, il apparaît que seul le composé à fonction cyano (composé 5h) est actif avec une CMI proche de celle du composé 5a. La duplication de la fonction nitro et l'introduction d'un groupe diméthylamino n'ont pas entraîné de gain d'activité, mais plutôt une perte (composés 5j, 5l). Le remplacement du noyau phényle par un hétérocycle de type furane (composé 5k) n'a pas amélioré l'activité antifongique.

Conclusion

Ce travail a conduit au développement de dix-huit (18) nouveaux dérivés de 1-(3-nitroimidazo[1,2-a]pyridinyl)-3-arylhydrazone. Tous ces composés ont été caractérisés par spectroscopie en RMN ^{1}H et ^{13}C et par spectrométrie de masse haute resolution HRMS. L'activité antifongique de douze (12) d'entre eux a été étudiée sur une souche clinique de *C. albicans* résistante au Fluconazole. Les résultats obtenus montrent que l'activité antifongique varie en fonction du substituant lié ou fixé sur le cycle phényle. Les composés faiblement donneurs ou arracheurs d'électrons sont les plus puissants. Ainsi, les dérivés méthylés (composé 5d) et bromés (composé 5i) les plus actifs contre *C. albicans*, ouvrent la voie à de nouvelles perspectives sur les études de relations quantitatives structure-activité (RQSA) de ces composés.

Bibliographie

[1] Bagdi AK, Santra S, Monir K, Hajra A. Synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines: A decade update. *Chem Commun* 2015;51:1555–75. https://doi.org/10.1039/c4cc08495k.

[2] Vidyacharan S, Shinde AH, Satpathi B, Sharada DS. A facile protocol for the synthesis of 3-aminoimidazo-fused heterocycles via the Groebke-Blackburn-Bienayme reaction under catalyst-free and solvent-free conditions. *Green Chem* 2014;16:1168–75. https://doi.org/10.1039/c3gc42130a.

[3] Sumalatha Y, Reddy TR, Reddy PP. A simple , efficient and scalable synthesis of hypnotic agent , zolpidem. *ARKIVOC* 2009;ii:315–20.

[4] Liao Y, Huang B, Huang X, Cai M. Heterogeneous Copper-Catalyzed Cascade Three-Component Reaction Towards Imidazo[1,2-a]pyridines: Efficient and Practical One-Pot Synthesis of Alpidem. *ChemistrySelect* 2019;4:2320–6. https://doi.org/10.1002/slct.201900128.

[5] Avik Kumar Bagdi, Sougata Santra KM and AH. Synthesis of Imidazo[1,2-a]pyridines: A Decade Update. *Chem Commun* 2015;51:1555–75. https://doi.org/DOI:10.1039/C4CC08495K.

[6] Kumar R, Rawat D, Adimurthy S. Polyethylene Glycol (PEG-400) as Methylene Spacer and Green Solvent for the Synthesis of Heterodiarylmethanes under Metal-Free Conditions. *European J Org Chem* 2020;2020:3499–507. https://doi.org/10.1002/ejoc.202000467.

[7] Enguehard-Gueiffier C, Gueiffier A. Recent Progress in the Pharmacology of Imidazo[1,2-a]pyridines. Mini-Reviews *Med Chem* 2007;7:888–99. https://doi.org/10.2174/138955707781662645.

[8] Kim J, Sudbery P. Candida albicans, a major human fungal pathogen. *J Microbiol* 2011;49:171–7. https://doi.org/10.1007/s12275-011-1064-7.

[9] Konaté A, Yavo W, Kassi FK, Djohan V, Angora EK, Barro-Kiki PC, et al. Aetiologies and contributing factors of vulvovaginal candidiasis in Abidjan (Cote d'Ivoire). *J Mycol Med* 2014;24:93–9. https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2013.11.006.

[10] Djohan V, Angora KE, Vanga-Bosson AH, Konaté A, Kassi KF, Kiki-Barro PCM, et al. Recurrent vulvo-vaginal candidiasis in Abidjan (Côte d'Ivoire): Aetiology and associated factors. *J Mycol Med*

2019;29:127–31. https://doi.org/10.1016/j.mycmed.2019.04.002.

[11] Niangué-Beugré, N. N., Couitchéré, L., Oulai, S. M., Cissé, L., and Enoh J. À Propos De La Varicelle Congénitale. *Arch Pediatr* 2006;13:395–8. https://doi.org/10.1016/j.arcped.2006.01.006.

[12] Sears D, Schwartz BS. Candida auris: An emerging multidrug-resistant pathogen. *Int J Infect Dis* 2017;63:95–8. https://doi.org/10.1016/j.ijid.2017.08.017.

[13] Sanglard D, Odds FC. Resistance of Candida species to antifungal agents: Molecular mechanisms and clinical consequences. *Lancet Infect Dis* 2002;2:73–85. https://doi.org/10.1016/S1473-3099(02)00181-0.

[14] Gibb BP, Hadjiargyrou M. Bacteriophage therapy for bone and joint infections an instructional review. *Bone Jt J* 2021;103:234–44. https://doi.org/10.1302/0301-620X.103B2.BJJ-2020-0452.R2.

[15] Siomenan C, Jean-Paul N, Koné MW, Drissa S, Mahama O. Anticandidal Activities of new arylpropenones supported by imidazopyridine. *Afrique Biomed* 2014;19:4–10.

[16] Songuigama C, Jean-Paul ND, Aboudramane K, Doumade Z, Mamidou KW, Drissa S, et al. Design and structure-activity relationships anticandidosic of diazaheteroaryl functionalized by Michaël acceptors. *Egypt J Chem* 2022;65:117–33. https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.87021.4207.

[17] Maxwell BD, Boyé OG, Ohta K. The 14C, 13C and 15N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide. *J Label Compd Radiopharm* 2005;48:397–406. https://doi.org/10.1002/jlcr.934.

[18] De Oliveira CS, Lira BF, Falcao-Silva VDS, Siqueira-Junior JP, Barbosa-Filho JM, De Athayde-Filho PF. Synthesis, molecular properties prediction, and anti-staphylococcal activity of N-acylhydrazones and new 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Molecules* 2012;17:5095–107. https://doi.org/10.3390/molecules17055095.

[19] Ismail MM, Abass M, Hassan MM. Chemistry of substituted quinolinones. Part VI. Synthesis and nucleophilic reactions of 4-chloro-8-methylquinolin-2(1H)-one and its thione analogue. *Molecules* 2000;5:1224–39. https://doi.org/10.3390/51201224.

[20] Wafaa A. Ewes, Badr SMI, Nasr HME, A. MN. Synthesis and antibreast cancer activity of new 3-methy-1,5-diphenyl pyrazole derivatives. *J Am Sci* 2015;11:1–10.

Production du bioéthanol à partir des résidus agricoles et agroindustrielles
Bioethanol production from agricultural and agro-industrial wastes

KOULA Fo-Doh Clefasse[1] ; **KOFFI Ekoun Paul Magloire[2]**

[1]*Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) ; BP 1093 Yamoussoukro*
Email : fo-doh.koula21@inphb.ci / clefasse@gmail.com

[2]*Département de génie mécanique et énergétique, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny*
Email : ekoun.koffi@inphb.ci

GT 5 : Chimie de l'Eau, Environnement, Energie, Mine (Re3EMOA)

Résumé :
La Côte d'Ivoire regorge d'importantes résidus agricoles et agroindustrielles ; les cabosses de cacao, la paille de riz, les noyaux de mangues et d'avocats sont choisis dans cette étude de par leur abondance dans le pays [1] ; par leur composition, ils sont riches en cellulose ou en amidon. La mauvaise gestion de ces déchets agricoles constitue un véritable problème et est source de pollution environnementale. Il serait avantageux de trouver un moyen efficace pour valoriser ces déchets en autres produits. Le but de notre travail est de valoriser ces biomasses en bioéthanol par des procédés de fermentation. La caractérisation de ces biomasses a été réalisée pour déterminer leur composition [2]. Un prétraitement physico-chimique [3] et une extraction au métabisulfite de sodium [4] ont été réalisé pour obtenir respectivement le cellulose et l'amidon contenus dans ces biomasses ; ces molécules seront récupérées puis hydrolysées pour obtenir du glucose. Une fermentation alcoolique à l'aide de *Saccharomyces cerevisiae* de ce glucose permettra d'obtenir le bioéthanol. Des tests sont en cours au laboratoire.

Mots clés : résidus agricoles, résidus agroindustrielles, bioéthanol, fermentation

Abstract:
Ivory Coast is full of significant agricultural and agro-industrial residues; cocoa pods, rice straw, mango and avocado kernels are chosen in this study because of their abundance in the country [1]; By their composition, they are rich in cellulose or starch. The bad management of this agricultural wastes are a real problem and a source of environmental pollution. It would be advantageous to find an effective way to convert these wastes into other products. The aim of our work is to valorize these biomasses into bioethanol through fermentation processes. Characterization of these biomass was performed to determine their composition [2]. A physicochemical pretreatment [3] and sodium metabisulphite extraction [4] were carried out to obtain respectively the cellulose and starch contained in these biomasses; These molecules will be recovered and then hydrolyzed to obtain fermentable sugar. An alcoholic fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* of this sugar will obtain bioethanol. Tests are underway in the laboratory.

Keywords: Agricultural wastes, Agro-industrial wastes, bioethanol, fermentation

Introduction:

Depuis toujours, l'homme a recours à l'énergie pour tous ses activités. Les sources énergétiques diverses et variées constituent la base de tout développement et croissance économique mais aussi l'épanouissement par le biais de la conformité thermique (5,6). L'explosion démographique en parfaite harmonie avec l'industrialisation ont contribué à la croissance exponentielle de la demande énergétique. La consommation de combustibles fossiles a engendré de sérieux impacts sur l'environnement et le climat ; les conséquences sont les dérèglements climatiques, la pollution des écosystèmes, la hausse de la température terrestre, l'augmentation des gaz à effet de serre ainsi que les problèmes de santé publiques [7].

Face aux problèmes environnementaux, à un probable épuisement des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel), les pays et les organisations internationales ont pris leurs responsabilités pour orienter la consommation énergétique future vers les énergies renouvelables. Ces prises de consciences se sont manifestées pendant des sommets comme la COP21, tenu en décembre 2015 qui avait pour objectif la réduction du réchauffement climatique bien en dessous de 2 °C et la baisse des émissions des Gaz à Effet de Serre (GES) (8,9).

Le soleil, le vent, les sources géothermales, l'eau des fleuves et des océans, les bioénergies et les déchets sont les principales sources d'énergie renouvelable [10]. Les bioénergies proviennent de diverses matières premières notamment les résidus forestiers, agricoles et d'élevage, les cultures énergétiques, les plantations forestières à courte rotation, la composante organique des déchets solides municipaux et d'autres flux de déchets organiques [11,12]. Grâce à divers procédés technologiques, la biomasse lignocellulosique peut être convertie directement en électricité ou en chaleur, ou pour créer des combustibles gazeux et liquides [13]. A ce jour, les biocarburants sont nombreux et variés. Le bioéthanol, le bio-méthanol, le biogaz, le biodiésel, le biochar, le bio-huile et le bio-hydrogène sont des biocarburants déjà disponibles [14]. L'éthanol est le biocarburant les plus produit au monde et la production ne date pas d'aujourd'hui. L'éthanol présente de meilleures caractéristiques à savoir indice d'octane élevé (108), faible émission de CO2 ou émission neutre dans les moteurs par rapport à l'essence [15]. L'éthanol se mélange bien avec l'essence et peut être utiliser dans ces moteurs avec quelques modifications mineurs [16].

Au début, le sucre et l'amidon constituent les substrats préférentiels pour la fabrication d'éthanol, et cela constitue l'éthanol de première génération [17]. Ces glucides nobles entrent dans la consommation humaine et animale et cela entrainait de pénuries de ces matières premières. Pour éviter les conflits d'insécurité alimentaire qui pourraient subvenir avec l'utilisation des glucides nobles, la production a dû opter pour l'utilisation des glucides non compétitives et non valorisables en alimentation humaine. De ce fait, la biomasse lignocellulosique s'imposait comme le matériel de choix et possédant d'énormes potentialité. Le développement des bioénergies nécessite la disponibilité de matière première au niveau local ou national. La biomasse lignocellulosique (BLC) reste très disponible et en plus elle est moins chère et très peu valoriser et non concurrentielle.

Les fruits tropicaux tels que ma mangue, la papaye, l'avocat et d'autres peuvent fournir de sucres ou d'amidons non comestible pour l'élaboration d'éthanol ; ces fruits, dans certaines régions du monde sont cultivés sur de grande superficie et peuvent produire d'énormes quantités de résidus agroindustriels. Il faut noter que la consommation humaine et animale n'arrive pas à absorber la production totale ou la quantité de résidus générés. Sur le circuit de production à la consommation, une grande partie des fruits sont mal conservés et mal entretenus et devienne des déchets ; le reste

qui arrive à la consommation génère des résidus qui sont les pulpes et les noyaux. Les noyaux des fruits tropicaux sont riches en amidon qui constitue entre autres une source non comestible d'amidon, qui peuvent être utilisés pour la production de bioéthanol. Par des techniques d'extraction, l'amidon peut être recueilli des noyaux des fruits tels que la mange et l'avocat. Le noyau d'avocat est riche de 29,6% d'amidon [18], par contre le noyau de mangue est riche de 58% d'amidon [19].
Un rapport de la GIZ publié récemment fait l'état de la présence de grande quantité de pailles agricoles avec une valorisation quasiment inexistante ici en Côte d'Ivoire. Dans ce rapport on note la présence 4,36 millions de tonnes de cabosses sèches ou 15 millions de tonnes de cabosses humides ; 2 118 610 de tonnes de pailles de riz et 400 000 de tonnes de tiges et feuilles de maïs ; des pertes post-récoltes de mangues de 70000 tonnes et d'autres encore [1]. Cette étude est menée pour valoriser les résidus agricoles et agroindustrielles en bioéthanol ; elle a pour objectif la caractérisation de ces biomasses, le prétraitement, l'hydrolyse et la fermentation pour l'obtention du bioéthanol.

Matériel et méthodes :

Les pailles de riz, les cabosses de cacao, l'amandes des noyaux d'avocat et de mangues constituent les différentes biomasses choisies dans ce travail. Ces biomasses ont été découpées en de petites tranches d'environ 1 à 2 cm de longueur. Ils ont été ensuite séchés dans un séchoir solaire pendant une semaine. La température dans le séchoir solaire variait entre 40° à 60°C selon l'ensoleillement. Ils ont été broyés dans un moulin électrique pour obtenir de poudre de 400 µm de taille.
La caractérisation des différentes biomasses a été réalisé pour leur composition pariétal. L'humidité (ASTM, 2005: D 2216); la matière sèche (AFNOR NF EN 14346, 2007); taux de cendre (ASTM, 2005: D 2866), la matière sèche volatile ; la matière grasse (extraction au soxhlet) , le carbone organique total, les protéines (micro-Kjeldahl),les fibres totaux ; la teneur en cellulose, hémicellulose, en lignine ont été déterminé sur chaque biomasse lignocellulosique [2,20].
L'extraction de l'amidon a été réalisée selon la méthode de Ferraz et al, (2019) à l'aide du d'une solution de métabisulfite de sodium à 0,2% (2g $Na_2S_2O_5$/1000 mL) sur les noyaux de mangues et d'avocats [4]. Un prétraitement hydrothermal est en cours sur la paille de riz et de la cabosse de cacao [21].

			
Paille de riz	Cabosse de cacao	Mangues	Avocats

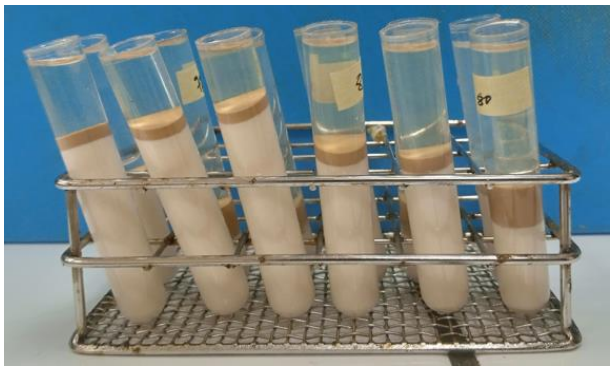
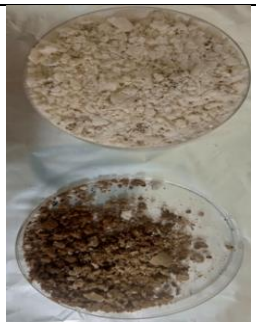
Résultats :

-Composition pariétale des différentes biomasses

Paramètres	Cabosse de cacao	Pailles de riz	N. de Mangues	N. d'Avocats
Humidité (%)	10,75	7,44	6,52	9,33
Matière sèche (%)	89,25	92,56	93,47	90,67
Taux de cendre (%)	10,76	19,70	2,83	3,69
MSV (%)	89,24	80,30	97,17	96,31
Matière grasse (%)	1,68	4,76	6,19	6,80
Fibres totaux (%)	46,7	51,1	nd	nd
COT (%)	51,73	46,55	56,33	55,83
Protéines (%)	1,02	0,15	1,53	1,18

- Extraction d'amidon

Quelques étapes de la méthodologie d'extraction de l'amidon des noyaux de mangues et d'avocats

<table>
<tr><td>  </td><td>  </td><td colspan="2">  </td></tr>
<tr><td>Agitation (50°C/5rpm)</td><td>Décantation</td><td colspan="2">Centrifugation (4000trs/min ; 20°C ; 15 min)</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td>Séchage (40°C ; 24h)</td><td>Séparation (brun/blanc)</td><td>Amidon d'avocat</td><td>Amidon de mangue</td></tr>
</table>

Références bibliographiques :

1. GIZ. Partnership Ready Côte d'Ivoire: Gestion et recyclage des déchets organiques [Internet]. 2020 Aug [cited 2022 Mar 7]. Available from: https://www.giz.de/en/downloads/GBN_Sector%20Brief_CIV_Bioabfall_FR_Web.pdf
2. Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2010;(June).
3. Soltanian S, Aghbashlo M, Almasi F, Hosseinzadeh-Bandbafha H, Nizami AS, Ok YS, et al. A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels. Vol. 212, Energy Conversion and Management. Elsevier Ltd; 2020.
4. Ferraz CA, Fontes RLS, Fontes-Sant'Ana GC, Calado V, López EO, Rocha-Leão MHM. Extraction, Modification, and Chemical, Thermal and Morphological Characterization of Starch From the Agro-Industrial Residue of Mango (Mangifera indica L) var. Ubá. Starch/Staerke. 2019;71(1–2).
5. Kheybari S, Rezaie FM, Naji SA, Najafi F. Evaluation of energy production technologies from biomass using analytical hierarchy process: The case of Iran. J Clean Prod. 2019 Sep 20;232:257–65.
6. Ghaderi H, Pishvaee MS, Moini A. Biomass supply chain network design: An optimization-oriented review and analysis. Vol. 94, Industrial Crops and Products. 2016.
7. Abdeshahian P, Lim JS, Ho WS, Hashim H, Lee CT. Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. Vol. 60, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016.
8. Leggett JA. The United Nations Framework Convention on Climate Change, the Kyoto Protocol, and the Paris Agreement: A Summary [Internet]. 2020. Available from: www.crs.gov.
9. Rogelj J, den Elzen M, Höhne N, Fransen T, Fekete H, Winkler H, et al. Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °c. Vol. 534, Nature. Nature Publishing Group; 2016. p. 631–9.
10. Østergaard PA, Duic N, Noorollahi Y, Mikulcic H, Kalogirou S. Sustainable development using renewable energy technology. Vol. 146, Renewable Energy. Elsevier Ltd; 2020. p. 2430–7.
11. Zhang K, Johnson L, Vara Prasad P v., Pei Z, Wang D. Big bluestem as a bioenergy crop: A review. Vol. 52, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015.
12. Adeleke AA, Ikubanni PP, Orhadahwe TA, Christopher CT, Akano JM, Agboola OO, et al. Sustainability of multifaceted usage of biomass: A review. Vol. 7, Heliyon. 2021.
13. Zinla D, Gbaha P, Koffi PME, Koua BK. Characterization of rice, coffee and cocoa crops residues as fuel of thermal power plant in Côte d'Ivoire. Fuel. 2021;283.
14. Unpaprom Y, Ramaraj R, Whangchai K. A newly isolated green alga, Scenedesmus acuminatus, from Thailand with efficient hydrogen production. Chiang Mai Journal of Science. 2017;44(4).
15. Celik MB. Experimental determination of suitable ethanol-gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. Appl Therm Eng. 2008;28(5–6).
16. Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. Energy Convers Manag. 2011;52(2):858–75.
17. Niphadkar S, Bagade P, Ahmed S. Bioethanol production: insight into past, present and future perspectives. Vol. 9, Biofuels. Taylor and Francis Ltd.; 2018. p. 229–38.
18. KAHN V. Characterization of Starch Isolated from Avocado Seeds. J Food Sci. 1987;52(6).
19. Nawab A, Alam F, Haq MA, Hasnain A. Biodegradable film from mango kernel starch: Effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties. Starch/Staerke. 2016;68(9–10).
20. Van Soest PJ, Wine RH. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. J AOAC Int. 1967;50(1).
21. Pratto B, dos Santos-Rocha MSR, Longati AA, de Sousa Júnior R, Cruz AJG. Experimental optimization and techno-economic analysis of bioethanol production by simultaneous saccharification and fermentation process using sugarcane straw. Bioresour Technol. 2020 Feb;297.

Synthèse d'analogues thiodisaccharides du motif des héparanes sulfates inhibiteurs de l'héparanase

Coulibaly Bamoro[1,2,3], Fanté Bamba[2], Ouattara Karamoko[1], Aurélie Vallin[3], Vincent Chagnault[3] , José Kovensky[3]

1Unité de Formation et de Recherche Agriculture Ressources Halieutiques et Agro-industrie (UFR-ARHAI), Université de San Pedro (USP), 01 BP 1800 San Pedro, Côte d'Ivoire
2Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière (LCRM), Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB), 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire
3Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), UMR 7378 CNRS, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, F-80039 Amiens Cedex, France
fante_bamba1@yahoo.fr

Groupe thématique : Réseau des substances biologiquement actives Ouest-Africain (ReSBOA : GT 2)

Résumé : Les héparanes sulfate sont une famille de composés naturels ou synthétiques constitués de motifs disaccharides. Ils présentent de nombreuses propriétés biologiques**.** Toutefois, les dérivés des héparanes sulfates isolés des tissus naturels présentent des inconvénients contrairement aux dérivés purs, issus de la synthèse organique qui permettent une meilleure prise en charge de certaines pathologies et contribuent énormément à la compréhension des relations structure-activités. Le présent travail vise à synthétiser deux thiodisaccharides, analogues du motif disaccharide des héparanes sulfates et à évaluer leurs activités biologiques contre l'héparanase. Pour ce faire, nous avons d'abord synthétisé un thiodisaccharide protégé par des groupements esters en couplant des dérivés galactoside et glucuronique. Ensuite, la déprotection des groupements esters du thiodisaccharide protégé a conduit au thiodisaccharide non sulfaté. Enfin, deux méthodes de sulfatation ont conduit au thiodisaccharide sulfaté. Les thiodisaccharides sulfaté et non sulfaté ont fait l'objet de tests biologiques contre l'héparanase. Ces tests ont montré que les thiodisaccharides sulfaté et non sulfaté présentent des activités inhibitrices de l'héparanase avec des concentrations inhibitrices médianes (CI_{50}) respectives de 15,4 µM et 77,5 µM. En perspective, nous projetons de synthétiser deux glycoclusters par couplage de chaque thiodisaccharide avec une charpente maltotrioside et évaluer leurs activités biologiques sur l'héparanase.
Mots clés : synthèse, héparanes sulfates, thiodisaccharide, héparanase

Synthesis of thiodisaccharide analogues of motif heparans sulfates inhibitors heparanase

Abstract: Heparans sulfates are a family of naturel or synthetic compounds consisting of disaccharide units. They have many biological properties**.**. However, heparans sulfates derivatives isolated from naturel tissues have drawbacks unlike pure derivatives, derived from organic synthesis, which allow a better management of certain pathologies and contribute enormously to the understanding of structure-activity relationships. The present work aims to synthesize two thiodisaccharides, analogues of the disaccharide unit of heparans sulfates, and to evaluate their biological activities against heparanase. To do this, we first developed an ester-protected thiodisaccharide by coupling galactoside and glucuronic derivatives. Then, deprotection of these ester groups led to the non-sulfated thiodisaccharide. Finally, two sulfatation methods led to the sulfated thiodisaccharide. Both sulfated and un-sulfated thiodisaccharides were bioassayed against heparanase. The test results showed that sulfated and un-sulfated thiodisaccharides exhibit heparanase inhibitory activities with median inhibitory concentrations (CI50) of 15.4 µM and 77.5 µM respectively. In perspective, we plan to synthesize two glycoclusters by coupling each thiodisaccharide with a maltotrioside scaffold. The biological activity of these glycoclusters on heparanase will also be checked.
Key words: synthesis, heparans sulfates, thiodisaccharide, heparanase

1. Introduction

Depuis des années, l'industrie pharmaceutique s'intéresse de plus en plus à de nouvelles molécules pour un meilleur traitement des problèmes de santé publique. Dans cette recherche de nouvelles molécules, les dérivés des héparanes sulfates jouent un rôle important dans la chimiothérapie avec d'excellentes activités. En occurrence, des activités anticancéreuses, anti-inflammatoires, anticoagulantes, antivirales, anti-tumorales etc. Ils sont également impliqués dans la régulation de nombreux processus biologiques, notamment l'inflammation, la reconnaissance cellulaire, l'angiogenèse, l'infection virale et la coagulation qui en représentent quelques exemples[1,2]. Les héparanes sulfates sont une classe de composés naturels ou synthétiques constitués d'unités répétitives disaccharidiques. Chaque unité disaccharidique est composée d'un acide uronique (acide D-glucuronique ou acide L-iduronique)

associé à une glucosamine par une liaison *O*-glycosidique β-(1-4). Ce disaccharide peut subir diverses modifications fonctionnelles (épimérisations, *N*-sulfatations ou *O*-sulfatations) (**Figure 1**).

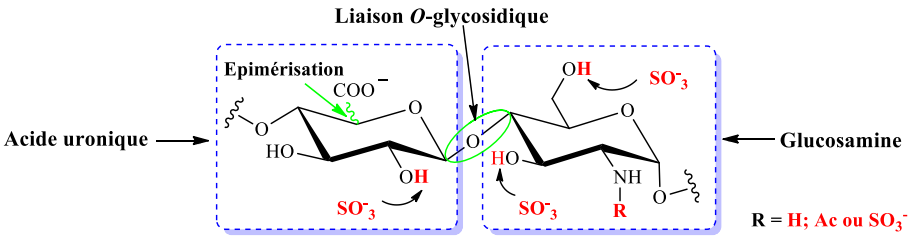


Figure 1 : Structures du motif disaccharide des héparanes sulfates et les modifications possibles

Contrairement aux héparanes sulfates isolés des tissus naturels, les dérivés purs, issus de la synthèse organique, permettent une meilleure prise en charge de certaines pathologies et contribuent énormément à la compréhension des relations structure-activités. Toutefois, les dérivés des héparanes sulfates isolés des tissus naturels présentent des inconvénients tels que les difficultés d'extraction et de purification. De plus, la forte propriété anticoagulante et la dégradation de la liaison *O*-glycosidique par les protéines enzymatiques des unités disaccharides des dérivés purs limitent leur utilisation.
Le présent travail vise d'une part à synthétiser deux thiodisaccharides, analogues du motif disaccharide des héparanes sulfates et d'autre part à évaluer leurs activités biologiques sur l'héparanase.
Il s'agit de remplacer la glucosamine par le glucose et la liaison *O*-glycosidique par une liaison *S*-glycosidique suivie de la sulfatation sélective de la position C-6 (**Figure 2**).

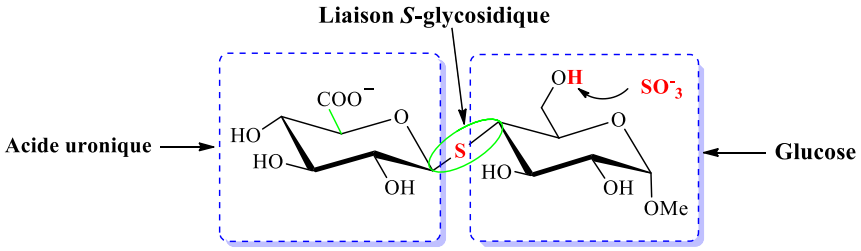


Figure 2 : Structures des thiodisaccharides de synthèse

Les résultats de ce travail contribueront à la mise au point de nouvelles molécules bioactives.

2. Matériels et méthodes

2.1. Généralités

Les produits ont été caractérisés par les méthodes d'analyses spectroscopiques. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) et du carbone (RMN ^{13}C) ont été enregistrés à température ambiante sur deux appareils de spectrométries BRUCKER DRX (400 MHz et 600 MHz). Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés sur un appareil simple quadrupôle (Micromass-Waters ZQ), équipé d'une source d'ionisation électrospray, d'une gamme de masse de 0 à 400 Da.
Les spectres de masse haute résolution (SMHR) sont réalisés sur un spectromètre de masse hybride quadrupôle à temps de vol (Micromass-Waters Q-TOF Ultima global), équipé d'une source d'ionisation électropray et d'une source MALDI.
Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un banc de KOFLER.
La purification des produits est effectuée par chromatographie flash sur gel de silice (Silica gel 60).
Les chromatographies analytiques sur couche mince (CCM) ont été réalisées pour le suivi des réactions. Elles ont été effectuées sur gel de silice sur support aluminium (plaques commerciales Merck DC-Autofolien Kiesegel 60 F254, épaisseur de silice 0,2 mm en phase normale).
Les activités biologiques des deux thiodisaccharides ont été évaluées sur l'héparanase. La méthode utilisée est le transfert d'énergie par résonance par fluorescence en temps résolu (TR-FRET) *in vitro* sur

l'héparane sulfate[3]. Les activités des composés ont été comparées à celle de la suramine, une molécule connue comme inhibiteur de l'héparanase.
Toutes les analyses spectroscopiques et les tests biologiques sont réalisés au Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroresources (LG2A) de l'Université de Picardie Jules Vernes, Amiens (France).

2.2. Méthode de synthèse du thiodisaccharide de base 3

La préparation du thiodisaccharide de base **3** a nécessité la synthèse préalable des dérivés glucuronique **1** et galactoside **2**.

Le dérivé glucuronique **1** obtenu (1,1 eq; 4,2 g; 11,896 mmol) et le dithiothréitol (1,6 eq; 2,7 g; 17,304 mmol) sont dilués dans du DMF anhydre (60 mL) dans un ballon sous argon. Le mélange est agité à -40°C pendant 5 min puis de la triéthylamine (4,9 eq; 7,3 mL; 52,561 mmol) y est ajoutée. Apres 5 min d'agitation supplémentaire, le dérivé galactoside **2** obtenu (6,9 g; 10,815 mmol) est dissout dans du DMF anhydre (60 mL) et ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à -40°C pendant 48h (consommation total du réactif limitant). Le milieu est ramené à température ambiante et concentré sous évaporateur rotatif puis co-évaporé plusieurs fois au toluène. L'huile résultante est diluée avec du dichlorométhane (100 mL). La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse de HCl (5%), une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec de l'eau. Elle est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée au rotavapor puis séchée sous vide poussé. Le résidu huileux obtenu est dissout dans le méthanol (100 mL) et agité à la température ambiante (cristallisation sélective). Le précipité formé est filtré et séché sous pompe à palette pour conduire au thiodisaccharide de base **3**.

2.3. Méthode de synthèse du thiodisaccharide non sulfaté 4

Le thiodisaccharide de base **3** (200 mg; 0,024 mmol) en suspension dans un mélange MeOH/H_2O (12 mL; ratio 10/2) est traité à 0°C avec une solution aqueuse de NaOH 3M (46.7 eq; 3.2 mL; 9,55 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 10 min puis maintenu à température ambiante pendant 6 heures. La réaction est stoppée par l'ajout progressif d'une solution aqueuse de HCl 1N jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 8 (suivi par un papier pH). Le milieu réactionnel est concentré au rotavapor et le brut est dessalé sur colonne d'exclusion stérique Sephadex LH-20 (5 fois) dans l'eau extra pure pour conduire au thiodisaccharide **4** après lyophilisation.

2.4. Méthode de synthèse du thiodisaccharide sulfaté 5

Méthode 1: Dans un bicol préalablement mis à l'étuve, sont introduits le thiodisaccharide **4** (90 mg; 0,22 mmol)) et le complexe SO_3.Pyr (3 éq; 0,1 g; 0,66 mmol). Le contenu du ballon est séché sous vide poussé pendant 2 heures. Cette opération est capitale pour la réaction. Le ballon est ensuite placé sous argon puis le DMF anhydre (5 mL) est ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La réaction est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace, puis du méthanol (2,5 mL) est ajouté afin de détruire l'excès de l'agent de sulfatation. Le mélange est ensuite agité pendant 30 min puis concentré. Le résidu est dissous dans l'eau ultra pure, puis de la résine Amberlite de type IR 120 H^+ y est ajoutée et le mélange est agité à l'aide du bras rotatif d'un évaporateur (pas de vide, pas de bain) pendant 15 minutes jusqu'à ce que le pH soit environ égal à 3 ou 4. Cette agitation permet d'éviter la dégradation de la matrice de la résine. Après filtration de la résine, cette dernière est lavée à l'eau ultra pure et quelques gouttes d'une solution de NaOH (3M) sont introduites dans le milieu jusqu'à ce que le pH soit d'environ 8-9. Le milieu est concentré à l'évaporateur rotatif. Le brut réactionnel est ensuite dessalé par chromatographie d'exclusion stérique sur gel de Sephadex LH-20 (colonne 40 x 2 cm^2) en utilisant l'eau ultra pure pour l'élution. Une seconde purification par chromatographie liquide haute performance (HPLC LC-MS) a conduire au thiodisaccharide **5** après lyophilisation.

Méthode 2 :
Etape 1 : A une solution du thiodisaccharide disponible au laboratoire **6**, (5,15 g ; 5,353 mmol) dans un mélange DCM/MeOH (48 mL ratio 1/1) sous argon, est ajouté du chlorure d'acétyle (2éq ; 0,76 mL ; 0,71 mmol). Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 15 heures. Le milieu réactionnel est ensuite dilué avec du DCM (50 mL) et lavé respectivement avec une solution de $NaHCO_3$, une solution saturé de NaCl et de l'eau. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium

anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite puis séchée sous vide poussé. Le thiodisaccharide **7** est obtenu après cristallisation sélective dans le méthanol.

Etape 2 : Dans un bicol préalablement mis à l'étuve, sont introduits le thiodisaccharide **7** (200 mg, 0,22 mmol) et le complexe SO_3.Pyr (1,5 éq, 103,7 mg, 0,326 mmol). Le contenu du ballon est séché sous vide poussé pendant 4 heures. Ensuite, du DMF anhydre (4 mL) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante (25°C) sous argon. Après 15 heures d'agitation, le milieu réactionnel est dilué avec de l'acétate d'éthyle (100 mL) et lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$ puis une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant un éluant de type (DCM/MeOH, 90/10, v/v) pour conduire au thiodisaccharide **8.**

Etape 3 : Au thiodisaccharide **8** (80 mg; 0,079 mmol) en suspension dans un mélange MeOH/H_2O (6 mL; ratio 5/1) à 0°C, est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse de NaOH 3M (2 mL; 6 mmol). Le mélange est agité à 0°C pendant 10 min puis maintenu à température ambiante pendant 15 heures. La réaction est stoppée par l'ajout progressif d'une solution aqueuse de HCl 1N jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 8 (suivi par un papier pH). Le milieu réactionnel est concentré et le résidu obtenu est dessalé sur colonne d'exclusion stérique Sephadex LH-20 dans l'eau extra pure pour donner accès au thiodisaccharide sulfaté **5** après lyophilisation.

3. Résultats et discussion

Ce travail de recherche a permis de synthétiser deux thiodisaccharides présentant des activités sur l'héparanase. Il s'agit des thiodisaccharides sulfaté et non sulfaté.

3.1. Thiodisaccharide de base 3

La synthèse du thiodisaccharide de base **3** a nécessité l'obtention préalable des dérivés glucuronique **1** et galactopyranoside **2**.

Le dérivé glucuronique **1** est issu de l'ouverture de la 6,3-*D*-glucuronolactone suivie de l'acétylation des positions **C-1, C-2, C-3** et **C-4**. L'*O*-dé-acétylation sélective de l'acétate anomérique du composé **9** suivie d'une bromation de Koenigs-Knorr conduit au composé **10**. A partir de ce dernier, deux voies d'obtention du dérivé glucuronique **1** ont été exploitées.

La première voie passe par le composé **11** obtenu par thioacétylation de la position anomérique du composé **10.** La thio-désacéthylation conduit au dérivé glucuronique **1** avec un rendement global de 61% sur deux étapes.

La seconde voie est le passage par le composé **12** activé en position anomérique par le sel de thiouronium**.** Une coupure du sel de bromure de méthaneiminium donne accès au dérivé glucuronique **1** avec un rendement global de 64% sur deux étapes (**Schéma 1**).

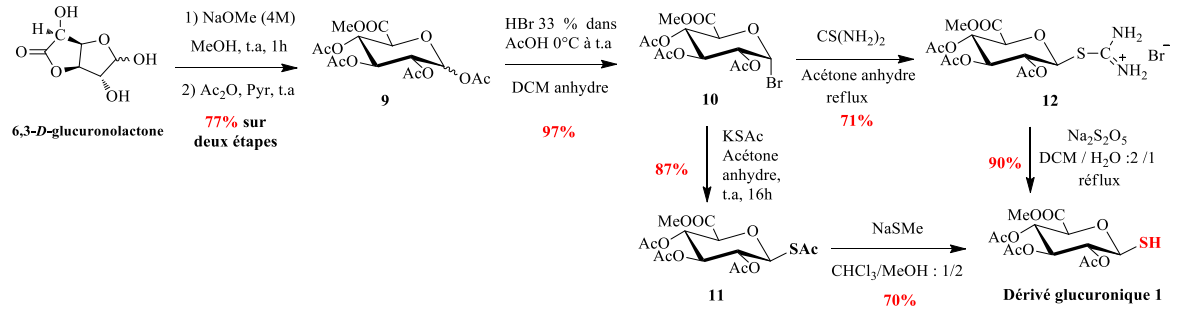


Schéma 1: synthèse du dérivé glucuronique **1**

Quant au dérivé galactoside **2,** sa synthèse débute par la protection sélective des positions **C-2**, **C-3** et **C-6** du méthyl α-*D*-galactopyranoside par des groupements benzoyles suivie de l'activation de sa position **C-4** par un groupement triflate. La protection des positions **C-2**, **C-3** et **C-6** conduisant au composé *tri*-benzoylé constitue la difficulté de cette synthèse. Partant de ce constat, nous avons effectué une courte étude méthodologique.

***Tableau 1** : Etude méthodologique de synthèse du composé tri-benzoylé*

Essais	BzCl	Conversion	Rdt composé **7**	Observations
1	4,7eq	100%	0%	*Per*-benzoylation
2	3,4eq	100%	70%	Présence du *per*-benzoylé
3	3eq	100%	30%	Présence du *per*-benzoylé

En présence de 4,7 éq de chlorure de benzoyle (BzCl), un composé *per*-benzoylé a été obtenu avec un rendement de 100% au profit du composé *tri*-benzoylé attendu.
Nous avons donc émis l'hypothèse selon laquelle le nombre d'équivalents était trop élevé. Avec une quantité réduite de chlorure de benzoyle (3,4 éq), le composé *tri*-benzoylé est cette fois obtenu avec un rendement de 70%.
Afin d'améliorer le rendement, un dernier essai a été réalisé en réduisant encore la quantité de chlorure de benzoyle (3éq) dans le but d'éviter au maximum la formation du produit *per*-benzoylé. Malheureusement, le composé *tri*-benzoylé est obtenu avec un rendement de 30%. A ce stade, nous avons arrêté les essais et nous nous sommes concentrés sur nos objectifs.
Le traitement du composé *tri*-benzoylé avec de l'anhydride triflique dans du dichlorométhane sous argon, en présence de pyridine a conduit au dérivé galactoside **2** avec un rendement quasi quantitatif. Le dérivé galactoside **2** est obtenu en deux étapes avec un rendement global de 69% (**Schéma 2**).

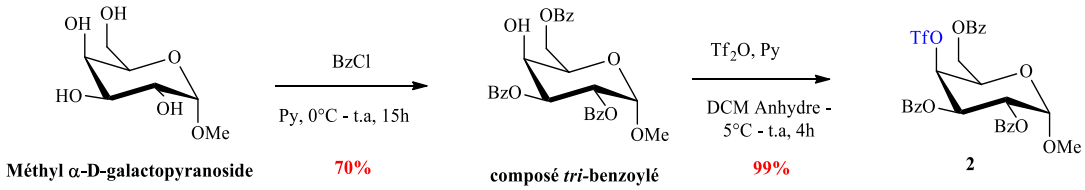


Schéma 2: synthèse du dérivé galactoside **2**[4]

La réaction de thioglycosylation entre les dérivés glucuronique **1** et galactoside **2** a conduit au thiodisaccharide de base **3** avec un rendement de 65% (**Schéma 3**). La réaction a lieu en présence de triéthylamne (Et_3N) et le dithiothréitol (DTT) dans la diméthylformamide (DMF) à -45°C pendant 24 heures. D'abord, les analyses spectroscopiques (RMN ^1H et RMN ^{13}C) montrent la présence de deux composés. En fait, le thiodisaccharide de base **3** a été obtenu sous forme d'un mélange d'anomère α/β au niveau de la liaison thioglycosidique. Après plusieurs tentatives infructueuses de séparation des anomères par chromatographie sur gel de silice, nous avons finalement isolé l'anomère β (thiodisaccharide de base **3**) par cristallisation sélective dans le méthanol.

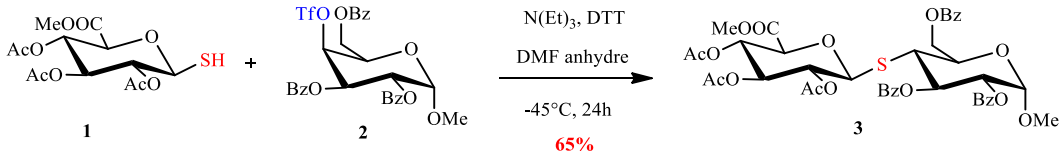


Schéma 3: synthèse du thiodisaccharide de base **3**

3.2. Thiodisaccharide non sulfaté 4

En présence de la soude dans un mélange méthanol-eau, la déprotection des groupements esters du thiodisacharide de base **3**, a permis d'accéder au thiodisaccharide non sulfaté **4** avec un rendement de 63% après plusieurs purifications par chromatographie d'exclusion stérique sur Sephadex LH-20 (**Schéma 4**).

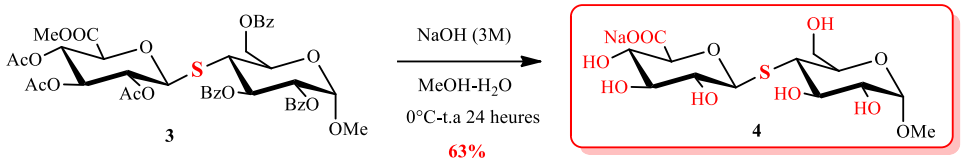


Schéma 4: synthèse du thiodisaccharide non sulfaté **4**

Les analyses spectrométriques (RMN ^{1}H et ^{13}C, HSQC, HMBC) ont été utilisées pour caractériser la structure du thiodisaccharide non sulfaté **4.**
Par ailleurs, la formule brute du thiodisaccharide non sulfaté **4** est confirmée par son spectre de masse haute résolution (*m/z* : calculée pour $C_{13}H_{21}NaO_{11}S$ $[M+Na]^+$: 409,0781; trouvée: 409,0771).

3.3. Thiodisaccharide sulfaté 5

Deux méthodes d'obtention du thiodisaccharide sulfaté **5** ont été exploitées.
Premièrement en utilisant le thiodisaccharide non sulfaté **4**, nous avons réalisé trois essais de sulfatation en faisant varier la température et le nombre d'équivalents d'agent de sulfatation (SO_3.Pyr). Cependant, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés lors de l'utilisation de ces conditions expérimentales.

Tableau 2 : Etude méthodologique de synthèse du thiodisaccharide sulfaté

Essais	SO3.Pyr (éq)	Température	Commentaires
1	1,5	t.a ou 55	Réaction incomplète
2	2	t.a ou 55	Réaction incomplète
3	3	t.a	Réaction complète

Au cours du premier essai, le thiodisaccharide non sulfaté est mis en réaction avec 1,5 équivalents de SO_3.Pyr à température ambiante pendant 24h. L'interprétation de la CCM n'a indiqué aucune trace de produit en cours de formation et le spectre de masse nous a permis d'observer le pic à 409 $[M+H]^+$ correspondant à la masse molaire du substrat de départ . Nous avons ensuite fixé la température à 55°C et la réaction a été poursuivie pendant 24h supplémentaire sans aucun changement observé (**Essai 1**).
Dans le second essai, l'utilisation de 2 équivalents de SO_3.Pyr pendant 24h à la température ambiante (**Essai 2**) a été réalisée. Contrairement à nos attentes, ces conditions n'ont pas permis de faire réagir totalement le thiodisaccharide non sulfaté . La fixation de la température à 55°C n'a également pas permis d'observer une conversion totale.
Un troisième essai a été réalisé en utilisant 3 équivalents de SO_3.Pyr pendant 24h à la température ambiante. Ces conditions ont conduit enfin à la consommation totale du thiodisaccharide non sulfaté (**Essai 3**).
Après les différents traitements du milieu réactionnel, l'analyse du spectre HPLC-MS d'un échantillon du milieu a mis en évidence la présence de plusieurs produits monosulfatés ainsi que des produits disulfatés et polysulfatés (**Figure 3)**.

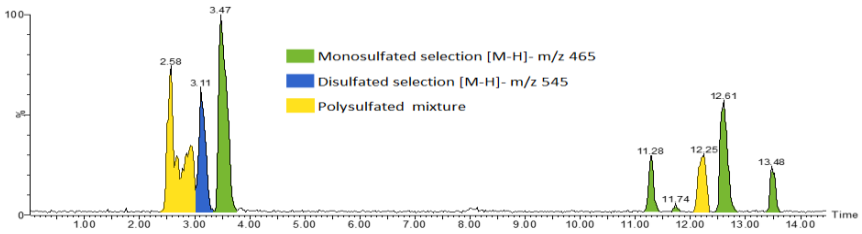


Figure 3 : Spectre HPLC-MS analytique du milieu réactionnel

Plusieurs tentatives de purification par chromatographie d'exclusion stérique sur Sephadex LH-20 extrêmement difficiles ont été tentées sans pour autant réussir à séparer les produits formés. En effet, les produits pourraient avoir les mêmes polarités, ce qui rend la tâche ardue. C'est finalement la

purification par HPLC préparative qui a conduit au thiodisaccharide sulfaté **5** avec un rendement de 5% après lyophilisation.

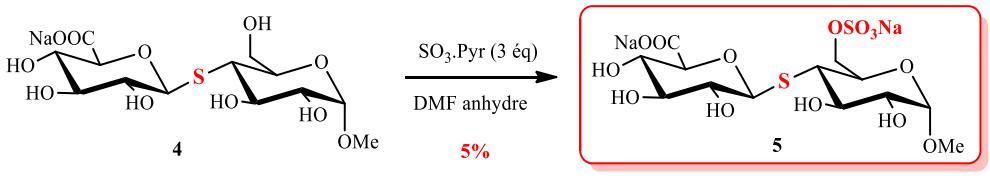


Schéma 5 : Synthèse du thiodisaccharide sulfaté **5**

En vue d'une optimisation du rendement, une seconde méthode d'obtention du thiodisaccharide sulfaté **5** a été exploitée à partir du thiodisaccharide **6** disponible au laboratoire. Ce dernier est protégé de sorte qu'on puisse déprotéger sélectivement la position primaire et la sulfatée sélectivement. Ainsi, la déprotection de la position primaire du thiodisaccharide **6** a conduit au thiodisaccharide **7** avec un rendement de 76% après une cristallisation sélective dans le méthanol. Ensuite, la sulfatation du thiodisaccharide **7** a été réalisée avec 1,5 équivalents de SO_3.Pyr à la température ambiante pendant 15 heures. Après traitement du milieu réactionnel, le brut est purifié par chromatographie sur gel de silice pour conduire au thiodisaccharide **8** avec un rendement de 97%. Enfin, la déprotection des groupements esters du thiodisaccharide **8** a été réalisée dans les mêmes conditions de déprotection du thiodisaccharide de base **3** pour conduire au thiodisaccharide sulfaté **5** avec un rendement de 67%.

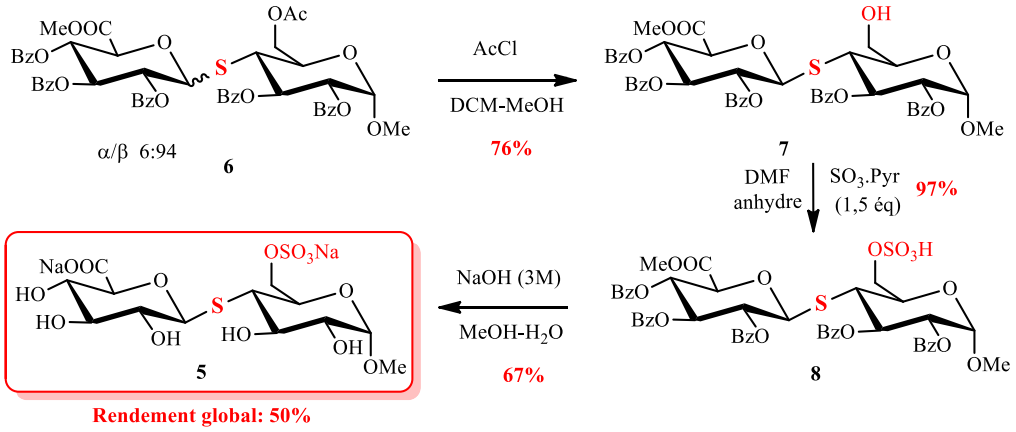


Schéma 6 : Nouvelle méthode d'accès au thiodisaccharide sulfaté **5**

Toutes les structures des différents composés obtenus ont été caractérisées par les analyses spectroscopiques (RMN ^{1}H et ^{13}C, HSQC, HMBC).
Le spectre de masse haute résolution (SMHR) confirme la formule brute du thiodisaccharide sulfaté **5** (m/z = 465,0375 valeur calculée pour $C_{13}H_{21}O_{14}S_2$ $[M+H-2Na]^-$; valeur trouvée: 465,0373).

3.3. Évaluation de l'activité biologique des thiodisaccharides sulfaté et non sulfaté sur l'héparanase.

En guise de rappel, l'héparanase est une endo-β-glucuronidase (enzyme) qui coupe les liaisons *O*-glycosides au niveau des unités glucuroniques dans les héparanes sulfates (**Figure 1**). Comme cette enzyme est impliquée dans de nombreux processus biologiques tels que l'inflammation et la croissance tumorale, son inhibition constitue une cible thérapeutique très importante[5]. De nombreux travaux précédemment réalisés, ont montré que les inhibiteurs de l'héparanase représentent des cibles clés pour le développement de médicaments anticancéreux, anti-inflammatoires, anti-angiogéniques ou hépato-protecteurs[6,7]. C'est dans ce contexte, que des tests d'inhibition de l'héparanase ont été réalisés sur les deux thiodisaccharides, analogues sulfaté et non sulfaté du motif des héparanes sulfates. Dans nos composés, la liaison *S*-glycoside nous a permis de penser qu'ils pourraient agir comme des inhibiteurs de l'héparanase. En effet, la plupart des *S*-glycosides sont résistants aux glycosidases présentes dans les fluides biologiques qui clivent les *O*-glycosides.

La figure ci-dessous rapporte les courbes des concentrations d'inhibition médiane (**CI_{50}**) des composés testés (Figure 4).

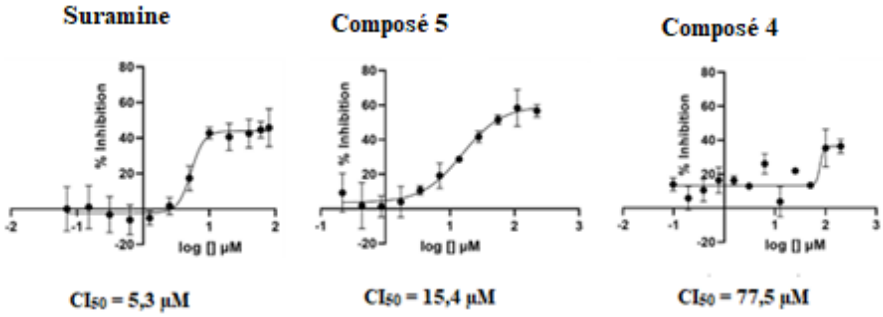


Figure 4 : **Courbe d'inhibition de la suramine et des** thiodisaccharides sulfaté et non sulfaté

L'analyse des courbes d'inhibition montre que les deux thiodisaccharides présentent des activités inhibitrices de l'héparanase. En effet, le thiodisaccharide sulfaté **5** s'est montré très actif sur l'héparanase avec une concentration inhibitrice (**CI_{50}**) de 15,4 µM tandis que le thiodisaccharide non sulfaté **4** a quant à lui présenté une concentration inhibitrice (**CI_{50}**) de 77,5 µM. Même si ces activités sont faibles par rapport à celle de la suramine (molécule de référence), ces résultats restent très intéressants car il s'agit des premiers thiodisaccharides présentant des activités sur l'héparanase. Egalement, ces résultats indiquent que le groupement sulfate entraîne une augmentation de l'activité anti-héparanase.

4- Conclusion

Ce travail de recherche réalisé a conduit à la synthèse de deux thiodisaccharides, analogues sulfaté et non sulfaté du motif des héparanes sulfates. L'évaluation de l'activité biologique des deux thiodisaccharides a également été réalisée sur l'héparanase. L'analyse des résultats a montré que les deux thiodisaccharides présentent des activités inhibitrices de l'héparanase[8].
Pour la suite, nous envisageons :

- de synthétiser deux thiodisaccharides propargylés sulfaté et non sulfaté en induisant un groupement *O*-propargyle en position anomérique des deux thiodisaccharides précédemment synthétiser.
- de synthétiser une charpente maltotrioside de méthyle en introduisant un groupement *O*-méthyle en position anomérique du maltotriose commercial et en fonctionnalisant ses positions primaires par des azotures.
- de synthétiser deux systèmes multivalents de type glycocluster par couplage de chaque thiodisaccharides propargylés avec la charpente maltotrioside de méthyle.

5- Bibliographie

[1] R. V. Iozzo, *Annual review of biochemistry* **1998**, *67*, 609.
[2] J. R. Bishop, M. Schuksz, J. D. Esko, *Nature* **2007**, *446*, 1030.
[3] S. Roy, A. El Hadri, S. Richard, F. Denis, K. Holte, J. Duffner, F. Yu, Z. Galcheva-Gargova, I. Capila, B. Schultes, M. Petitou, G. V. Kaundinya, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 4511.
[4] K. Hamacher, *Carbohydrate Research* **1984**, *128*, 291.
[5] I. Vlodavsky, N. Ilan, A. Naggi, B. Casu, *Current pharmaceutical design* **2007**, *13*, 2057.
[6] S. Karak, G. Nag, B. De, *Revista Brasileira de Farmacognosia* **2017**, *27*, 105.
[7] C. Pisano, I. Vlodavsky, N. Ilan, F. Zunino, *Biochemical pharmacology* **2014**, *89*, 12.
[8] D.-E. K. Teki, B. Coulibaly, A. Bil, A. Vallin, D. Lesur, B. Fanté, V. Chagnault, J. Kovensky, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2022**, *20*, 3528.

Elimination du méthyle orange par adsorption en lit fixe sur charbon actif issu des coques de café

SORO Donafologo Baba[1*], N'GUETTIA Kossonou Roland[1], YAYA Coulibaly[2], DIARRA Moussa[3], ABOUA Kouassi Narcisse[1], MEITE Ladji[1], TRAORE Karim Sory[1], KONE Mamadou[1]

[1]*Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement, Université NANGUI ABROGOUA, 02 BP 801 ABIDJAN 02, Côte d'Ivoire*
[2]*UFR-Agriculture, Ressources Halieutiques et Agro-industrie, Université de SAN-PEDRO, 01 BP 1800 SAN-PEDRO 01, Côte d'Ivoire*
[3]*Laboratoire des Sciences et technologie de l'Environnement, UFR Environnement, Université Jean-Lorougnon-Guédé, BP 150 DALOA, Côte d'Ivoire*
*****Auteur correspondant: E-mail: baba_soro@yahoo.fr

Résumé : L'utilisation importante des colorants synthétiques dans la teinturerie a pour conséquence la contamination des ressources en eau [1, 2, 3, 4]. L'objectif de ce travail est d'expérimenter l'efficacité d'un charbon actif issu des coques de café dans l'élimination du méthyle orange. Le charbon actif est obtenu après une activation chimique des coques avec du (KOH) à 1 N suivie d'une pyrolyse à 500°C. Le dispositif expérimental est une colonne en verre de longueur 71 cm et de diamètre intérieur 1,7 cm surmontée d'une ampoule à décanter contenant la solution à traiter. Les échantillons issus des tests d'adsorption ont été analysés au spectrophotomètre UV-visible de marque AQUALYTIC 800. Des modèles mathématiques ont permis de modéliser les courbes de percée. Le temps de percée et la capacité d'adsorption augmentent avec la hauteur du lit (5, 10 et 40 min respectivement pour 10, 15 et 20 cm) et diminuent avec le débit (60, 45 et 15 min respectivement pour 3, 5 et 7 mL/min). La modélisation des courbes de percée a montré que les modèles appliqués sont aptes à décrire l'ensemble du comportement dynamique de la colonne. Il serait intéressant d'étudier l'efficacité de ce système pour un mélange de colorants.

Mots clés : Méthyle orange ; adsorption ; colonne

Elimination of orange methyl by adsorption in a fixed bed on activated carbon from coffee husks

Abstract : The significant use of synthetic dyes in the dyeing industry results in the contamination of water resources [1, 2, 3, 4]. The objective of this work is to test the effectiveness of an activated carbon from coffee husks in the elimination of methyl orange. Activated carbon is obtained after chemical activation of the shells with (KOH) at 1 N followed by pyrolysis at 500°C. The experimental device is a glass column with a length of 71 cm and an internal diameter of 1.7 cm surmounted by a separatory funnel containing the solution to be treated. The samples from the adsorption tests were analyzed using an AQUALYTIC 800 brand UV-visible spectrophotometer. Mathematical models were used to model the breakthrough curves. Breakthrough time and adsorption capacity increase with bed height (5, 10 and 40 min respectively for 10, 15 and 20 cm) and decrease with flow rate (60, 45 and 15 min respectively for 3, 5 and 7 mL/min). The modeling of the breakthrough curves showed that the applied models are able to describe the entire dynamic behavior of the column. It would be interesting to study the efficiency of this system for a mixture of dyes.

Keywords: Methyl orange ; adsorption ; column

Introduction

Une part importante des effluents issus du secteur industriel provient de l'industrie du textile [5]. D'après la Banque Mondiale, en 2014, l'industrie textile utiliserait environ 93 milliards de mètres cubes d'eau par an, ce qui représente 4% des prélèvements mondiaux d'eau douce. En effet, il faudrait environ 200 litres d'eau pour le traitement d'un kilogramme de tissu et l'industrie textile utiliserait plus de 8000 produits chimiques, dont pas moins de 3600 colorants [6]. Ces nombreux produits chimiques se retrouvent dans les effluents textiles [7]. Ceux-ci ont des compositions chimiques différentes et peuvent réagir, et même former des sous-produits souvent davantage nocifs. Ils sont donc encore souvent riches en couleur et produits chimiques, ainsi que d'une température et d'un pH élevés lorsqu'ils sont rejetés dans les égouts ou les rivières. Comme conséquences, ils peuvent gêner la pénétration de la lumière du soleil et empêcher la photosynthèse, impacter la biodiversité, pouvant même éliminer certaines formes de vie aquatique [8]. Ils sont susceptibles également d'affecter la qualité de l'eau potable et la rendre impropre à la consommation humaine. Si l'eau est utilisée pour la culture, elle peut altérer la qualité du sol et entrainer une contamination des cultures et une perte de productivité [9]. A cela, s'ajoute, une contamination de l'eau liée aux microfibres notamment synthétiques. En effet, une étude réalisée par DENG *et al.* (2020) [10] met en évidence un niveau de microplastiques significativement plus élevé (notamment des fibres de polyester) dans les eaux et les sédiments aux abords d'une zone industrielle textile par rapport à une zone agricole de référence. Face à ces problèmes, il importe de développer des méthodes efficaces pour l'élimination de ce type de polluants organiques du milieu aqueux. L'un des principaux procédés efficaces pour contrôler la pollution de l'eau est l'adsorption [11,7]. Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement utilisée pour l'élimination des colorants du milieu aqueux. L'élaboration de charbon actif à partir des résidus ligno-cellulosiques offre la possibilité de valorisation des déchets agricoles avec pour conséquence la préservation de l'environnement [12,13]. En effet, la gestion de ces déchets reste un des principaux problèmes dans les pays en développement [14]. La contribution de cette étude est donc de donner une valeur ajoutée à un déchet agricole très abondant en Côte d'ivoire, notamment les coques de café. Elles sont des déchets issus du décorticage du café et n'ont jusque là aucune utilité. C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent travail de recherche dont l'objectif est d'étudier l'efficacité d'un charbon actif issu des coques de café dans l'élimination du colorant méthyle orange du milieu aqueux.

2. Matériels et méthodes

2.1. Réactifs et solutions

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité et de pureté supérieures à 95 %. Le méthyle orange et l'hydroxyde de potassium proviennent de la société Scharlau. Le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) proviennent de la société expertise chimique Sarl. L'iodure de potassium (KI) et l'iodine sont fournis par Panreac Quimica Sau.

2.2. Préparation du charbon actif

Les coques de café sont lavées afin de les débarrasser des impuretés puis séchées à l'étuve à 110°C pendant trois jours. Une certaine quantité du matériau séché est imprégnée dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 1 N pendant 24 h suivi d'un séchage à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Après séchage les coques ont été calcinées au four à 500 °C pendant 1 h 30 min. Après la sortie du four et refroidissement, le charbon obtenu est lavé à l'eau distillée sous agitation jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit compris entre 6 et 7 puis séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Le charbon est ensuite tamisé et la fraction dont le diamètre est compris entre 0,5 mm et 1 mm est retenue et conservée dans des sachets alimentaires pour la suite de l'étude.

2.3. Caractérisation du charbon actif

Afin d'apprécier la qualité et la performance du charbon actif préparé, un certain nombre de paramètres ont été déterminés à savoir le rendement, le taux de cendre, l'indice d'iode et la surface spécifique.

2.3.1. Rendement

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

$$\text{Rendement}\ (\%) = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

Avec masse finale : masse de charbon actif et masse initiale : masse du précurseur

2.3.2. Taux de cendre

Le taux de cendre est le critère utilisé pour déterminer le taux en matière minérale contenue dans les matières végétales. Il dépend du traitement subi par la matière. Il est déterminé de la manière suivante :

dans un creuset sec de masse m_o, on place 2 g de charbon actif et on pèse l'ensemble (m_1). Le creuset est ensuite placé dans un four programmé à une température de 600°C pour une durée de deux heures (2 h). Après

refroidissement, l'ensemble est à nouveau pesé pour obtenir la masse m_2. Le taux de cendre est obtenu par la relation ci-dessous :

$$\boldsymbol{TC}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{m_2 - m_0}}{\boldsymbol{m_1 - m_0}} \times \mathbf{100}$$

2.3.3. Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon. Il est déterminé suivant le protocole ci-après : une masse m = 0,2 g de charbon actif est placée dans un bécher de 100 mL auquel sont ajoutés 20 mL de solution d'iode à 0,02 N. L'ensemble est mis sous agitation pendant 5 min. Le mélange est ensuite filtré et 10 mL du filtrat sont prélevés et mis dans un erlenmeyer. A partir de la burette, du thiosulfate de sodium de concentration 0,02 mol. L-1 est versé dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution. Le volume en mL de thiosulfate nécessaire est noté V_{thio}. L'indice d'iode est déterminé à partir de la formule suivante :

Indice d'iode (mg/g) = 25,4× (20 - V_{thio}) / m

2.3.4. Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène (BM). Ainsi, une masse m = 0,8 g de charbon actif et un volume V = 100 mL de solution de bleu de méthylène de concentration Co = 2 $mg.L^{-1}$ sont introduits dans un erlenmeyer. L'ensemble est porté sous agitation et des prélèvements sont effectués par intervalle de temps puis, après centrifugation, les suspensions sont analysées au spectrophotomètre UV-visible. Ces prélèvements permettent de déterminer le temps d'équilibre, et donc la concentration à l'équilibre (Ce) de la solution résiduelle de BM [15]. On calcule alors Qe, la capacité d'adsorption du charbon actif à l'équilibre à l'aide de la relation ci-dessous :

$$\mathbf{Qe}(\mathrm{mg/g}) = \frac{(\mathbf{C_0 - C_e}) \times \mathbf{V}}{\mathbf{m}}$$

La surface spécifique S_L est déterminée en écrivant l'équation de Langmuir sous la forme linéaire suivante :

$$Ce/Qe = Ce/Q_o + 1/K_L Q_o$$

Où Q_o : capacité maximale d'adsorption

K_L : constance de Langmuir liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

Q_o et K_L sont déduits respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe Ce/Qe = f(Ce). La connaissance de Q_o permet de déterminer la surface spécifique à travers l'équation suivante :

$$\mathbf{S_L\ (m^2/g) = N_A \times S \times Q_o}$$

Où N_A : nombre d'Avogadro ($6{,}022\ 10^{23}$)

S : l'aire occupée par une molécule de BM (175 $Å^2$)

2.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une colonne en verre de hauteur 71 cm et de diamètre intérieur 1,7 cm surmontée d'une ampoule à décanter contenant la solution à traiter.

2.5. Méthodes d'analyse

Les échantillons prélevés au cours des expériences ont été analysés au spectrophotomètre UV-visible de marque AQUALYTIC 800.

2.6. Influence de quelques paramètres sur la courbe de percée

L'influence de la hauteur du lit a été mise en évidence en utilisant différentes hauteurs (10 ; 15 et 20 cm). L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en faisant varier la concentration (5, 10, 15 mg/L). Des essais ont été réalisés avec différents débits (3, 5 et 7 mL/min) mettant en évidence l'influence de ce paramètre sur la courbe de percée.

2.7. Modélisation des courbes de percée

Trois modèles mathématiques ont été utilisés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Ces modèles sont représentés par les équations ci-dessous.

Modèle de Bohart et Adams : $\ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) = \frac{k_{BA}.N_o.Z}{U} - k_{BA}.C_o.t_b$

Avec N_0 : capacité maximale d'adsorption (mg. L^{-1}) ; kBA : Constante de Bohart et Adams ($L.min^{-1}.mg^{-1}$).

Modèle de Thomas : $\ln\left(\frac{C_o}{C_t}-1\right)=\frac{k_{Th}.q_o.m}{F}-k_{Th}.C_o.t$

avec k_{Th} : Constante de vitesse du modèle de Thomas ($L.min^{-1}.mg^{-1}$) ; q_0 : Capacité d'adsorption ($mg.g^{-1}$)

Modèle de Yoon et Nelson : $\ln\left(\frac{C}{C_0-C}\right)=k_{YN}.t\ -k_y.\tau$

avec K_{YN} : Constante de Yoon et Nelson (min^{-1}) ; τ : Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min)

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques du charbon actif

Les résultats des tests de caractérisation du charbon actif préparé sont présentés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I: Caractéristiques du charbon actif préparé

Paramètres	Charbon actif
Rendement (%)	28,77
Taux de cendre (%)	6,00
Indice d'iode (mg/g)	424,18
Surface spécifique (m^2/g)	735,55

Ces résultats indiquent que le charbon présente un rendement faible (28,77 %) qui pourrait être attribué à la température d'activation. Il présente également un faible taux en cendre (6 %) indiquant une matrice organique importante. La valeur relativement élevée de l'indice d'iode (424,18 mg/g) montre que le charbon obtenu a une microporosité assez importante. La surface spécifique suffisamment grande (735,55 m^2/g), peut justifier une forte adsorption des molécules organiques sur ce charbon.

3.2. Effet de quelques paramètres sur la courbe de percée

3.2.1. Effet de la hauteur du lit de charbon actif

Les courbes de percée obtenues pour l'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif à différentes hauteurs sont présentées dans la figure 1.

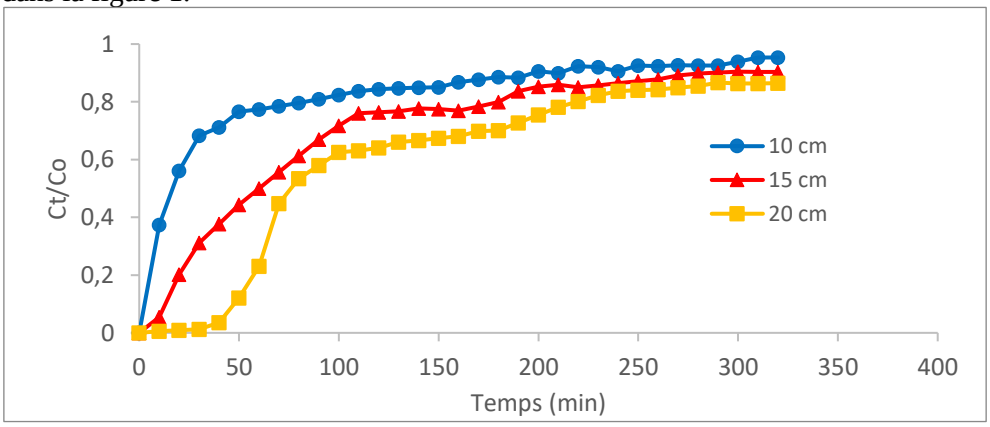


Figure 1 : Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée
Co = 5 mg/L ; Q = 5 mL/min ; t = 25°C

D'après la figure, l'allure des courbes de percée se présente comme suit : La première partie caractérise la rétention où l'efficacité est maximale, donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est nulle. La deuxième partie caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents. Dans cet intervalle, la concentration du

soluté est mesurable mais inférieure à Co. La troisième partie de la courbe caractérise la saturation du lit adsorbant (Ct = Co). On remarque que les temps de percée et de saturation augmentent avec la hauteur du lit. En effet, l'augmentation de la hauteur du lit de 10 à 20 cm fait passer le temps de percée d'une valeur inférieur à 10 min à 40 min et le temps de saturation de 50 min à 240 min. L'augmentation de la hauteur du lit jusqu'à 20 cm, améliore donc le fonctionnement de la colonne. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que l'augmentation de la hauteur de lit correspondant à une augmentation de la quantité de charbon dans la colonne, plus de sites actifs de charbon sont disponibles pour le processus d'adsorption [16].

3.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant

La figure 2 présente les courbes de percée obtenues à partir de la variation de la concentration initiale du colorant (5, 10 et 15 mg/L) à un débit fixe de 5 mL/min et une hauteur de lit constante de 20 cm.

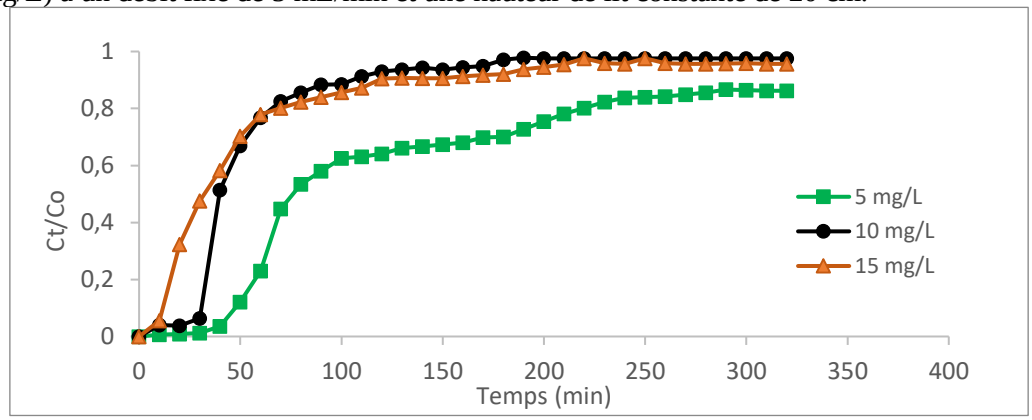


Figure 2 : Effet de la concentration initiale de méthyle orange sur les courbes de percée
h = 20 cm ; Q = 5 mL/min ; t = 25°C

Les courbes de percée présentent la même allure que précédemment. Il ressort qu'une augmentation de la concentration initiale induit une diminution du temps de percée et de saturation du lit. Lorsque la concentration passe de 5 à 15 mg/L, le temps de percée diminue de 40 à 10 min et le temps de saturation passe de 240 à 120 min. L'augmentation de la concentration en colorant entraîne un épuisement rapide du lit diminuant ainsi ses performances. Cela pourrait être dû au fait que davantage de sites d'adsorption sont occupés à mesure que la concentration en méthyle orange augmente [17,18].

3.2.3. Effet du débit d'alimentation

La figure 3 présente les courbes de percée obtenues à différents débits (2, 3, et 4 mL/min) pour une concentration initiale de 5 mg/L et une hauteur de lit de 16 cm.

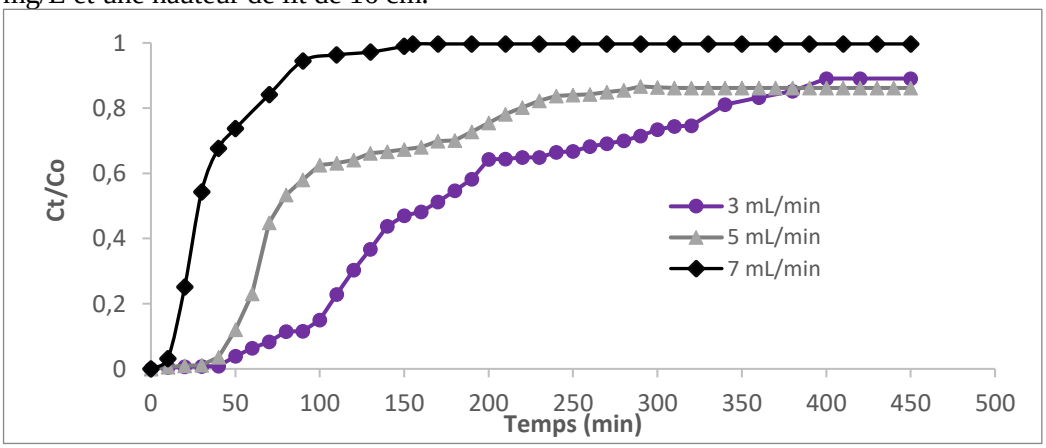


Figure 3 : Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée
Co = 5 mg/L ; h = 20 cm ; t = 25°C

Comme précédemment, l'allure des courbes de percée présente trois parties. On observe qu'une augmentation du débit d'alimentation entraîne une diminution du temps de séjour des molécules du soluté dans la colonne. Les temps de percée et de saturation pour des débits de 3 à 7 mL/min diminue de 60 à 10 min et de 400 à 150 min respectivement. Le temps de séjour entre l'adsorbat et l'adsorbant dans le lit diminue lorsque le débit augmente, ce qui réduit l'utilisation du lit. Ces résultats seraient attribués à un faible temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. En outre,

à des débits plus élevés, le mouvement de la zone d'adsorption le long du lit est plus rapide ce qui réduit le temps d'adsorption du colorant sur le lit de charbon [19].

3.4. Modélisation des courbes de percée

Pour pouvoir évaluer l'efficacité et l'applicabilité des modèles de colonne à grande échelle, des modèles mathématiques ont été proposés. Ces modèles permettent, à partir des études dynamiques réalisées sur le lit fixe de décrire, prédire et estimer les données expérimentales obtenues nécessaire pour concevoir un processus d'adsorption en colonne. Les paramètres calculés selon les modèles mathématiques appliqués dans cette étude, sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau II : Paramètres obtenus à partir du modèle de Bohart et Adams

Modèle de Bohart et Adams					
Q(mL/min)	**C_0(mg/L)**	**Z(cm)**	**K_{BA} (L/min.mg) x 10^{-4}**	**N_0 (mg/mL) x 10^{-4}**	**R^2**
3	5	20	9,180	43,496	0,92
5	5	20	9,540	53,657	0,93
7	5	20	10,020	37,637	0,93
5	10	20	4,540	84,894	0,78
5	15	20	1,667	130,168	0,61
5	5	15	4,740	63,885	0,97
5	5	10	5,220	81,053	0,98

Tableau III : Paramètres obtenus à partir du modèle de Thomas

Modèle de Thomas					
F (mL/min)	**Co (mg/L)**	**Z (cm)**	**K_{Th} (L/min.mg) x 10^{-4}**	**q_0 (mg/g)**	**R^2**
3	5	20	9,500	153,438	0,92
5	5	20	15,280	161,050	0,96
7	5	20	16,060	105,758	0,92
5	10	20	7,580	210,485	0,88
5	15	20	3,187	252,816	0,82
5	5	15	7,440	168,226	0,86
5	5	10	4,180	31,885	0,80

Tableau IV : Paramètres obtenus à partir du modèle de Yoon et Nelson

Modèle de Yoon et Nelson					
Q(mL/min)	**Co (mg/L)**	**Z (cm)**	**K_{YN} (min^{-1}) x 10^{-4}**	**$\bar{C}$ (min)**	**R^2**
3	5	20	47,600	125,559	0,92
5	5	20	76,400	80,525	0,96
7	5	20	78,200	32,130	0,98
5	10	20	77,600	45,094	0,96
5	15	20	78,100	25,220	0,92
5	5	15	37,200	63,051	0,85
5	5	10	20,900	7,971	0,80

On constate au niveau du tableau II que la capacité d'adsorption dynamique (N_0) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant et diminue avec la hauteur du lit. Cela montre que la cinétique globale du système est dominée par le transfert de masse externe. Les résultats sont similaires à ceux rapportés par Chowdhury et Saha (2013a) [20]. Les valeurs du coefficient de détermination obtenues sont comprises entre 0.61 et 0.98. Ces résultats permettent de conclure que ce modèle est bien adapté au système.

D'après les résultats présentés dans le tableau III, la capacité d'adsorption (q_0) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant et diminue avec l'augmentation du débit. Par conséquent, un débit plus élevé et une concentration d'effluent plus faible ont un inconvénient pour l'adsorption du méthyle orange sur le lit de charbon.

Une tendance similaire a été observée par Han *et al.* (2008) [21]. Les valeurs du coefficient de détermination obtenues sont comprises entre 0,80 et 0,96. Ces résultats indiquent le bon ajustement du modèle à la courbe de percée expérimentale.

Les résultats du tableau IV montrent que la constante de Yoon et Nelson (K_{YN}) augmente avec l'augmentation du débit, de la concentration initiale et de la hauteur du lit. Par contre, les valeurs de τ (temps pour une percée de 50 %) augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit et diminuent avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale du colorant. Les valeurs du coefficient de détermination obtenues sont comprises entre 0,800 et 0,980. Au vu de ces résultats, le modèle de Yoon et Nelson convient pour représenter le processus d'adsorption dynamique du méthyle orange sur le charbon actif issu des coques de café. Ces mêmes observations ont été faites au cours d'une étude réalisée sur l'adsorption dynamique d'un colorant cationique [22].

4. Conclusion :

Les résultats expérimentaux de cette étude ont montré que les paramètres opératoires ont une influence sur l'adsorption du méthyle orange sur un lit fixe de charbon actif issu des coques de café. Il ressort que les temps de percée et de saturation diminuent avec l'augmentation du débit d'alimentation et de la concentration initiale du colorant et augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant.

La modélisation des courbes de percée par trois modèles d'adsorption en mode dynamique a permis de montrer que ces modèles peuvent décrire l'adsorption dynamique du méthyle orange.

5. Bibliographie

[1] MacKay G, Otterburn M S, Sweeney A G. Water Res (1980) 14 ; 15–20.
[2] Ali, N, Hameed A, Ahmed S. Hazard Mater (2009) 164 ; 322-328.
[3] Jaggi, N., Giri, M., et Yadav, K. Indian Journal of Pure and apllied physics (2010) 51 ; 833-836.
[4] Guiza, S., et Bagane, M. Revue de génie industriel (2012) 7 ; 3-11.
[5] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira and Ridha Mosrati. revue des sciences de l'eau (2011) 24(3) ; 209-238.
[6] KANT, R.. Natural Science (2012) 04(01) ; 22-26.
[7] Malik A., Khan A., Anwar N., & Naeem M. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia (2020) 34 (1) ; 41-54.
[8] HOLKAR, C. R., JADHAV, A. J., PINJARI, D. V., MAHAMUNI, N. M., & PANDIT, A. B. Journal of Environmental Management (2016) 182 ; 351-366.
[9] **BABU, B.R., PARANDE**, A. K., RAGHU, S., & KUMAR, T. P. (n.d.). Cotton Textile Processing : Waste Generation and Effluent Treatment, 14.
[10**]** DENG, H., WEI, R., LUO, W., HU, L., LI, B., DI, Y., & SHI, H. Environmental Pollution (2020) 258 ; 113-658.
[11] Azami M., Bahram M., Nouri S., & Naseri A. Journal of the Serbian Chemical Society (2012) 77 (2) ; 235-246.
[12] Balogoun C. K., Bawa M. L., Osseni S., & Aina M. International Journal of Biological and Chemical Sciences (2015) 9 (1) ; 563-580.
[13] Bechki M. K., Lounas A., Bechki L., Zerrouk L., & Bensaci H. Journal of Fundamental and Applied Sciences (2018)10 (2) ; 235-249.
[14] Maazou S. D. B., Hima H. I., Alma M. M. M., Adamou Z., & Natatou I. International Journal of Biological and Chemical Sciences (2017)11 (6) ; 3050-3065.
[15] Kra D. O., Kouadio N. A., Atheba G. P., Coulibaly B., Allou N. B., Gbassi K. G., & Trokourey A. International Journal Of Innovation and Scientific Research (2015) 13 ; 542-553.
[16] Sarma P. J., Kumar R., & Pakshirajan K. International Journal of Environmental Research (2015) 9 (2) ; 635-648.
[17] Hadi M., Samarghandi M. R., & McKay G. Water, Air, & Soil Pollution (2011) 218 (1) ; 197-212.
[18] Somasekhara Reddy M. C., & Nirmala V. Arabian Journal of Chemistry (2019) 12 (7) ; 1695-1706.
[19] Ozdemir O., Turan M., Turan A. Z., Faki A., & Engin A. B. Journal of Hazardous Materials (2009) 166 (2-3) ; 647-654.
[20] Chowdhury S., & Saha P. D. Environmental Progress & Sustainable Energy (2013a) 32 (3) ; 633-639.
[21] Han R., Ding D., Xu Y., Zou W., Wang Y., Li Y., & Zou L. Bioresource Technology (2008) 99 (8) ; 2938-2946.
[22] Franco D. S., Tanabe E. H. & Dotto G. L. Chemical Engineering Communications (2017) 204 ; 625-634.

23ème Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM ; 07– 11 Août 2023 à Conakry – GUINEE

Essai de formulation d'un complément alimentaire à base d'extrait sec de gaine de *Sorghum Caudatum*

Ousséni Sawadogo[1], Sidonie Zongo[2], Hermine Zime[2], Remy K. Bationo[1,3], Rasmané Semdé[2], Eloi Palé[1*]
[1]*Laboratoire de Chimie Organique et de Physique Appliquées (L.C.O.P.A.), Université Joseph KI-ZERBO, UFR/SEA, Département de Chimie 03 BP 7021 Ouagadougou 03 Burkina Faso.*
[2]*Laboratoire du développement du médicament, Département des sciences pharmaceutiques Appliquées, UFR/SDS, Université Joseph KI-ZERBO*
[3]*CNRST/IRSAT/ Département Substances Naturelles, 03 BP 7047 Ouagadougou 03 Burkina Faso*
[*]*Auteur correspondant : eloipale@yahoo.fr*
Groupe Thématique : Chimie des Substances Biologiquement Actives (ReSBOA)

Résumé :
L'utilisation des alicaments sous des formules pharmaceutiques tout en préservant leurs propriétés chimiques, biologiques et biochimiques, devient une préoccupation majeure pour certains acteurs. Ce présent travail est une contribution à l'essai de formulation sous forme gélule d'un complément alimentaire à base d'extraits secs riche en anthocyanes des gaines de *Sorghum Caudatum*, source potentielle d'antioxydants. L'analyse quantitative basée sur la détermination des teneurs en anthocyanes totales (TAT), en composés phénoliques (TCP) totaux et en antioxydants (TAO) par la méthode DPPH a présenté les valeurs respectivement de 317,77±10,07 mg équivalents d'Api/g d'extrait sec, 311,99±3,59 mg EAG/g d'extrait sec et 77,17±0,34 mg ET/g d'extraits sec. L'extrait s'est présenté relativement actif (IC_{50} = 308,66±0,008µg/mL) mais reste moins actif que le Trolox utilisé comme référence (IC_{50} = 29,09±0,0006µg/mL). Des essais de formulation des extraits anthocyaniques des gaines de *Sorghum Caudatum* ont été réalisés et l'aptitude à l'écoulement de l'extrait est évaluée en déterminant les indices de compressibilité et de Hausner. Ainsi, la silice colloïdale est utilisée pour améliorer l'aptitude à l'écoulement avant le remplissage des gélules. Une analyse quantitative des gélules après formulation a montré que les teneurs en anthocyanes totales, en composés phénoliques et en antioxydants présentent une différence non significative. Cela suggère que l'utilisation de l'excipient ne présente pas des effets de dégradations majeures des substances actives des extraits.

Mots clés : Sorghum Caudatum, Anthocyanes, Complément alimentaire, Gélules

Abstract:
The use of alicaments in pharmaceutical formulas while preserving their chemical, biological and biochemical properties is becoming a major concern for some actors. The present work is a contribution to the formulation test of a food supplement in capsule form based on dry extracts rich in anthocyanins from the sheaths of Sorghum Caudatum, a potential antioxidant source. The quantitative analysis based on the determination of total anthocyanins (TAT), total phenolic compounds (TCP) and antioxidants (TAO) contents by DPPH method presented the values of 317.77±10.07 mg Api equivalents/g dry extract, 311.99±3.59mg EAG/g dry extract and 77.17±0.34mg ET/g dry extract respectively. The free radical scavenging activity of the extract was found to be relatively active (IC_{50} = 308.66±0.008µg/ml) but still less active than Trolox used as reference (IC_{50} = 29.09±0.0006µg/ml). Formulation tests of anthocyanin extracts from Sorghum Caudatum sheaths were carried out and the flowability of the extract was evaluated by determining the compressibility and Hausner indices. Thus, colloidal silica is used to improve the flowability before filling the capsules. Quantitative analysis of the capsules after formulation showed that the contents of total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidants were not significantly different. This suggests that the use of the excipient does not present major degradation effects of the active substances of the extracts.

Keywords: Sorghum Caudatum, Anthocyanins, Food supplement, Capsules

1. Introduction

Les composés naturels attirent de plus en plus l'attention en raison de la demande croissante des consommateurs pour des aliments sains et naturels. Parmi ces composés, figurent les anthocyanes, qui sont des pigments naturels. Elles présentent de vastes perspectives de développement dans le domaine des sciences et technologie alimentaire en raison de leur innocuité, de leur non toxicité, de la richesse de leur ressource et de leurs effets pharmacologiques [1]. Les anthocyanes appartiennent à la famille des flavonoïdes, elles sont présentes dans toutes les parties supérieures des végétaux (tiges, feuilles, fleurs, fruits, graines et gaines). L'aglycone des anthocyanes est classé en deux groupes à savoir les 3-oxyanthocyanidines et les 3-désoxyanthocyanidines [2]. Les différents organes du sorgho (grains, gaines et enveloppes) sont les principales sources connues des 3-désoxyanthocyanidines [3] [4] [5].

Les 3-désoxyanthocyanidnes sont un groupe de composés anthocyaniques dont la structure de l'aglycone n'est pas substituée en position C-3. Cette particularité leurs confère une stabilité meilleure que les analogues d'anthocyanes face aux effets environnementaux tels que le pH , la température, les ions métalliques, les réducteurs d'oxydations, les micro-organismes etc. [6]. Les 3-désoxyanthocyanidines possèdent également des propriétés chimiopréventives dues à sa bonne activité antioxydante qui les rendent susceptibles de convenir comme ingrédients alimentaires bioactifs [7] [8]. En effet, les 3-désoxyanthocyanidines induisent l'activité de la quinone réductase, une enzyme protectrice de phase II, et inhibent la croissance des cellules cancéreuses humaines de l'œsophage et du côlon [4]. Une étude récente a montré que les extraits riches en 3-desoxyanthocyanidines ont une puissante activité inhibitrice in vitro contre le stade prolifératif des parasites des *tachyzoïtes de Toxoplasma gondii* [7]. Ces pigments possèdent également des propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires qui peuvent être pertinentes dans la prévention des maladies chroniques [4] [8]. Ainsi, les pigments des 3-désoxyanthocyanidines pourraient constituer une source potentielle de compléments alimentaires.

La présente étude s'inscrit dans une dynamique de mise au point d'une formulation galénique d'un complément alimentaire d'extrait des gaines de *Sorghum Caudatum* riche en 3-desoxyanthocyanidines. D'où l'objectif général est de contribuer à la valorisation des composés anthocyaniques des gaines de *Sorghum Caudatum* comme complément alimentaire.
Plus spécifiquement, il s'est agi pour nous de :

- ✓ Mettre en évidence les 3-désoxyanthocyanidines ;
- ✓ Proposer une formulation galénique à partir de l'extrait ;
- ✓ Déterminer la teneur en anthocyanes totales, en composés phénoliques totaux et en antioxydants des extraits et des formulas obtenus ;

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériels

Le matériel végétal était constitué de gaine de *Sorghum Caudatum* réduits en poudre à l'aide d'un broyeur électrique à l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT).

2.2 Extraction et purification

L'extrait sec du *Sorghum Caudatum* a été obtenu par macération dans un mélange alcool-acide (9 :1 v/v). En effet, une masse de poudre de *Sorghum Caudatum* est macérée pendant 24 heures dans un mélange éthanol TFA 1 %. L'extrait ainsi obtenu est centrifugé, puis filtré au papier filtre. L'opération est répétée trois (3) fois. Les filtrats sont concentrés presque sec sous vide et repris avec quelques mL d'éthanol puis précipité dans de l'eau distillée acidifiée. Le précipité obtenu est séché au dessiccateur sous vide. L'extrait anthocyanique obtenu est conservé à 4 °C pour des analyses qualitatives et quantitatives.

2.3 Analyse qualitative

❖ Test de révélation

Le test de révélation a consisté à mettre en évidence les 3-desoxyanthocyanidines. En effet, selon la littérature les différents organes du sorgho accumulent de grandes quantités de 3-désoxyanthocyanidines [9]. Le principe consiste à ajouter 1 mL de HCl (2 N) dans 3 mL de l'extrait, l'apparition d'une coloration rouge qui vire au bleu avec l'ajout de 2 mL de NaOH 2N indique la présence d'anthocyanes avec R_3 = OH ou R_3 = O-glycosyle (3-oxyanthocyanidines). Tandis que l'apparition d'une coloration jaune qui vire au rouge avec l'ajout de 2 mL de NaOH (2N) indique la présence d'anthocyanes avec R_3 = H (3-désoxyanthocyanidines) [2].

❖ Chromatographie sur couche mince (CCM)

La méthode CCM est utilisée pour confirmer la présence dans l'extrait, de groupes chimiques révélés par le test de révélation. La plaque utilisée en CCM est une plaque en verre Gel de silice 60G F254 20*20 cm. L'éluant est composé de l'acétate d'éthyle-acide formique-eau- HCl dans les proportions 85 : 9 :6 :1 v/v.

❖ Spectroscopie UV-Visible

La caractérisation des composés phénoliques et particulièrement les composés anthocyaniques fait appel aux techniques spectroscopiques telles que la spectrométrie électronique. Les composés anthocyaniques absorbent entre 250 nm et 700 nm. Le spectre de l'extrait a été enregistré dans du méthanol acidifié (1 % de HCl) à l'aide d'un spectromètre DES 190, système à double énergie de chez SAFAS-MONACO.

❖ Méthodologie de mise au point de la formulation

Une forme galénique de type gélule a été choisie car elle serait de bonne conservation, de manipulation aisée et de fabrication facile et réalisable même en officine de pharmacie. Les gélules réalisées sont de taille zéro (0) à l'aide d'un gélulier semi-automatique. Pour ce faire, l'aptitude à écoulement de l'extrait anthocyanique a été évaluée en déterminant les indices de compressibilité (indice de Carr) et de Hausner [10].

2.4 Analyses quantitatives

❖ Dosage des anthocyanes totales

La méthode de Stonestreet mise au point pour le dosage des anthocyanes du vin rouge a été réadaptée pour le dosage des anthocyanes des différents organes du sorgho rouge [11] [12] [13]. Cette méthode a été utilisée pour doser les anthocyanes contenues dans l'extrait et les gélules obtenus. En effet, cette méthode utilise des solutions tampon de chlorure de potassium, à pH 0,6 et d'acétate à pH 3,5. La lecture est faite à l'aide d'un spectrophotomètre multipuits de marque SAFAS MP96 à 480 nm après 30 minutes d'incubation et le résultat est exprimé en mg Equivalent d'Apigéninidine (EApi) / g d'extrait sec.

❖ Dosages des composés phénoliques totaux

Les teneurs en composés phénoliques de l'extrait et les gélules ont été déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu [2]. Cette méthode consiste à faire réagir 60 µL de l'extrait avec 60 µL du réactif de Folin-Ciocalteu. Après 8 min, 120 µL de carbonate de sodium à 7,5% (p/v) y sont ajoutés. Après 30 min d'incubation, l'absorbance est lue à 765 nm à l'aide d'un spectromètre multipuits MP96 SAFAS. Une courbe d'étalonnage est préalablement établie en utilisant l'acide gallique comme référence. Les résultats sont exprimés en mg d'équivalents d'acide gallique (EAG)/g d'extrait sec.

❖ Mesure de la capacité antioxydante

L'activité antioxydante de l'extrait et des gélules a été évaluée en utilisant le test au DPPH. Le radical DPPH est dissous dans du méthanol (2mg/50mL). 50 µL des échantillons sont mélangés

(convenablement dilués) à 200 µL de la solution méthanolique de DPPH. Après 10 min d'incubation, la lecture des absorbances est faite à 517 nm à l'aide d'un lecteur spectrophotomètre multipuits MP96, SAFAS. Une courbe d'étalonnage est préalablement établie en utilisant le Trolox comme référence. Les résultats sont exprimés en mg d'équivalent de Trolox (ET) /g d'extraits secs.

Pour mieux confirmer l'activité antioxydante, nous avons déterminé les IC_{50} de l'extrait et les gélules. Les IC_{50} sont exprimées en µg/mL en rapportant la moitié de l'absorbance du DPPH sans échantillon sur la courbe de régression de chaque échantillon.

3. Résultats et discussion

3.1 Test de révélation

Les résultats du test de révélation montrent que l'extrait du *Sorghum Caudatum* présente une coloration jaune en milieu acide et vire au rouge en milieu basique (**Figure 8**). Ces résultats indiquent la présence des composés anthocyaniques dont la position 3 n'est pas substituée. Cette particularité est propre aux 3-deoxyanthocyanidines.

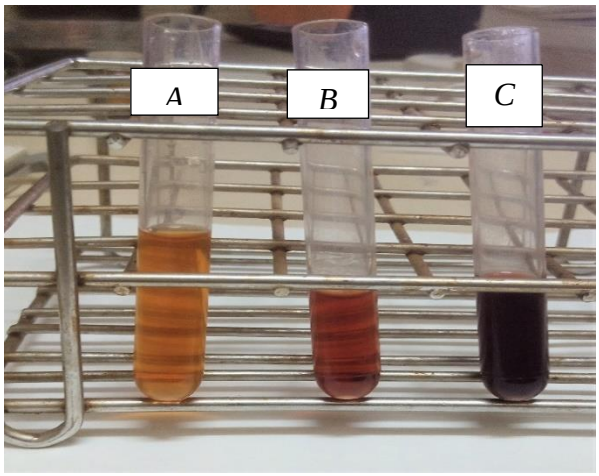


Figure 8: : mise en évidence des 3-deoxyanthocyanidines

***(A)** : milieu acide ; **(B)** : témoin ; **(C)** : milieu basique*

3.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Le chromatogramme sur couche mince de l'extrait de *Sorghum Caudatum* (**Figure 9**) montre des spots de couleur jaune qui absorbent dans le visible caractéristique des anthocyanes plus spécifiquement les 3-desoxyanthocyanidines. Les anthocyanes étant des substances fortement colorées, leur détection à l'œil nu est possible [2].



Figure 9: Chromatographie sur couche mince

Eluant : acétate d'éthyle-acide formique- eau-HCl (2N) (85 : 9 : 6 : 1, v/v)

3.3 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV Visible de l'extrait dans le méthanol acidifié fait apparaître deux (2) bandes caractéristiques des composés anthocyaniques (**Figure 10**). L'une dans l'UV vers 279 nm due aux groupements phénoliques et l'autre dans le Visible vers 488 nm due à la structure du noyau pyrylium et à la forte conjugaison des deux cycles benzéniques.

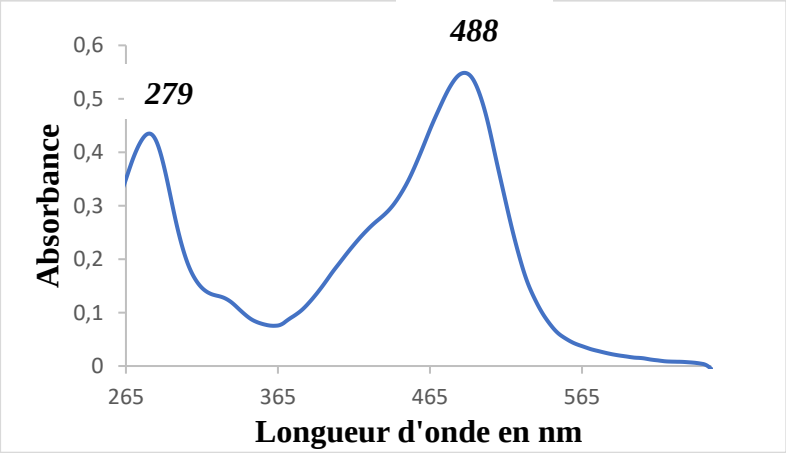


Figure 10: Spectre UV-visible de l'extrait de *S. Caudatum* *(Méthanol-HCl, 99 :1 v/v)*

3.4 Réalisation des gélules

Pour le remplissage des gélules des tests d'écoulement ont préalablement été établis en calculant les indices de compressibilité et Hausner. Cela a consisté à mesurer le volume apparent non tassé V_0 puis le volume final V_f obtenu en provoquant le tassement de la poudre jusqu'à obtention d'un volume constant. L'indice de compressibilité et l'indice de Hausner sont définis respectivement par les expressions suivantes :

$$\textit{Indice de compressibilité} = \frac{100(V_0 - V_f)}{V_0} \qquad \textit{Indice de Hausner} = \frac{V_0}{V_f}$$

L'ensemble des résultats est rapporté à une table d'échelle d'aptitude à l'écoulement inscrite dans la pharmacopée européenne **Tableau II** [10] .

Tableau II : Échelle d'aptitude à l'écoulement

Indice de compressibilité (%)	Aptitude à l'écoulement	Indice de Hausner
1-10	Excellente	1.00-1,11
11-15	Bonne	1,12-1,18
16-20	Assez bonne	1,19-1,25
21-25	Passable	1,26-1,34
26-31	Médiocre	1,35-1,45
32-37	Très médiocre	1,46-1,59
>38	Extrêmement médiocre	>1,60

L'ensemble des résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous **Tableau III**. L'analyse des résultats du tableau montre que l'extrait présente une aptitude à l'écoulement médiocre, ce qui a nécessité l'utilisation d'un excipient qui est la silice colloïdale anhydre (Aérosol 200) pour

améliorer l'aptitude à l'écoulement avant le remplissage des gélules. Ainsi, les gélules de taille zéro (**Figure 11**) ont été obtenues contenant chacune en moyenne 368 mg d'extrait sec.

Tableau III : Récapitulatif des résultats du test d'écoulement

Extraits	Volume apparent (ml)	Volume tassé (ml)	Indice de compressibilité %	Indice de Hausner	Aptitude à l'écoulement
S. Caudatum	39	28	28,20 %	1,39	Médiocre



Figure 11: Gélules de taille zéro

3.5 Détermination des teneurs

La teneur en anthocyanes totales, en composés phénoliques totaux et antioxydants de l'extrait et des gélules a été évaluée et les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous **Tableau IV**. L'analyse des résultats montre que les différentes teneurs en anthocyanes, en composés phénoliques et en antioxydants des gélules ne présentent pas de différence significative. Cela suggère que l'apport de l'excipient (silice colloïdale anhydre) pour améliorer l'aptitude d'écoulement n'a aucun effet sur la substance active de l'extrait. Par ailleurs, l'équation les différentes équations des courbes de tendance (de l'antioxydant de référence, de l'extrait et des gélules) ont permis de déterminer leurs IC_{50}. Le résultat est présenté dans le **Tableau *V*** et l'analyse du résultat obtenu montre que les IC_{50} de l'extrait et des gélules ne présentent pas de différence significative. Cependant, l'extrait et les gélules restent moins actifs que le Trolox.

Tableau IV : Récapitulatif des teneurs en anthocyane totale (**TAT**) en Composés Phénoliques (**TCP**) et en Antioxydant (**TAO**)

Echantillons	TAT	TCP	TAO
Extrait	317,77±10,07	311,99 ± 3,59	77,17± 0,34
Gélules	313,95 ± 7,86	315,33 ± 2,87	75,76 ± 0,34

Tableau V : Activités anti-radicalaires exprimées en IC50

Echantillons	IC_{50}
Extrait	308,66±0,008
Gélules	303,02
Trolox	29,09±0,0006

4. Conclusion et perspectives

L'analyse qualitative révèle (test de révélation, CCM, UV-visible) que l'extrait de Sorghum Caudatum renferme des composés anthocyaniques tels que les 3-desosxyanthocyanidines. A l'aide d'un gélulier semi-automatique nous avons pu formuler l'extraits en gélules de taille zéro (0) contenant en moyenne 368 mg d'extrait sec. La détermination des teneurs en anthocyane totales en composés phénoliques totaux et en antioxydant a donné des valeurs presque similaires. Cela suggère que l'apport de l'excipient (silice colloïdale anhydre) pour améliorer l'aptitude d'écoulement n'a aucun effet sur la substance active de l'extrait. Les gélules et l'extrait possèdent des IC50 plus grande dont moins actif que le Trolox utilisé comme référence.

Cependant, leur activité biologique peut être compromise par des facteurs physiques et chimiques tels que la température, le pH, les ions métalliques, les réducteurs d'oxydation, les micro-organismes, provoquant une dégradation et une perte partielle ou totale des performances. La stabilisation des anthocyanes pourrait être améliorée en utilisant des technologies de microencapsulassions.

En perspectives, nous envisageons :

- Améliorer la stabilisation des composés par des méthodes de microencapsulassions ;
- Etudier l'innocuité à travers une étude toxicologique, Déterminer la dose journalière ;
- Evaluer les effets pharmacologiques ;
- Déterminer les structures des composés par méthodes spectrales telles que la HPLC/MS ; MS/MS et la RMN.

Références bibliographiques

[1] S. Yan, Y. Li, J. Liu, D. Si, et X. Zhang, « Guideline for extraction, qualitative, quantitative, and stability analysis of anthocyanins », *eFood*, vol. 4, nº 1, févr. 2023, doi: 10.1002/efd2.59.

[2] Ribéreau-Gayon, P., *Ribéreau-Gayon, P. (1968). Les composes phénoliques des végétaux. Ed. Dunod, Paris. 164 pages*. Ed. Dunod, Paris, 1968.

[3] E. Pale, M. Kouda-Bonafos, M. Nacro, M. Vanhaelen, R. Vanhaelen-Fastré, et R. Ottinger, « 7-O-methylapigeninidin, an anthocyanidin from Sorghum caudatum », *Phytochemistry*, vol. 45, nº 5, p. 1091-1092, juill. 1997, doi: 10.1016/S0031-9422(97)00099-X.

[4] L. Yang, J. D. Browning, et J. M. Awika, « Sorghum 3-deoxyanthocyanins possess strong phase II enzyme inducer activity and cancer cell growth inhibition properties », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, nº 5, p. 1797-1804, mars 2009, doi: 10.1021/jf8035066.

[5] Nip, W. K. and Burns, E. E., « Pigment characterization in grain sorghum. I. Red varieties.. 46, 490 ». Cereal Chem, 1969.

[6] L. Ojwang et J. M. Awika, « Effect of pyruvic acid and ascorbic acid on stability of 3-deoxyanthocyanidins », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 88, nº 11, p. 1987-1996, 2008, doi: 10.1002/jsfa.3308.

[7] D. A. Abugri, W. H. Witola, J. M. Jaynes, et N. Toufic, « In vitro activity of Sorghum bicolor extracts, 3-deoxyanthocyanidins, against Toxoplasma gondii », *Exp. Parasitol.*, vol. 164, p. 12-19, mai 2016, doi: 10.1016/j.exppara.2016.02.001.

[8] K. Deepalakshmi, S. Mirunalini, M. Krishnaveni, et V. Arulmozhi, « In vitro and in vivo antioxidant potentials of an ethanolic extract of Ganoderma lucidum in rat mammary carcinogenesis », *Chin. J. Nat. Med.*, vol. 11, nº 6, p. 621-627, nov. 2013, doi: 10.1016/S1875-5364(13)60072-2.

[9] « Uncommonly High Levels of 3-Deoxyanthocyanidins and Antioxidant Capacity in the Leaf Sheaths of Dye Sorghum | Journal of Agricultural and Food Chemistry ». https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf103963t (consulté le 19 juillet 2023).

[10] Conseil de l'Europe et Service européen de la qualité du médicament & soins de santé, Éd., *Pharmacopée européenne: publiée selon la convention relative à l'élaboration d'une pharmacopée européenne*, 3e éd. in European treaty series, no. 50 50. Strasbourg: Conseil de l'Europe, 2007.

[11] J. B. Harborne, « Biochemistry of phenolic compounds. », *Biochem. Phenolic Compd.*, 1964, Consulté le: 19 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19661105288

[12] M. Flanzy, M. Bourzeix, et N. Hérédia, « L'utilisation de la chromatographie sur couches minces de cellulose pour l'isolement quantitatif des anthocyanes diglucosides presentes a faible teneur dans les jus de raisin et les vins, en vue de leur dosage », *Qual. Plant. Mater. Veg.*, vol. 16, nº 1, p. 303-311, déc. 1968, doi: 10.1007/BF01103890.

[13] L. Zeng *et al.*, « Analyser les polyphénols du vin rouge avec un spectrophotomètre? ».
171-179.

Évaluation de la pollution des eaux du système lacustre Déganobo (Côte d'Ivoire) par les Pesticides

KONAN Kouadio Fabrice Arthur[1,2]; YAO Marcel Konan[2]; KOFFI Kouakou Urbain[3], TROKOUREY Albert[2]

[1]Ecole Doctorale Sciences, Technologie et Agriculture Durable (ED-STAD), 01 BPV 34 Abidjan
[2]Laboratoire de la Réaction et de la Constitution de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22
[3]Laboratoire des sciences fondamentales appliquées, École Normale Supérieure (ENS), d'Abidjan, 01 BP 10 Abidjan 01
**Auteur correspondant, email : yaomarcelkonan@gmail.com*

Groupe thématique : GT5 (R3EMOA): Réseau Eau, Énergies, Environnement et Mines Ouest africain

Résumé : Le système lacustre Déganobo est soumis à de fortes pressions anthropiques. Cependant, aucune information scientifique relative à sa pollution par les pesticides n'est disponible. C'est dans ce contexte que cette étude ayant pour but la détermination du niveau de pollution des eaux de cet écosystème par cinq matières actives (atrazine (ATZ), éthyle parathion (PTE), méthyle parathion (PTM), simazine (SMZ) et, Vinclozine (VCZ)) a été réalisée. Cette étude a été menée sur la période de Mai à Juillet 2022. Les teneurs des échantillons d'eau en ces matières actives ont été déterminées par GC/MS. Le niveau de la pollution des eaux de ce système lacustre et des risques d'écotoxicité et sanitaires qui en découlent ont été évalué par SEQ-Eau V2. Les teneurs moyennes de ces eaux en ces matières actives ont été toutes supérieures à 0,02 µg/L. Ce système lacustre a été relativement très pollué par ces matières actives, surtout par PTE, PTM et, SMZ, avec de hauts risques d'écotoxicité et sanitaires sur la période d'étude. Cette étude mérite d'être menée sur une année pour mieux appréhender ce fait.

Mots clés: Côte d'Ivoire, Pesticide, Pollution, Ville de San-Pédro

Assessment of the pollution of the waters of the Déganobo lake system by pesticides (Côte d'Ivoire)

Abstract: The Déganobo lake system is subject to strong anthropogenic pressures. However, no scientific information regarding its pollution by pesticides is available. It is in this context this study based on the knowledge of the pollution level of the waters from this aquatic site by five active substances (atrazin (ATZ), parathion ethyl (PTE), parathion methyl (PTM), simazin (SMZ) and, vinclozolin (VCZ)) was carried out.This study was conducted from May to July 2022. The concentrations of these active substances in water samples were determined by GC/MS. The pollution level of the waters of this lake system was assayed by SEQ-Eau V2. The mean concentrations of these waters in these active substances were all above 0.02 µg/L. The pollution level of these waters by these active substances, especially by PTE, PTM and, SMZ, was very high, with high ecotoxicological and health risks during this period. This study deserves to be conducted over a year to better understand this fact.

Keywords: Côte d'Ivoire, Pesticides, Pollution, San-Pédro city.

1. Introduction

À l'instar des pays en voie de développement, la Côte d'Ivoire connait un usage intensif des pesticides, souvent prohibés ; et cela, surtout dans le domaine agricole [1]. Cette situation impacte tout l'écosystème entier, particulièrement les eaux de surfaces [2].

Bien qu'étant en zone urbaine, le système lacustre a son bassin versant dominé par la pratique agricole à fort usage des pesticides. À cela, s'ajoutent les rejets des deux grandes zones industrielles et de l'hôpital général de la ville de San-Pédro situés à ses abords et susceptible de le polluer par ces composés organiques synthétiques [3]. Cependant, aucune information scientifique relative à ce sujet pour cet écosystème n'est disponible. C'est dans ce cadre que, la présente étude a été réalisée. Elle a eu pour objectif principal l'évaluation du niveau de pollution des eaux de cet écosystème par cinq matières actives (atrazine (ATZ), éthyle parathion (PTE), méthyle parathion (PTM), simazine (SMZ) et, Vinclozine (VCZ)). Les objectifs secondaires ont été l'évaluation des risques d'écotoxicité et sanitaires qui en découlent.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

Situé au centre urbain de la ville de San-Pédro, le système lacustre Déganobo est situé à la longitude Ouest de 6.63775 de la latitude Nord de 4.75046. Il se trouve dans le centre urbain de la ville de San-Pédro. Il est confiné entre les quartiers Poro 1 et Poro 2 à l'Est, par le quartier Sonouko (quartier Lac) au Sud et à l'Ouest et par la zone industrielle au Nord [4] (Figure 1). La superficie de ce système lacustre est passée de 160 ha à 75,72 ha sous la forte pression anthropique. Il est composé de deux lacs: le lac Est et le lac Ouest, reliés par un canal au-dessus duquel passe la route internationale "la côtière". Le lac Ouest, le plus important de ces deux lacs, a une superficie en eaux libres actuelle estimée à 49,05 ha, pratiquement la moitié de sa superficie en eaux initiale de 100 ha. Il reçoit les eaux du bassin versant alimentant le lac Bardo. Quant au lac Est, sa superficie en eaux libres actuelle est estimée à 29,87 ha, pratiquement le tiers de sa superficie en eaux initiale de 60 ha. Ce site aquatique est très peu profond [5]. Ce système lacustre appartient au bassin versant du fleuve San-Pédro. Ce système reçoit-il les eaux lagunaires de Digboué en saisons des pluies [6]. L'inexistence d'un système d'assainissement véritable dans la ville de San-Pédro depuis plusieurs années fait de ce site aquatique le réceptacle des rejets anthropiques de tous genres sans traitement préalable, surtout ceux de ses deux grandes zones industrielles et de son hôpital général situés à ses abords. Il est aussi le réceptacle des résidus des intrants agricoles, surtout en saison pluvieuse [3-4].

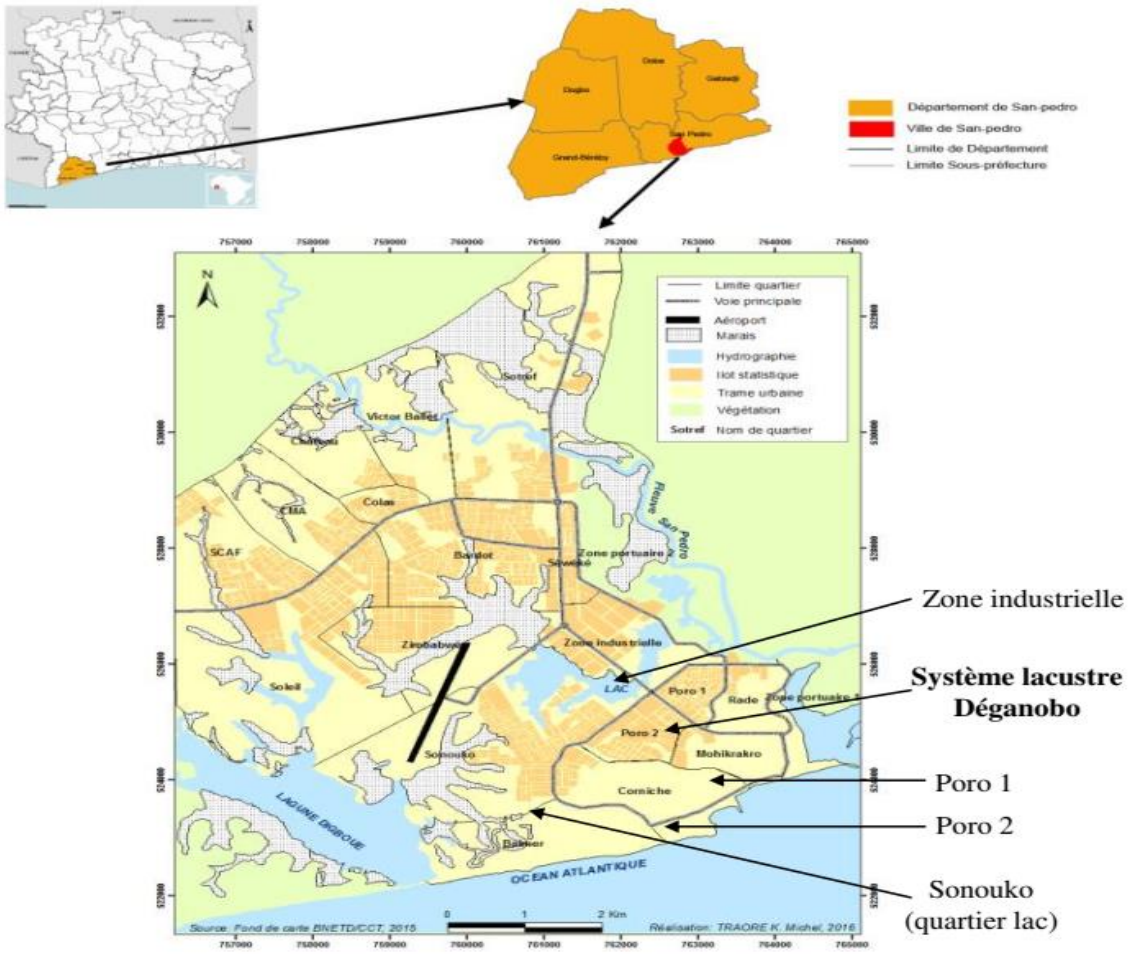


Figure 1 : Situation géographique de la zone d'étude [8].

2.2. Techniques expérimentales

Cette étude a été réalisée sur la période de Mai à Juillet 2022, c'est à dire dans la grande saison pluvieuse terrestre ; saison au cours de laquelle les apports météorites sont les plus importants.

Dans la mise en œuvre de cette étude, les échantillons de la colonne d'eau ont été prélevés mensuellement dans huit sites d'échantillonnage sur cette période (Figure 2), soit une collecte de 24 échantillons d'eau au total. Les teneurs en ATZ, PTE, PTM, SMZ et, VCZ de ces échantillons d'eau ont été par chromatographie en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (GC-SM) conformément à la méthode décrite par Durak et al. [7].

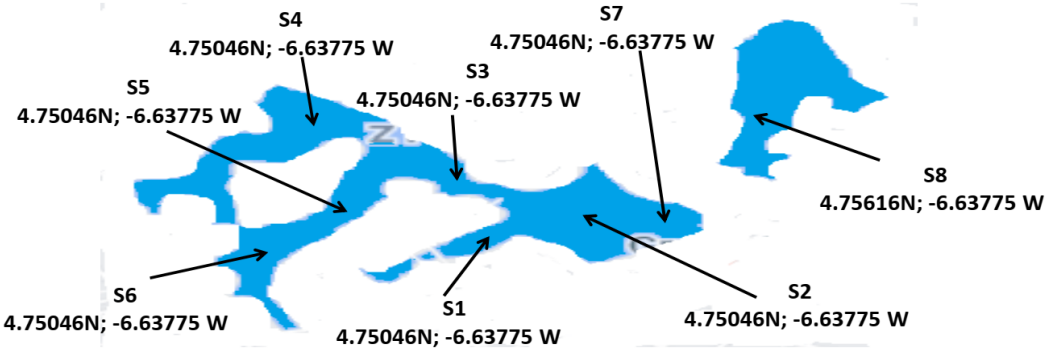


Figure 2 : Sites d'échantillonnage utilisés dans cette étude.

Les évaluations des risques d'écotoxicités et sanitaires ont été évalués avec SEQ-Eau V2 [10]. À cet effet, le test de Student a été utilisé pour la vérification de la significativité statistique des résultats obtenus dans ce cadre. Les hypothèses utilisées ont été:

pour ATZ

Situation 1

- H_0 : $\mu = 0{,}02$ (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu > 0{,}02$ (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : $\mu = 0{,}2$ (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu < 0{,}2$ (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour PTE

- H_0 : $\mu = 0{,}03$ (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu > 0{,}03$ (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour PTM

Situation 1

- H_0 : $\mu = 0{,}02$ (valeur seuil inférieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu > 0{,}02$ (valeur seuil inférieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : $\mu = 0{,}2$ (valeur seuil supérieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu < 0{,}2$ (valeur seuil supérieure pour les hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour SIZ

- H_0 : $\mu = 2{,}2$ (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu > 2{,}2$ (valeur seuil inférieure pour les très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires).

pour VCZ

Situation 1

- H_0 : $\mu = 0{,}4$ (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu > 0{,}4$ (valeur seuil inférieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

Situation 2

- H_0 : $\mu = 4$ (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires) et,
- H_1 : $\mu < 4$ (valeur seuil supérieure pour les faibles risques d'écotoxicité et sanitaires).

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Les teneurs moyennes en ATZ, PTE, PTM et, VCZ de ces eaux ont été respectivement de (0,045±0,001) µg/L, (1,327±0,028) µg/L, (0,069±0,001) µg/L) et, (0,754±0,042) µg/L (Figure 1). Quant à leur teneur moyenne en SIZ, elle a été de (29,299±3,965) µg/L (Figure 2). Ainsi, SMZ a-t-il été la plus importante et, ATZ la moins importante de ces cinq matières dans ces eaux sur cette période.

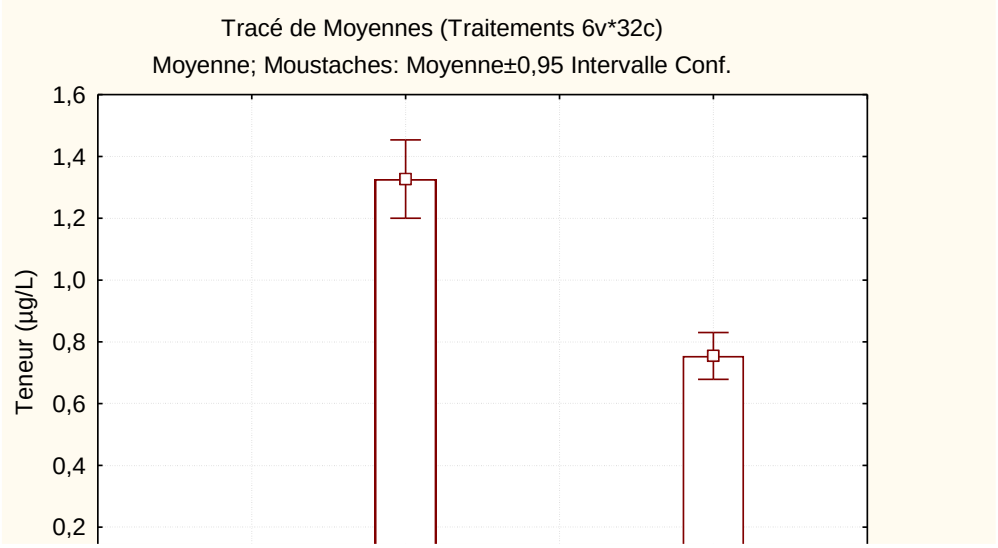


Figure 1 : Teneurs moyennes en ATZ, PTE, PTM et, VCZ des eaux du système Déganobo sur la période de Mai à Juillet 2022.

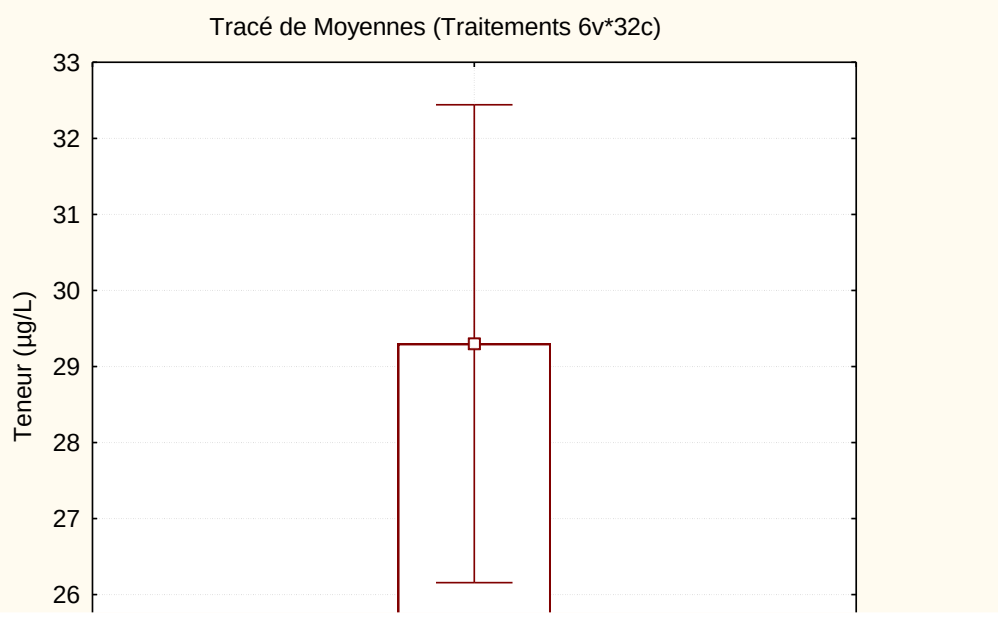


Figure 1 : Teneur moyenne en SIZ des eaux du système Déganobo sur la période de Mai à Juillet 2022.

Les risques d'écotoxicité et sanitaires liés à ATZ et VCZ auraient été faibles. Ceux liés à PTM auraient été importants, tandis que ceux PTE et SMZ auraient été très importants. Cette situation aurait été confirmée par les résultats du test de Student, tous statiquement significatifs ($p < 0,05$) (Tableau 1). Cet écosystème aurait donc présenté dans l'ensemble de très hauts risques d'écotoxicité et sanitaires liés à leur pollution par les pesticides sur la période d'étude.

Tableau 1 : Résultats des tests de Student obtenus dans la présente étude.

	Matières actives							
	ATZ		PTE	PTM		SMZ	VCZ	
Risques d'écotoxicité et sanitaires	Faibles (valeurs seuils)*		Très importants (valeurs seuils)	Importants (valeurs seuils)		Très importants (valeurs seuils)	Faibles	
	0,02	0,2	0,03	0,02	0,2	2,2	0,4	4
p	$5,2.10^{-6}$	10^{-24}	$2,17.10^{-19}$	10^{-24}	10^{-24}	$2,63.10^{-17}$	10^{-17}	10^{-38}

* valeurs seuils en µg/L

3.2. Discussion

Bien que situé au centre urbain de la ville de San-Pédro [4], cet écosystème est impacté par la très forte utilisation des pesticides dans la pratique agricole sur son bassin versant [3]. Cet état de fait serait favorisé par son important bassin versant représenté par le fleuve San-Pédro et la lagune Digboué [6], surtout dans les saisons pluvieuses. Cela a été aussi noté par Traoré et al. [2] dans les eaux des lagunes Aghien et Potou. La forte présence de SIZ dans ces eaux illustrerait sa forte présence dans les herbicides utilisés sur le bassin versant de ce système lacustre d'une part et, les herbicides représenteraient les matières actives les plus utilisés en Côte d'Ivoire [1]. La forte présence de SIZ dans les eaux de surface ivoirienne a été aussi rapporté par Yao et al. [8] et Ahoussi et al. [9]. C'est aussi le cas de ATZ [8-9]. Cependant, les faibles teneurs en ATZ dans cet écosystème aquatique seraient dues aux caractéristiques physiques chimiques de ces eaux et des apports météorites y favorisant son apport (pH, condition redox, teneur en oxygène dissous, etc.) qui auraient davantage la dégradation de cette matière [10]. Les présences de PTE, PTM et, VIZ dans ces eaux illustreraient de leur usage périodique proviendraient de ces matières actives comme insecticides et fongicides dans les traitements des cultures rentes [1] et des maraîchères [11]. Les relatives importantes présences de ces matières actives, surtout de PTE, PTM et, SMZ, seraient responsables des hauts risques d'écotoxicologie et sanitaires, donc contribueraient aux nombreux risques sanitaires observés au sein de la population de la ville de San-Pédro, surtout celle riveraine de cet écosystème aquatique [4].

4. Conclusion

Cette étude a permis la relative importante pollution des eaux du système lacustre Déganobo. Ce fait serait lié en grande partie à l'usage des pesticides dans la pratique agricole. Ce qui conduit aux hauts risques d'écotoxicité et sanitaires. Des éventuelles études ayant pour but l'étude de la pollution de cet écosystème aquatique incluant d'autres matières actives à long terme méritent d'être menées.

5. Références bibliographiques

[1] N'guessan B. R., Adingra K.B.C., Komena B.K., Ipou I.J., 2019. Les facteurs de risques de la modernisation de l'agriculture à base de Pesticides dans la sous-préfecture de Tapeguia. Eur. Sci. J., 15(15) : 378-400.

[2] Traoré A., Ahoussi K.E., Aka N., Traoré A., Soro N., 2015. Niveau de contamination par les pesticides des eaux des lagunes Aghien et Potou (Sud-est de la Côte d'Ivoire). Int. J. Pure App. Biosci. 3 (4): 312-322.

[3] Ogou A.W.A, Bidi T.J., 2019. Port, aménagement et développement durable à San-Pedro (Sud-ouest de la Côte d'Ivoire). Eur. Sci. J., 15(8): 110-131.

[4] Koko A.T.N., Tuo P., Anoh K.P., 2018. Gestion de l'environnement et santé de la population dans la ville de San Pédro (Sud-Ouest de la Côte d'Ivoire). Regardsuds, 2018(1), article en ligne.

https://regardsuds.org/gestion-de-lenvironnement-et-sante-de-la-population-dans-la-ville-de-san-pedro-sud-ouest-de-la-cote-divoire.
[5] PRICI (Projet de Renaissance des Infrastructures en Côte d'Ivoire), 2016. Étude d'impact environnemental et social relative au projet d'aménagement des collecteurs primaires de la ville San-Pédro. Rapport final. Ed. Ministère de la Construction, du Logement, de l'Assainissement et de l'Urnabisme (MCLAU), Côte d'Ivoire, 310 p.
[6] Doumbia M. Y., Tchakam M. G., Terric Jouaillec M., 2021. DINIYO À SAN PEDRO De la cité portuaire à la métropole côtière. Document contexte. AIMU San Pedro 2021, 101 p.
[7] Durak J., Rokoszak T., Skiba A., Furman P., Styszko K., 2021. Environmental risk assessment of priority biocidal substances on Polish surface water sample, Environ. Sci. Pollut. Res.,28:1254–1266.
[8] Yao K.S., Kouamé K.V., Yao M.K., Atsé B.C., Albert Trokourey A., Tidou A.S., 2018. Contamination, distribution et évaluation des risques écologiques par les pesticides dans les sédiments de la lagune Ebrié, Côte d'Ivoire. Afri. Sci.**,**14(6) (2018) 400 - 412
[9] Ahoussi K.E., Séka A.M.P., Traoré A., 2021. Caractérisation d'un environnement hydrologique influencé par l'usage des pesticides en agriculture en Côte d'Ivoire : cas du bassin versant de la rivière Mé. J. Appl. Biosci., 161: 16652 – 16662.
[10] Mahé I, Gauvrit C, Angevin F, Chauvel B. 2020. Quels enseignements tirer du retrait de l'atrazine dans le cadre de l'interdiction prévue du glyphosate ? Cah. Agric., 29(29): 1-9.
[11] Tiembré I., Aka E.S., Djoman C., Benié J., Ekra D., Gnagne T., 2016. Impact environnemental et sanitaire de l'utilisation des pesticides dans le maraîchage urbain et périurbain dans la zone de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire. Rev. Epidémiol. Santé Publique, 64(4) : S249-S250.

Mobilité et distribution du phosphore dans les sédiments superficiels de la zone lagunaire II du système Ébrié (Côte d'Ivoire)

ABBAS Cheick Hicham [1*], YAO Marcel Konan [1], KOFFI Kouakou Urbain[2], TROKOUREY Albert[1]

[1]*Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 B.P. 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*
[2]*Laboratoire des sciences fondamentales appliquées, École Normale Supérieure (ENS), d'Abidjan, 01 BP 10 Abidjan 01.*

Résumé : La zone lagunaire II du système est hypereutrophe, avec des teneurs en phosphates de ses eaux relativement très importantes. Cependant, aucune information scientifique relative au devenir du phosphore dans ses sédiments superficiels n'est disponible. C'est dans ce contexte que cette présente étude axée sur la connaissance de la distribution et la mobilité du phosphore dans les sédiments superficiels de cet écosystème a été réalisée. Les teneurs en P-Labile, POS, POR, P-Fe et, P-Ca de ces sédiments, prélevés sur une année (Mai 2020-Juin 2021), ont été évaluées suivant les protocoles de Golterman modifié et de Bonzongo. Le protocole de Golterman modifié aurait permis de mettre en exergue une très légère importance de leur teneur en phosphore organique relativement à celle en phosphore minéral. Ces deux protocoles ont montré que leur teneur en P-labile serait relativement très faible. Le protocole de Bonzongo semble plus être adapté pour la mise en évidence du POS et du P-Fe avec ces sédiments, tandis que celui de Golterman l'aurait été pour l'évaluation de leur teneur en P-Ca. Ce travail mérite d'être poursuivie avec d'autres méthodes d'extraction séquentielle du phosphore pour la mise en place d'un protocole efficient pour les sédiments superficiels de cet écosystème aquatique.

Mots clés : Côte d'Ivoire, Eutrophisation, Phosphore, Système Ébrié.

Mobility and distribution of phosphorus in the superficial sediments from Ébrié system (Côte d'Ivoire)

Abstract: The lagoon area II of the system is hypereutrophic, with relatively high phosphate concentrations of its waters. However, no scientific information relating to the fate of phosphorus in its surface sediments is available. The concentration in P-Labile, POS, POR, P-Fe and, P-Ca of these sediments, sampled over one year (May 2020-June 2021), were obtained according to the modified Golterman protocol and the Bonzongo protocol. The modified Golterman protocol would highlighted a very slight importance of their organic phosphorus concentration relative to that of mineral phosphorus. These two protocols showed their concentration in P-labile would be relatively very low. The Bonzongo protocol seems to be more suitable for the detection of POS and P-Fe with these sediments, while the Golterman protocol would have been for the evaluation of their P-Ca concentration. This study deserved to be continued with other methods of sequential phosphorus extraction for the establishment of an efficient protocol for the superficial sediments of this aquatic ecosystem.

Keywords : Côte d'Ivoire, Ébrié system, Eutrophication, Phosphorus.

1. Introduction

L'usage anthropique abusif du phosphore a fini par bouleverser son cycle naturel. Cela a pour conséquence sa présence dans les écosystèmes terrestres et aquatiques à des teneurs supérieures à celles géochimiques naturelles. Ce fait est source de nombreux désagréments écologiques et sanitaires, dont le plus connue est l'eutrophisation [1]. Ainsi, les études portant sur ce nutriment dans l'écosystème tout entier en général, et dans les eaux de surface en particulier, sont-elles toujours d'actualité. Tel est le cas particulier de la zone lagunaire II du système Ébrié, où les travaux de Bamba et al. [3] et Keumean et al. [3] ont mis en évidence son eutrophisation eu égard à la forte teneur en phosphates de ses eaux libres. Cependant, aucune information scientifique concernant le devenir de ce nutriment dans ses sédiments superficiels n'est disponible. C'est dans ce cadre que la présente étude a été réalisée. Elle a eu pour objectif principale d'évaluer la distribution et la mobilité du phosphore dans ces substrats. Les objectifs secondaires ont été l'évaluation de la distribution et la mobilité selon les protocoles de Golterman modifié [4] et de Bonzongo [5] d'une part, et de proposer une méthode d'extraction séquentielle du phosphore adapté à ces sédiments à partir de ces deux protocoles, d'autre part.

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation de la zone d'étude

La zone lagunaire II du système Ébrié est située à l'extrême Est de ce système, précisément entre 3°400000 et 3°500000 Ouest aux latitudes Nord comprise entre 5°200000 et 5°21176471. Les apports en eaux de cet écosystème aquatique sont marqués par celles de l'Océan Atlantique ; de celles des eaux météorites dominées par les apports de la rivière Mé à travers les lagunes Aghien et Potou, de la Comoé et les eaux météorites de ruissellement. Ses sédiments superficiels de cette zone lagunaire sont à forte dominance de sables grossiers [6].

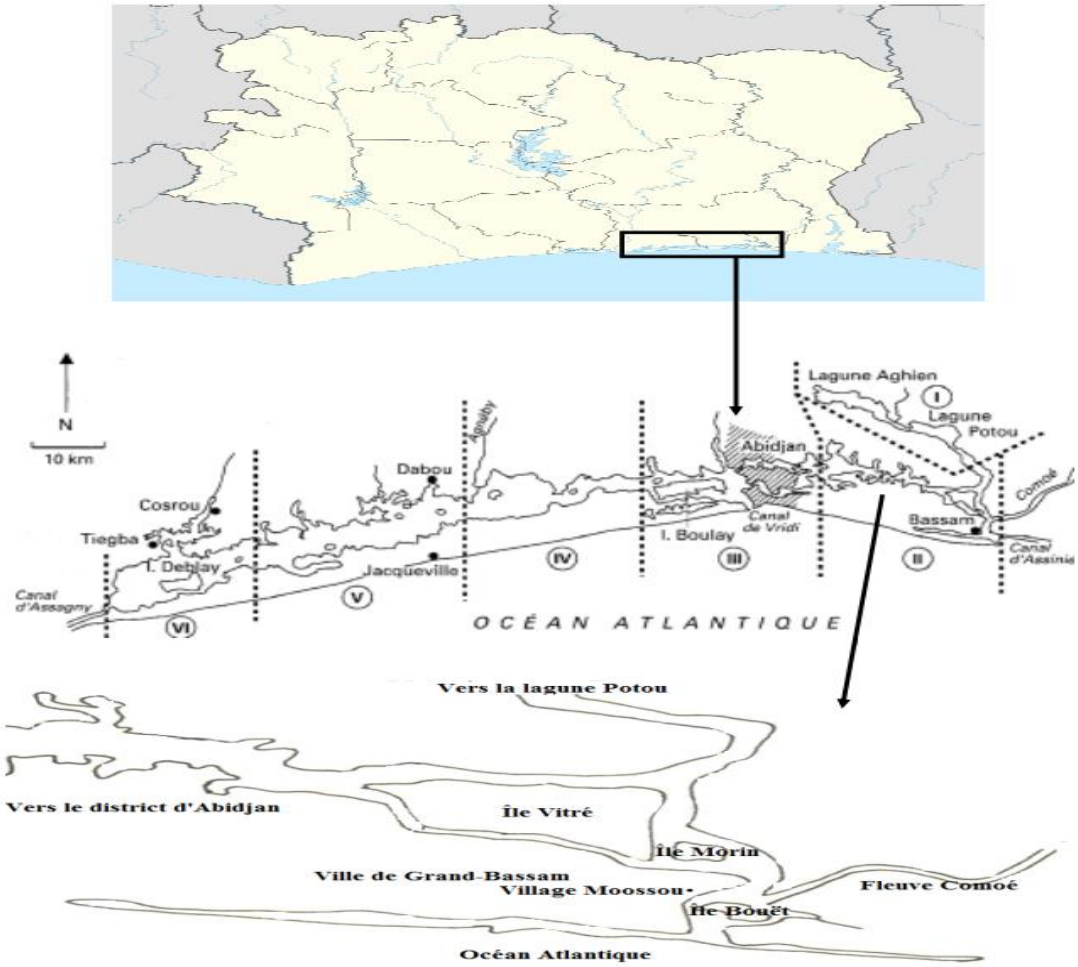


Figure 1: Situation géographique de la zone lagunaire II du système Ébrié [6].

2.2. Techniques expérimentales

Cette étude a été menée sur une année, de Juin 2020 à Mai 2021. Au cours de cette période, un prélèvement mensuel a été effectué sur ce plan d'eau dans cinq stations distinctes, soit une collecte de 60 échantillons au total.

Les échantillons de sédiments ont été prélevés à 5 cm en dessous de la surface des sédiments de cet estuaire lagunaire en utilisant une benne de type Van-Veen. Immédiatement prélevés, ils ont été conservés dans des flacons en polyéthylène. Au laboratoire, ils ont été séchés à l'étuve. Après séchage, les éléments très grossiers y ont été extrait par tri. Ils ont été par la suite réduit à des diamètres inférieurs à 0,2 mm par broyage doux. La mobilité et la distribution du phosphore dans ces substrats selon les méthodes de Golterman modifié [4]et de Bonzongo [5] ont été obtenus comme représenté par la figure 2. Ces deux protocoles ont en commun la mise en évidence des phosphore labile (P-labile), phosphore organique soluble (POS), phosphore lié au fer (P-Fe) et, phosphore lié au calcium (P-Ca), mais diffèrent par l'extractant et le temps utilisé. La norme AFNOR NF T 90-023 [7] a été utilisé pour la détermination de la teneur en chaque faction après traitement recommandé par chacune de ces deux protocoles.

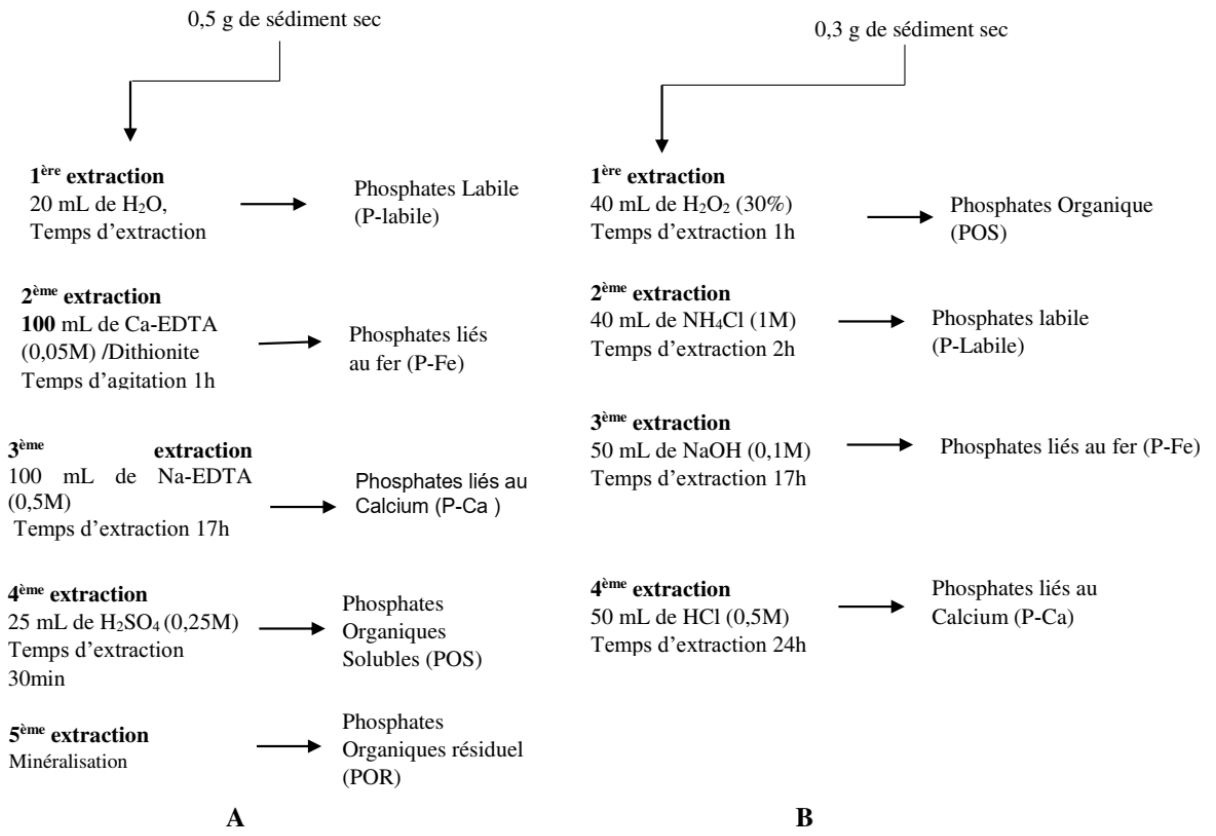


Figure 2 : Protocoles d'extraction séquentielle du phosphore utilisés dans cette étude (Golterman modifié [4] (A) ; Bonzongo [5] (B)).

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Le protocole de Golterman modifié [4] montrerait que le phosphore aurait été majoritairement sous forme de POR et, très faiblement sous forme de P-Labile dans ces sédiments superficiels. Le phosphore organique (POS+POR) (51,90%) aurait été nettement plus abondant que le phosphore minéral (P-Labile +P-Fe+P-Ca) (48,10%), biodisponible pour les végétaux aquatiques.

Quant au protocole de Bonzongo [5], il mettrait en évidence la présence du phosphore majoritairement sous forme de P-Fe et, très faiblement sous forme de P-Ca dans ces substrats. Le phosphore minéral (P-Labile + P-Fe + P-Ca) (73,40%) y est plus abondant que le phosphore organique (POS) (26,60%).

La teneur en P-Labile obtenue par le protocole de Golterman modifié [4] est légèrement plus faible que celle déterminée avec le protocole de Bonzongo [5]. Quant à leurs teneurs en POS et en P-Fe obtenues avec le protocole de Golterman modifié [4], elles ont été également moins importantes que celles obtenues avec le protocole de Bonzongo [5]. Cependant, leur teneur en P-Ca déterminée avec le protocole de Golterman modifié ([4] est plus importante que celle obtenue avec le protocole de Bonzongo [5].

Tableau 1 : Teneurs (%) en différentes fractions de phosphore obtenues avec les protocoles de Golterman modifié [4] et de Bonzongo [5] avec les sédiments superficiels de la zone II du système Ébrié sur la période d'étude.

Protocole de fractionnement du phosphore	Teneur en la fraction (%)par rapport à la teneur totale de fractions				
	P-Labile	POS	P-Ca	POR	P-Fe
Golterman modifié [4]	7,05	17,74	19,54	34,16	21,5
Bonzongo [5]	9	26,60	4,90		59,5

3.2. Discussion

Le phosphore particulaire (sédiments et matières en suspension) joue un rôle prépondérant dans l'eutrophisation des eaux de surface, car recevant une charge allochtone supérieure à celui endogène avec les fortes pressions anthropiques sur ces entités [8]. Le protocole de Bonzongo [4] ne tient pas compte du phosphore organique inerte. Ce qui aurait aussi conduit à une surestimation de l'abondance du phosphore minérale par rapport au phosphore organique avec ce protocole. En tenant compte de la dominance de la géologie du bassin versant de cet écosystème par Fe [9] d'une part, et l'usage intensif des engrais phosphatés sur son bassin versant [3] d'autre part, les résultats obtenus avec le protocole de Golterman [4] seraient plus probable. Ainsi, les risques d'eutrophisation des eaux de ce site lagunaire liés au phosphore particulaire auraient-ils été relativement élevés.

La très faible proportion du phosphore-Labile avec ces deux protocoles indiquerait que la faible eutrophisation des eaux de cette zone lagunaire directement lié à cette forme de phosphore. Par ailleurs, les résultats illustreraient que les utilisations de l'eau et du NH_4Cl serait tous deux adéquats pour la mise en exergue de cette forme de phosphore avec ces sédiments. La faible proportion de leur teneur en P-Fe déterminée avec le protocole de Golterman [4] par rapport à celle obtenue avec le protocole de Bonzongo [5] mettrait en exergue la sous-estimation de cette forme de phosphore en utilisant NaOH. Cela serait dû, selon Taoufik et Dafir [10], à une réprécipitation et/ou une réadsorption du phosphore dans une forme liée à Ca, favorisées par les conditions basiques. Ces réactions contribueraient donc à l'abondance de P-Ca dans ces sédiments avec le protocole de Golterman [4] relativement à celle avec le protocole de Bonzongo [5]. L'utilisation de H_2O_2 pour l'obtention du POS (protocole de Bonzongo [5] aurait été plus efficient que celle de H_2SO_4. Un résultats similaire a été obtenu par Taoufik et Dafir [10], qui expliqueraient ce fait par la solubilisation partielle de P-Fe et P-Ca par H_2O_2.

4. Conclusion et perspectives

Cette étude a permis de mettre en évidence une variabilité de la proportion des différentes fractions de phosphore dans ces sédiments selon le protocole utilisé. Cependant, il apparait que ces deux protocoles sont adéquats pour l'évaluation de P-Labile. Le protocole de Bonzongo semble plus être adapté pour la mise en évidence du POS et du P-Fe avec ces sédiments, tandis que celui de Golterman l'aurait été pour l'évaluation de leur teneur en P-Ca. Ce travail mérité d'autre poursuivie avec d'autres méthodes d'extraction séquentielle du phosphore pour la mise en place d'un protocole efficient pour les sédiments superficiels de cet écosystème aquatique.

5. Références bibliographiques

[1] Balasuriya B.T. G., Ghose A., Gheewala S. H., Prapaspongsa T., 2022. Assessment of eutrophication potential from fertiliser application in agricultural systems in Thailand. Sci. Tot. Environ., 833, 154993.

[2] Bamba S. B., Ouffoué S., Blé M. C., Soro M.B., Bakayoko S., 2008. Etat de l'environnement lagunaire de l'île Vitré (Grand-Bassam, Côte d'Ivoire): aspect physiques, chimiques et biologiques. Rev. Ivoir. Sci. Technol., 12: 77-92.

[3] Keumean K.N., Bamba S.B., Soro G., Soro M.B., Soro N., Biémi J., 2013. Évolution spatio-temporelle de la qualité physico-chimique de l'eau de l'estuaire du fleuve Comoé (Sud-est de la Côte d'ivoire). Inter. J. Biol. Chem. Sci, 7(4): 1752-1766.

[4] Golterman H.L., 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. Hydrobiol., 335: 87–95.

[5] Bonzongo J.C., Bertru G, Martin G.,1989. Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments : critiques etpropositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques. Arch. Hydrobiol.,116: 61–69.

[6] Mahi A.M.A., Yao M.K., Claon J-S., Trokourey A., 2022. Seasonal dynamics of trace metals in the waters from the lagoon area II of Ébrié system (Côte d'Ivoire). J. Global Ecol. Environ.;14(4):1-17.

[7] AFNOR NF T 90-023, 1982. Essai des eaux, dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total. Septembre 1982, France.

[8] Duan Y-a, Chen X-s,Huang Y., Zhang Y., Wang P., Duan X-x, Qin X-y., Zou Y-a, Deng Z-m., Qi-lin Zhao Q-l., 2022. Potential risk of eutrophication in the deepest lake of Southwest China: Insights from phosphorus enrichment in bottom water. J. Contam. Hydrol., 253: 104127.

[9] Koffi I., 2008. Les sociétés d'état dans le processus de développement de la Côte d'Ivoire de 1960 à 2000. Cas de la SODEMI. Mémoire de DEA en histoire contemporaine, Université Félix Houphouët-Boigny, Abidjan, Côte d'Ivoire,

[10] Taoufik M., Dafir J. E., 2002. Comportement du phosphore dans le sédiment des barrages de la partie aval du bassin versant d'Oum Rabiaa (Maroc). Rev. Sci. Eau, 15(1), 235–249.

Modélisation de la production de biogaz par digestion anaérobie à partir des pelures de plantains et d'ignames

KOUAME Koffi kan Raymond [1*], KOUAKOU Adjoumani Rodrigue [1], Abolle ABOLLE[1], EHOUMAN Ahissan Donatien [1]; GBANGBO Konan Rémis [2, 3*], YAO Benjamin [2, 4]

[1] Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie du Milieu (LTPCM), UFR Sciences Fondamentales Appliquées, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire, B.P. 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire
[2] Laboratoire des Procédés Industriels et de Synthèses des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB); BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire
[3] Laboratoire d'Hydraulique et de Traitement des eaux, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB) ; BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ;
[4] Centre d'Excellence Africain pour la Valorisation des déchets en produits à haute valeur ajoutée (CEA-VALOPRO), Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB); BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ;
**Email : kouamekoffikanraymond@gmail.com*

Résumé

La Côte d'Ivoire produit une importante quantité de plantains et d'ignames. Ces vivriers génèrent une quantité considérable de déchets dont les pelures. La méthanisation se révèle comme une alternative pour la gestion de ces déchets [1-3]. L'objectif de cette étude était de modéliser la quantité de biogaz produite par digestion anaérobie à partir des pelures de plantains et d'ignames en condition mésophile. Ainsi**,** après une caractérisation des résidus, des essais de méthanisation en mode batch suivant un plan de mélange ont été effectués pendant 40 jours. Les résultats expérimentaux ont permis d'établir un modèle quartique spécial. C'est un modèle très significatif avec une valeur F de 1268,01 avec une probabilité significativement inférieure à 0,0001. De plus, ce modèle a un coefficient de détermination (0,9994) et un coefficient de détermination ajusté (0,9986) très satisfaisants. Il peut donc être utilisé pour avoir un bon rendement de biogaz dans le cadre d'une digestion anaérobie de ces résidus en condition mésophile. Cependant, étudier la cinétique de la méthanisation en vue du dimensionnement de l'appareillage dans le cadre d'une mise en œuvre à l'échelle pilote et de procéder à la purification du biogaz serait plus avantageux.

Mots clés : biogaz ; modélisation ; plantain ; igname

Modeling of biogas production by anaerobic digestion from plantain and yam peels

Abstract

Côte d'Ivoire produces a large quantity of plantains and yams. These food crops generate a considerable amount of waste, including peels. Methanization is emerging as an alternative for the management of this waste [1-3]. The objective of this study was to model the amount of biogas produced by anaerobic digestion from plantain and yam peels under mesophilic conditions. Thus, after a characterization of the residues, anaerobic digestion tests in batch mode following a mixing plan were carried out during 40 days. The experimental results allowed to establish a special quartic model. It is a highly significant model with an F-value of 1268.01 with a probability significantly less than 0.0001. Moreover, this model has a very satisfactory coefficient of determination (0.9994) and adjusted coefficient of determination (0.9986). Therefore, it can be used to have a good biogas yield in anaerobic digestion of these residues in mesophilic condition. However, it would be more advantageous to study the kinetics of the methanization in order to size the equipment for a pilot scale implementation and to proceed to the purification of the biogas.

Keywords : biogas; modeling; plantain; yam

1. Introduction

L'activité humaine a toujours été génératrice de déchets qui, souvent constituent une source potentielle de maladies occasionnées par la pollution de l'air, des eaux et des sols **[4]**. En Côte d'Ivoire, plus de 1,624 million de tonnes de déchets alimentaires sont générés chaque année, ce qui représente 40 à 65% des déchets solides municipaux **[5]**. La quantité de déchets alimentaires générés pourrait augmenter en raison de la croissance démographique et de l'urbanisation rapide. Ces déchets se retrouvent souvent dans les institutions telles que les restaurants qui génèrent d'importantes quantités de déchets alimentaires **[6]**. Cependant, la récupération de l'énergie contenue dans ces déchets alimentaires est une opportunité économique, mais aussi un enjeu important pour le développement durable recherché **[7].** Dans ce contexte, la digestion anaérobie apparait comme une méthode appropriée pour le traitement

de ces déchets **[3]**. C'est un processus naturel et spontané de la biodégradation de la matière organique fermentescible qui s'accompagne de la production d'un biogaz riche en méthane que l'on peut récupérer **[8]**. Le biogaz produit par la digestion anaérobie des déchets alimentaires peut donc être utilisé comme une autre source d'énergie **[9]**. Dans les pays en voie de développement, l'utilisation des énergies renouvelables et la préservation de l'environnement sont devenues des enjeux incontournables **[10]**. En Côte d'Ivoire, l'igname et le plantain occupent une place de choix parmi les cultures vivrières. Malgré tous les biens que nous procurent ces denrées, leur consommation entraîne une quantité considérable de déchets dont les pelures, impropres à notre environnement. Comme tout autre déchet, leur élimination pose un défi aux consommateurs en raison de la faiblesse des systèmes de gestion de déchets dans les pays en voie de développement **[11]**. Cette étude vise à valoriser les épluchures de plantain et d'igname par la méthanisation. Spécifiquement, il s'agit, à l'aide la méthodologie des surfaces de réponse de modéliser leur rendement en biogaz.

2. Matériel et méthodes

2.1. Substrats

La biomasse végétale ayant servi de substrat dans cette étude est composée de pelures de plantains, d'ignames et la bouse de bovins. Les pelures de plantain et d'igname sont issues des restaurants de la ville de Yamoussoukro. La bouse de bovins provient de la ferme de l'Institut National Polytechnique Houphouet-Boigny (INP-HB) de Yamoussoukro. Avant toute analyse, les résidus de plantain et d'igname ont été broyés au mixeur pour leur accès facile aux micro-organismes, contrairement à la bouse qui n'a de prétraitement. La figure 1 présente les images des échantillons.



Figure 1 : Pelures de plantains (A) ; Pelures d'ignames (B) ; Bouse de bovins (C)

2.2. Essais de digestion anaérobie

Les proportions de mélange ont été définies par le logiciel *Design Expert 11* conformément au plan de mélange centré avec accroissement (*Augmented Simplex-centroid designs*) de Henry Scheffé. Ces proportions étaient basées sur la quantité de matière volatile contenue dans les épluchures de plantains, d'ignames et la bouse de bovins que nous avons fixés à 16 g(SV) par mélange.

Tous les essais ont été réalisés dans des digesteurs de type discontinu pendant 40 jours. Le digesteur expérimental est un récipient de 1200 mL avec un volume utilisable de 1000 mL et un espace de tête de 200 mL. Une fois le déchet dans le digesteur, 50 mL d'eau distillée a été ajouté à chaque digesteur pour être fermé hermétiquement avec un bouchon à vis et placé dans un dispositif thermostaté à 37 ± 2°C à l'aide d'un régulateur thermique JBL PROTEMP S 300. La production journalière de biogaz a été mesurée par la méthode du déplacement d'eau **[12]**. Le schéma ci-contre (Figure 2) représente le dispositif réalisé pour mener à bien nos essais de digestion anaérobie.

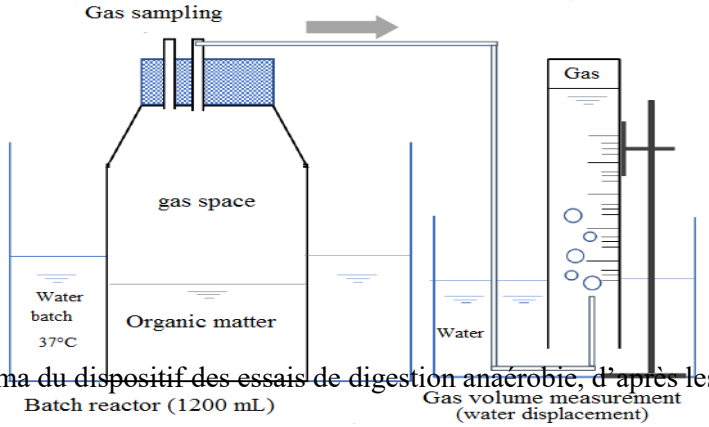


Figure 2. Schéma du dispositif des essais de digestion anaérobie, d'après les travaux de **[13]**

2.3. Modélisation de la production du biogaz

Pour trouver un modèle un modèle qui explique la production du biogaz, la méthodologie des surfaces de réponse a été employée. Cette méthode se caractérise par une adhérence élevée aux données expérimentales pour décrire la réalité étudiée **[14]**. Elle met aussi en évidence les contributions des facteurs à partir des coefficients du modèle de régression en identifiant les facteurs significatifs et ceux qui ne le sont pas **[15]**.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats des essais de digestion anaérobie

Les résultats des essais de digestion anaérobie sont consignés dans le tableau 1. Ils révèlent que le rendement du biogaz se situe entre 128 mL et 565 mL. L'essai 9 (1/6Plantain ; 2/3Igname ;1/6Bouse) a enregistré la plus grande quantité de biogaz avec 565 mL. A l'opposé, l'essai 11 (Plantain) en a fourni la plus petite quantité avec 128 mL. Ces données ont servi à l'établissement du modèle de prédiction du rendement de biogaz.

Tableau 1 : Quantités de biogaz issues des différents essais

Ordre des essais	**Résultats expérimentaux**
Standard	Biogaz (mL)
2	373
9	565
10	502
6	556
5	241
13	407
3	410
8	370,5
15	249
14	491,4
4	485
7	555,6
12	368,2
11	128
1	133

3.2. Modèle prédictif de la production du biogaz

Grâce à la méthodologie des surfaces de réponse, nous avons pu établir un modèle de prédiction de la quantité de biogaz à partir des résultats issus des essais (Tableau 2). Le modèle quartique spécial a été retenu comme étant celui qui permettrait d'expliquer et comprendre les facteurs influençant le rendement du biogaz. De même, les coefficients du modèle et leurs significativités statistiques ont été évalués par le logiciel *Design Expert 11* pour ensuite établir l'équation de régression du modèle (1).

$$\mathbf{Y} = +\,130{,}84\mathbf{X1} + 370{,}94\mathbf{X2} + 408{,}84\mathbf{X3} + 951{,}98\mathbf{X1X2} - 96{,}62\mathbf{X1X3} + 669{,}93\mathbf{X2X3} + 1440{,}20\mathbf{X1^2X2X3} + 2581{,}83\mathbf{X1X2^2X3} + 3168{,}63\mathbf{X1X2X3^2} \quad (\mathbf{1})$$

Dans cette équation, X1, X2 et X3 sont les valeurs codées des proportions des pelures de plantain, d'igname et la bouse de bovins respectivement, Y étant la quantité de biogaz. Le signe positif en face d'un terme indique un effet synergique, par contre tout signe négatif indique un effet antagoniste sur la réponse **[16].** Ce modèle de régression peut être matérialisé par une surface de réponse **[17]**. La figure 3 est une illustration du modèle quartique spécial développé dans le cadre de cette étude.

En vue de déterminer la significativité du modèle quartique spécial, une analyse sa variance (ANOVA) a été faite comme indiquée dans le tableau 2. L'ANOVA a été fourni par le logiciel *Design Expert 11* pour déterminer la pertinence et la significativité du modèle. Ce tableau révèle que notre modèle est très significatif en raison d'une valeur F de 1268,01 ayant une probabilité significativement inférieure à 0,0001 **[18]**. Outre cela, le R^2 de 0,9994 et le R^2 ajusté de 0,9986 sont très proche de l'unité. Cette

ANOVA insinue donc que le modèle peut être utilisé pour prédire le rendement du biogaz à partir de la digestion anaérobie des résidus considérés.

Tableau 2 : Résultats de l'ANOVA du modèle quartique spécial

Source	Dév. std	Moyenne	R^2	$R^2_{ajusté}$	F-value	p-value	
Modèle	5,40	388,98	0,9994	0,9986	1268,01	< 0.0001	significatif

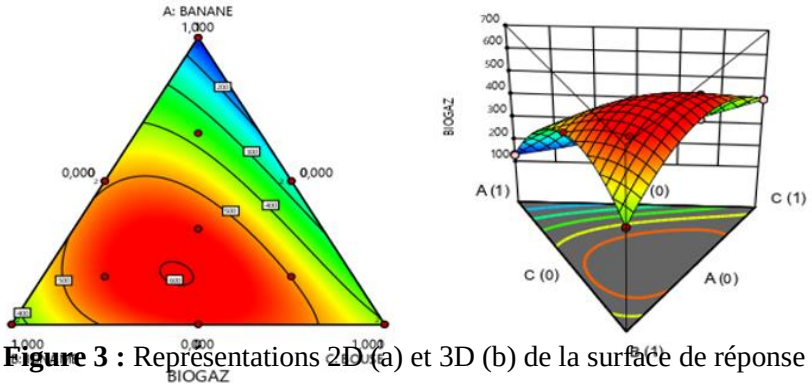


Figure 3 : Représentations 2D (a) et 3D (b) de la surface de réponse

4. Conclusion

En somme, ce travail a porté sur la modélisation de la production de biogaz à partir de la digestion anaérobie des pelures de plantains, d'ignames et la bouse de bovins en condition mésophile. Une caractérisation physico-chimique nous a révélé l'aspect méthanisable de ces résidus de par leurs teneurs en matières volatiles très élevés. Grâce à la méthodologie des surfaces de réponse, un modèle de prédiction de la quantité du biogaz a été établi à partir des résultats issus des essais de digestion anaérobie. C'est un modèle quartique spécial validé à l'aide d'une ANOVA significative. Il peut donc être utilisé pour prédire le rendement de biogaz dans le cadre d'une digestion anaérobie des pelures de plantain, d'ignames et la bouse de bovins en condition mésophile. Cependant, une étude de la cinétique de la méthanisation en complément à ce modèle en vue du dimensionnement de l'appareillage dans le cadre d'une mise en œuvre à l'échelle pilote serait plus avantageux.

5. Références bibliographiques

[1] Kouakou, A. R., Abollé, A., Kouadio, M. C., Akossi, M. J. C., Ehouman. A. D., & KOUASSI, E. K. (2022). Estimation of the Energy Potential by Anaerobic Digestion of Food Waste at Nangui Abrogoua University: Codigestion of Food Waste With Cow Dung. *Journal of Ultra Chemistry,18(3),37-43.*

[2] Oumoul-Kairou, K. D. I., Tsuanyo, D., Kouakou, A. R., & Yao K. B. (2022). The Effect of pH Variation in Biogas Production: Impact of Cocoa Pods and Empty Palmyra Palm Bunches. *Waste and Biomass Valorization*, 1-8.

[3] Romero-Güiza, M. S., Vila, J., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J. M., & Astals, S. (2016). The role of additives on anaerobic digestion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1486–1499.

[4] Ikram, B. (2021). Optimisation du rapport Carbone / Azote des résidus agricoles et des déchets alimentaires par codigestion anaérobie : expérimentation et étude cinétique.

[5] 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(4), 142–145.

[6] Kouakou, A. R., Ehouman, A., D. & Kouadio, M., C. (2021). Comparison of the Energy Recovery Potential Using Life Cycle Assessment of Municipal Solid Waste of Abidjan (Côte d ' Ivoire). *International Journal of Energy and Power Engineering*, 10(1), 20–29.

[7] 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(July), 408–415.

[8] Laskri, N., Hamdaoui, O. & Nedjah, N. (2007). Traitement et valorisation des déchets par procédé de digestion anaérobie : production du biogaz. *Revue des Energies Renouvelables CER'07 Oujda* (2007) 23 – 26.

[9] Pisutpaisal, N., Boonyawanich, S., & Saowaluck, H. (2014). Feasibility of Biomethane Production from Banana Peel. *Energy Procedia*, 50, 782–788.

[10] Volona, A. R. (2015). Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires : expérimentation et modélisation. HAL Id : tel-01160954.

[11] Uhuegbu, C., C. & Onuorah, L., O. (2014). Production of biogas from plantain peels. Research *Journal in Engineering and Applied Sciences*. 3(2) 145-150.

[12] Adou, K. E., Kouakou, A. R., Ehouman, A. D., Tyagi, R. D., Drogui, P., & Adouby, K. (2022). Coupling anaerobic digestion process and electrocoagulation using iron and aluminium electrodes for slaughterhouse wastewater treatment. *Scientific African*, 16, e01238.

[13] Elsayed, M., Andres, Y., Blel, W., Gad, A., & Ahmed, A. (2016). Effect of VS organic loads and buckwheat husk on methane production by anaerobic co-digestion of primary sludge and wheat straw. *Energy Conversion and Management*, 117, 538–547.

[14] Benyounis, K. Y., & Olabi, A. G. (2008). Optimization of different welding processes using statistical and numerical approaches - A reference guide. *Advances in Engineering Software*, *39*(6), 483–496.

[15] Montingelli, M. E., Benyounis, K. Y., Quilty, B., Stokes, J., & Olabi, A. G. (2017). Influence of mechanical pretreatment and organic concentration of Irish brown seaweed for methane production. *Energy*, *118*, 1079–1089.

[16] Alahiane, S., Qourzal, S., Sennaoui, A., El Ouardi, M., & Assabbane, A. (2016). Modélisation et optimisation de la photoélimination du rouge réactif 120 en milieu aqueux en présence de TiO_2 supporté. *Journal of Materials and Environmental Science*, *7*(2), 638–647.

[17] Aydram, R., Alizade, H. H. A., Rasouli, M., & Shadidi, B. (2021). Simplex centroid mixture design for optimizing and promoting the anaerobic co-digestion performance of sheep blood and cheese whey. *Journal of Renewable Energy and Environment*, *8*(3), 8–15.

[18] Briton, B. G. H., Yao, B. K., Richardson, Y., Duclaux, L., Reinert, L., & Soneda, Y. (2020). Optimization by Using Response Surface Methodology of the Preparation from Plantain Spike of a Micro-/Mesoporous Activated Carbon Designed for Removal of Dyes in Aqueous Solution. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *45*(9), 7231–7245.

Etude chimique et évaluation des activités trypanocide et antifongique des feuilles de *Monodora crispata* Engl. et Diels et de *Monodora tenuifolia* Benth. (Annonaceae)

Kablan Ahmont Landry Claude[1,2,3,5*], Kablan Richmond Jean-Francois[2], Kabran Aka Faustin[3], Ballo Daouda[3], Dade Joël Maxime Eric[3], Touré Daouda[1], Konan Dibi Jacques[4], Ouattara Logopho Hyacinthe[1], Bories Christian[5], Touré Abdoulaye[1], Attioua Koffi Barthelemy[3], Champy Pierre[5]

[1]UFR Sciences Biologiques, Université Peleforo GON COULIBALY, Korhogo, Côte d'Ivoire
[2]Laboratoire de COVACHIM-M2E EA 3592, Campus de Fouillole, UFR SEN, Département de Chimie, B.P. 250, 97157 Pointe-à-Pitre Cedex
[3]Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, UFR SSMT, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire
[4]Laboratoire de Chimie Bio Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN), UFR SFA, Université NANGUI ABROGUA, 02 BP 0801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire
[5]Équipe Chimie des Substances Naturelles, BioCIS, Université Paris-Saclay, CNRS, 5 Rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France
(*) : *Auteur de correspondance* : KABLAN Ahmont Landry Claude, 002250777335020, E-mail : kablanahmont@yahoo.fr

INTRODUCTION

Monodora crispata et Monodora tenuifolia apprtiennent à la famille *des Annonaceae. M. crispata* est une espèce non exploitée en médecine traditionnelle ivoirienne à la différence de *Monodora tenuifolia* [**1**]. Cependant, nous nous sommes intéressés à ces deux espèces pour leur appartenance à la grande famille des Annonaceae, dont la littérature abonde sur leurs utilisations possibles et leur potentiel pharmacologique [**2**]. La trypanosomiase Humaine Africaine (THA), encore appelée maladie du sommeil est une pathologie endémique en Afrique subsaharienne. Elle est géneralement mortelle sans traitement. Les maladies fongicides sont des infections provoquées par des champignons microscopiques. L'objectif de ce travail est de caractériser les molécules présentes dans les extraits méthanoliques des feuilles de ces espèces et ensuite d'évaluer les activités trypanocide et antifongique.

I. MATÉRIEL ET MÉTHODES

❖ Matériel végétal

Les feuilles de *Monodora crispata et de Monodora tenuifolia* ont été récoltées à Adiopodoumé (Côte d'Ivoire) en décembre 2014. Elles ont été identifiées et authentifiées au Centre National de Floristique de l'UFHB.



Photo : *Monodora crispata et M. tenuifolia* (Annonaceae)

I.2. METHODES

I.2.1. Extraction

Les feuilles séchées et broyées des deux espèces ont été extraites avec le méthanol à froid pendant 24 heures.

I.2.2. Purification, isolement et détermination structurale

Les deux extraits obtenus ont été fractionnés par chromatographie sur colonne de gel de silice et de gel de Sephadex LH-20. Les structures ont été élucidées grâce au spectre de masse en Haute Résolution, à l'IR, à l'UV et à la RMN (^{1}H et ^{13}C).

I.2.3. Activité trypanocide

Les essais ont été effectués au Laboratoire de Chimiothérapie Antiparasitaire de la faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry UMR CNRS 8076 BioCIS, en utilisant la souche GVR 35 (*Glascow Veterany Research*) de *Trypanosoma brucei brucei* obtenue auprès du Pr Jennings. La méthode utilisée est celle rapportée par Kablan [**2**].

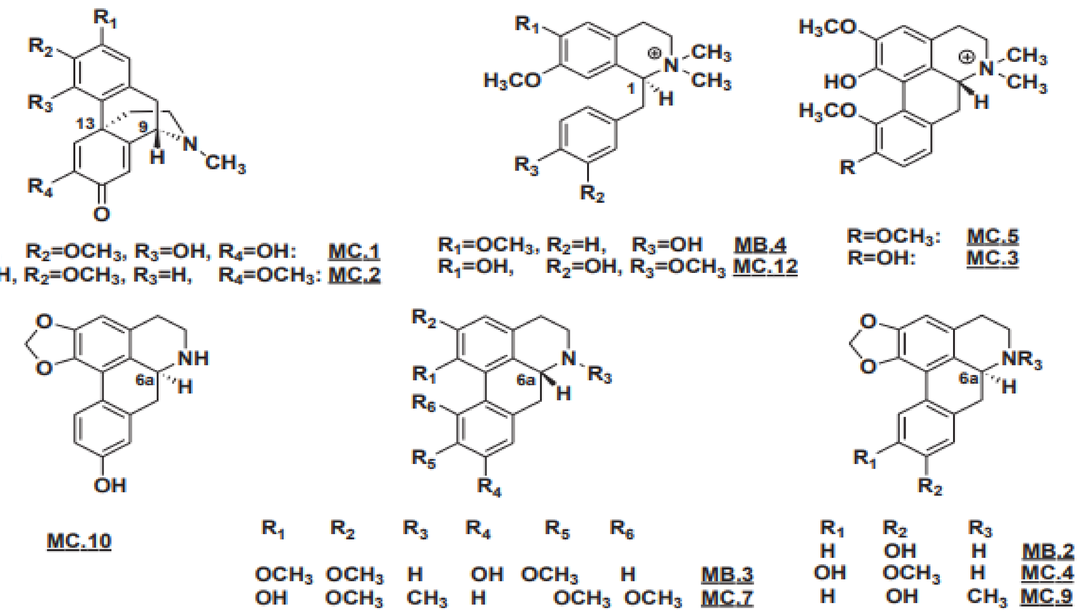
I.2.4. Activité antifongique

Les souches de référence pour ce test ont été *Aspergillus fumigatus* IP 2279.94 et *Candida albicans* UMIP, de l'Institut Pasteur de Paris. La méthode utilisée est celle réalisée par Kablan [**2**].

II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

II.1. ETUDE CHIMIQUE

Douze alcaloïdes de type isoquinoléique ont été isolés chez *M. crispata* (MC1-MC-12) et *M. tenuifolia* (MC-12). Le composé MC-12 a été identifié chez les deux espèces étudiées.



$ Produit nouveau dans l'espèce, mais déjà connu ; € Produit connu dans l'espèce

(+)-anolobine (**MB.2**)$; (+)-laurotetanine (**MB.3**)$; (-)-*N*-méthylarmeparvine (**MB.4**)$; (-)-mocrispatine (**MC.1**)€ ; (-)-pallidine (**MC.2**)€ ; (+)-menispermine (**MC.3**)$; ; (+) - listeférine (**MC.4**)$; (+)-magnoflorine (**MC.5**)$;(+)-corydine (**MC.7**)$; (+)- roemeroline (**MC.9**)$; (-)- anolobine (**MC.10**)$; $ (-)-xylopilidine (**MC.12**)$

Figure 1: Isoquinoléines isolées des feuilles de *M. crispata* et de *M. tenuifolia* (Annonaceae)

II-2-ETUDE BIOLOGIQUE

La (+)-listeferine, isolée de *M. crispata* a montré une activité moyenne contre *T. brucei brucei* (trypomastigote) avec une CL_{100} de 15,6 mg/L. Outre la (+)-listeferine, les autres composés ne présentent pas d'activités intéressantes sur le parasite et les champignons utilisés pour les tests biologiques [**2**] .

Tableau I: Activités trypanocides *in vitro* des extraits et des molecules isolées de *M. crispata*

PRODUITS	*Trypanosoma brucei brucei*	
	CL_{100} (mg /L)	CL_{100} (µM)
Extrait méthanolique basique	125,0	-
Extrait méthanolique neutre	125,0	-
Extrait chlorométhylénique neutre	31,3	-
Extrait éthero-pétrolique	62,5	-
PROMORPHINANES		
(-)-mocrispatine (**MC.1**)	62,5	199,68
(-)-pallidine (**MC.2**)	62,5	191,13
APORPHINES		
(+)-ménispérmine (**MC.3**)	125,0	351,12
(+)-listeferine (**MC.4**)	15,6	50,02
(+)-magnoflorine (**MC.5**)	> 125,0	> 365,50
(+)-analobine (**MC.6**)	62,5	222,42
(+)-corydine (**MC.7**)	62,5	183,28
(+)-laurotetanine (**MC.8**)	62,5	191,13
(+)-réoméroline (**MC.9**)	62,5	211,86
(-)-anolobine (**MC.10**)	32,3	114,95
TETRABENZYL-HYDROISOQUINOLEINES		
(-)-N-méthylarmépavine (**MC.11**)	250,0	762,20
(-)-xylopinidine (**MC.12**)	> 125,0	> 363,37
Mélarsoprol (Mel W)	**0,2**	**0,4**

CONCLUSION

L'étude chimique des feuilles de M. crispata et de *M. tenuifolia* a permis d'isoler 12 alcaloïdes de type isoquinoléines. La (+)-listeferine, isolée de *M. crispata* a montré une activité moyenne contre *T. brucei brucei* (trypomastigote) avec une CL_{100} de 15,6 mg/L. Ceci est en accord avec les données de la littérature qui ne mentionnent pas d'activités anti-parasitaire et anti-fongique pour les différents composés isolés. En perspectives, les alcaloïdes seront évalués afin de vérifier leur propriété sédative et leur effet dépresseur sur le système cardiaque.

Références bibliographiques

[**1**] Kablan L., Dade J., Okpekon T., Roblot F., Djakouré L.A. Champy P. Alkaloids from the leaves of *Monodora crispata* Engl. and Diels and *M. brevipes* Benth. (Annonaceae). *Biochem. System. Ecol.*, 2013, 46, 162-165. [**2**] Kablan Landry. Etudes chimique et biologique de plantes issues de la flore de Côte d'Ivoire: Monodora brevipes Benth., Monodora crispata Eng. et Diels (Annonaceae), *Erythrophleum suaveolens* (Guill. et Perr.) Brenan (Fabaceae) et *Sacoglottis gabonensis* Urb. (Humiriaceae). Thèse uniue, Université Félix HOUPHOUET-BOIGNY, 2014, 255 pages

Perception des populations riveraines pour la gestion durable de la Reserve de Biosphère de Ziama, République de Guinée

Zaou SOROPOGUI [1*] ; Pepe MONEMOU [2] ; Pé Louoguéa SIMMY [1] ; Bemba MAGASSOUBA [3] ; Aïssata CAMARA[4]

[1] Université de N'Zérékoré, Faculté des Sciences et Techniques, BP 50, N'Zérékoré, République de Guinée
[2] Université de N'Zérékoré, Faculté des Sciences de l'Environnement, BP 50, N'Zérékoré, République de Guinée
[3] Université Gamal Abdel Nasser de Conakry (UGANC), BP 1147, Conakry, République de Guinée

[4] Consultante indépendante, professeur des Universités, membre de CAMES, BP 1147, Conakry République de Guinée

*** Correspondance, courriel :** ***zasoropogui@gmail.com***

RESUME
Depuis une trentaine d'années, la Réserve de Biosphère de Ziama (RBZ) est successivement victime des activités anthropiques par les effets de la croissance démographique. L'objectif de cette étude, est d'évaluer la perception des populations riveraines pour la gestion durable de la RBZ. Pour l'atteindre, des entrevues semi-directives ont été réalisées auprès de 66 exploitants de bas-fonds dans les villages de Bôo et Baimani. Les résultats ont montrés que, le niveau d'instruction des enquêtés est très faible (51, 52%) et 56, 06% ont à charge 10 à 15 personnes. Le revenu issu de l'exploitation des bas-fonds est faible (8 000 000 à 12 250 000 GNF, soit de 550 000 à 815 000 FCFA/an), qui pousse les populations à s'infiltrer dans la RBZ. Ainsi, 77, 27% des interviewés se reconnaissent exploitants des PFNL d'origine végétale pour leur valeur économique (4 00 000 à 15 000 000 FG soit de 270 000 à 1 000 000 FCFA/an). En plus, 67% demandent à l'état, des aides d'amélioration de culture, sanitaire, alimentaire et financiers pour la satisfaction des besoins primaires afin d'assurer une gestion durable de ladite réserve.
Mots clés : Réserve de Biosphère de Ziama; Pression anthropique; exploitant de bas-fonds; gestion durable

ABSTRACT
For thirty years, the Ziama Biosphere Reserve (RBZ) has successively been the victim of human activities through the effects of population growth. The objective of this study is to assess the perception of local populations for the sustainable management of the RBZ. To achieve this, semi-structured interviews were conducted with 66 lowland farmers in the villages of Bôo and Baimani. The results showed that the level of education of the respondents is very low (51.52%) and 56.06% are responsible for 10 to 15 people. The income from the exploitation of lowlands is low (8,000,000 to 12,250,000 GNF, or 550,000 to 815,000 FCFA/year), which pushes people to infiltrate the RBZ. Thus, 77.27% of the interviewees recognize themselves as operators of NWFPs of plant origin for their economic value (4,000,000 to 15,000,000 FG or 270,000 to 1,000,000 FCFA/year). In addition, 67% ask the state for aid to improve culture, health, food and finance to meet basic needs in order to ensure sustainable management of the said reserve.
Keywords: Ziama Biosphere Reserve; Anthropogenic pressure; lowland operator; sustainable management

I. INTRODUCTION

Les Forêts tropicales constituent de nos jours, des meilleures réserves pour la diversité biologique d'une nation. Quoique, ces réserves participent fortement dans l'assurance des services éco-systémiques pour la satisfaction des besoins de populations locales et la conservation de la biodiversité [1].

En Afrique de l'ouest, la plupart des forêts ont été classées pendant la période coloniale à travers l'instauration de la politique d'aménagement et de gestion formelles [2]. Cette politique s'est succédée avec des lois faisant foi à la promotion de limiter un certains nombres de pratiques d'exploitation dans le but de sauvegarder la biodiversité [3, 4].

En République de Guinée, les écosystèmes forestiers à l'instar des autres, ne sont pas épargnés de ces pratiques. Dans le but d'une gestion durable, la Guinée a voté les articles 138 et 139 du code forestier, autorisant des droits d'usages à la population vivant à l'intérieur ou à proximité des domaines forestiers pour la satisfaction des besoins primaires [5].

De nos jours avec la croissance démographique, les terres cultivables sont devenues insuffisantes et deviennent sources de conflits domaniaux entre les fils d'une même localité [6]. Ces facteurs poussent les populations vers les aires protégées du pays et abusent les droits d'usages [7, 8]. Pourtant, ces populations riveraines ont souvent la vocation de préserver durablement la biodiversité pour le maintien des valeurs ancestrales [9, 10].

En effet, la Réserve de Biosphère de Ziama (RBZ) située au sud-est du pays, n'est pas épargnée de ces perturbations anthropiques. Elle est la seule en Guinée à être classée avec des villages à l'intérieur. Alors, il est nécessaire de connaitre la perception de ces populations et prendre en compte leur préoccupation afin d'assurer une gestion durable de ladite réserve.

II. MATERIEL ET METHODES

2.1 Présentation de la zone d'étude

L'étude a été menée dans la Réserve de Biosphère de Ziama (RBZ) située au sud-est de la Guinée avec une superficie de 119 019 ha entre 8°03 à 8° 32 de latitude Nord et 9° 08 à 9° 32 de longitude Ouest. Elle a été classée en réserve de biosphère en 1981 par l'UNESCO [11]. Ensuite, elle est entourée par 5 communes rurales, composées de 35 villages avec une population de 73 175 habitants soit 18,9 hab/km2 en 2018 [12]. Le climat est de type tropical humide avec une pluviosité de 2700 mm/ an et une température variant entre 17,7°c et 30,4°c (**Figure 1**). La végétation est composée d'un étage inférieur dominée par un groupement végétal de Parinari excelsa Sabine et un étage supérieur dit « montagnard » dominé par un groupement végétal de Triplochiton scleroxylon K. Schum [13]. En effet, deux villages (Bôo et Baimani) situés sur l'axe Irié – Noborotono, ont été choisis pour la présente étude. Le choix de ces villages était dû à leur enclavement et ces populations ne peuvent bénéficiées d'autres Produits Forestiers Non Ligneux (PFNL) en dehors de la réserve qui les entoure.

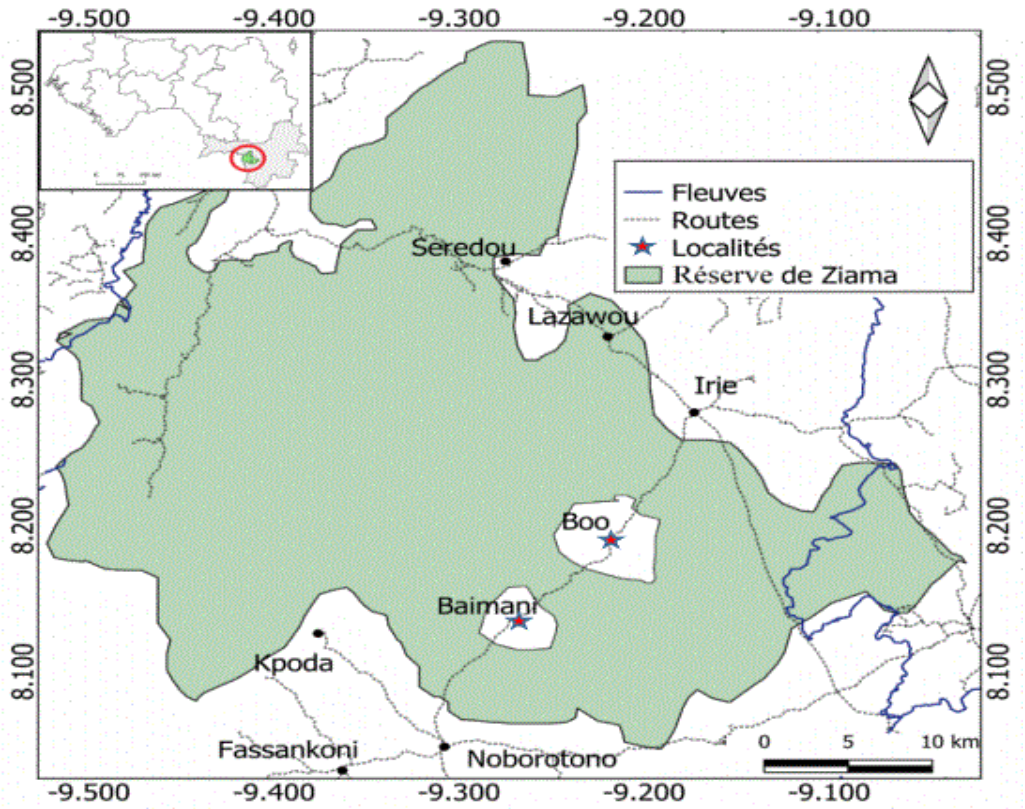


Figure 1: *carte de la Reserve de Biosphère de Ziama*

2.2 Collecte des données

Les données ont été collectées sur la base des fiches enquêtes socioéconomique auprès des populations d'au moins 20 ans dans les villages d'étude. Ainsi des rencontres ont été organisés dans chaque village, avec les membres de bureaux de commutés de gestion pour expliquer l'objectif de la présente étude. A l'issu de ces rencontres, des personnes reconnues exploitants des bas-fonds dans la RBZ ont été identifiées [14]. A l'aide des fiches d'enquêtes, les interviews individuelles et semi-structurées ont été orientées sur le profil socioéconomique auprès des responsables de ces familles [15]. Au total, 66 responsables de famille des exploitants de bas-fonds ont été interviewés [16]. Ainsi, toutes les réponses données en langue locale étaient directement traduites en français à travers un guide [17].

2.3 Traitement et analyse des données

Les données collectées ont été résumées et restitués sous formes de tableaux et de figures dans le logiciel Excel 2013. Ainsi, l'analyse de ces données était essentiellement basée sur le calcul des fréquences de réponse et d'utilisation selon les formules suivantes:

$$\mathrm{Fr} = \frac{ni}{N} * 100$$

Avec F = fréquence (%), N = nombre total de personnes enquêtées et ni = nombre de personnes d'une variable définie.

Fréquence d'utilisation

La fréquence d'utilisation (F) d'une espèce est calculée suivant l'équation :

$$\mathrm{Fu} = \frac{s}{N} * 100$$

Avec s: nombre de personnes ayant donné une réponse positive (Oui) pour l'exploitation des Produits Forestiers Non Ligneux dans la RBZ en dehors des bas-fonds; N: le nombre total de personnes enquêtées. Lorsque F tends vers 0, l'espèce est moins exploitée et lorsque F tend vers 1 00, l'espèce

citée est plus exploitée [18]. Ainsi, le logiciel QGIS 2. 10 Pisa, nous a permis d'élaborer la carte de la zone d'étude.

III. RESULTAT

3.1 Enquête socioéconomique des exploitants de bas-fonds

3.1.1 Profil des exploitants

3.1.1.1 Age des personnes interrogées

L'âge des interviewés varie de 20 à 70 ans avec une moyenne variant entre 40 à 50 ans (**Figure 2**). Ils sont répartis selon les classes suivantes :

-la classe d'âge comprise entre 20 et 30 ans est minoritaire et représente 9, 09% des personnes interrogées ; celle comprise entre 30 et 40 ans représente 30, 30%; par contre, la classe d'âge la plus représentée se situe entre 40 et 50 ans avec 37, 88% ; ainsi, les âges moyennement représentée sont celles de 50 à 60 ans avec 15, 15% et de 60 à 70 ans avec 7, 58% des personnes interrogées.

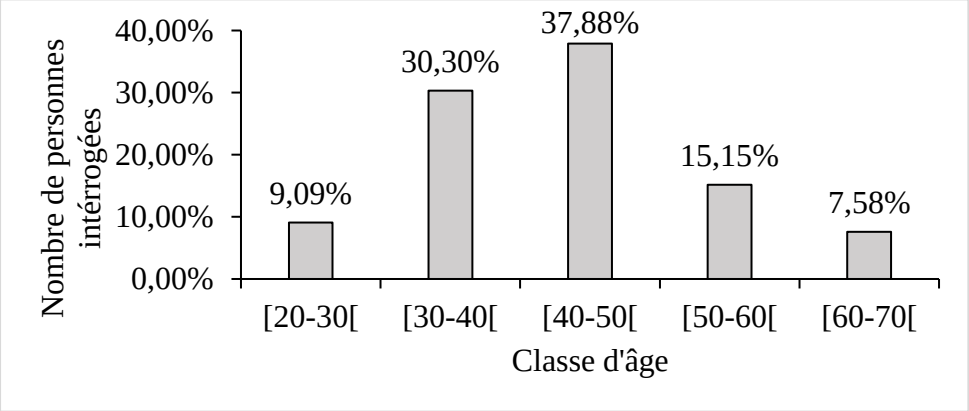


Figure 2: *Répartition des exploitants de bas-fonds par classe d'âge*

3.1.1.2 Charge des exploitants de bas-fonds interrogés

Les exploitants de bas-fonds enquêtés ont plusieurs personnes à leur charge (**Figure 3**). Ainsi, sur les 66 personnes interrogées, 56, 06% représente le plus grand nombre ayant 10 à 15 personnes à charge. Suivi de 28,79% qui ont 5 à 10 personnes à charge. Par contre, 9, 09% des enquêtés avouent d'avoir à leur charge 1 à 5 personnes et 6, 06% déclarent avoir 15 à 20 personnes à charge.

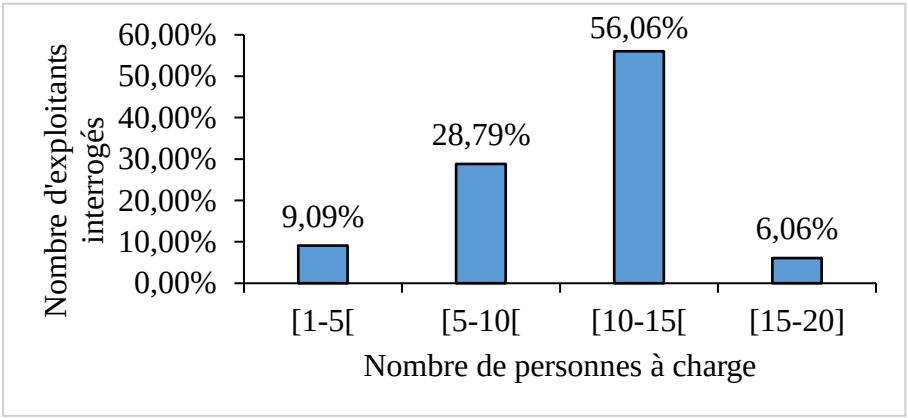


Figure 3: *Charge des exploitants des bas-fonds enquêtés*

3.1.2 Caractéristique des bas-fonds

3.1.2.1 Superficie des bas-fonds

Dans les villages d'études, les enquêtés révèlent que les superficies des bas-fonds octroyer par le service en charge de gestion, varient de 0,5 à 2 hectares par exploitant (**Figure 4**). La majorité (56,06%) déclare avoir des superficies variant entre 0,5 ha à 1ha. Ensuite, 30 % des enquêtés ont des superficies allant de 1ha à 1,5 ha. Cependant, seulement 13, 64% des interviewés détiennent des superficies variant entre 1, 5 à 2ha.

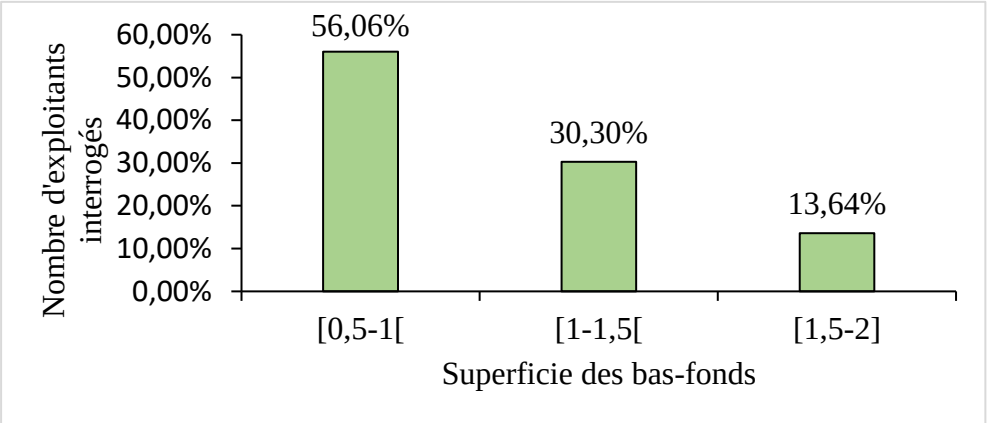


Figure 4: *Superficie des bas-fonds par les enquêtés*

3.1.2.2 Méthodes d'obtention de revenus issus de l'exploitation de bas-fonds

Les enquêtes menées, nous ont permis de connaitre les méthodes d'obtention de revenus issus de l'exploitation de bas-fonds (**Tableau 1**). Les résultats stipulent que, les rendements issus de l'exploitation des bas-fonds sont obtenus par la vente du riz en kilogramme, panier et sac. Alors, 25, 76% des enquêtés gagnent une économie annuelle allant de 50 000 à 4 000 000 FG soit de 3 500 à 350 000 FCFA. Ainsi, la majorité des interviewés (63, 64%) exposent une économie annuelle de 4 000 000 à 8 000 000 FG soit de 350 000 à 550 000 FCFA. Le rendement le plus minoritaire (10, 61%) perçoit une économie annuelle comprise entre 8 000 000 et 12 250 000FG soit de 550 000 à 815 000 FCFA.

Tableau 1: *Modes d'obtention de revenus des bas-fonds exploités*

No	Mode de vente	Prix unitaire (FG)	Economie annuelle	Personnes enquêtées	Superficie des bas-fonds/ha
1	Kilogramme	[5000 - 8000[	[50 000 - 4 000 000[	17 (25,76%)	[0 – 1[
2	Panier	[150 000 - 200 000[	[4 000 000 - 8 000 000[	42 (63,64%)	[1 – 1,5[
3	Sac	[500 000 - 800 000]	[8 000 000 - 12 250 000]	7 (10,61%)	[1,5 - 2]

3.2 Type de PFNL d'origines végétales exploitées dans la RBZ en dehors des bas-fonds et leur revenue annuel

Les enquêtes ethnobotaniques effectuées auprès des enquêtés, nous ont permis de recenser 15 PFNL exploités par les populations locales dans la RBZ en dehors des bas-fonds. Ils se répartissent en 15 genres et rangée en 9 familles (**Tableau 2**). La famille la plus exploitée est celle des Arecaceae (55,56%). Suivi des Euphorbiaceae (33, 33%). Selon les enquêtés, les PFNL recensés sont utilisés à plusieurs fins. Ils sont utilisées dans l'alimentation, l'économie, santé et culturelle. Parmi ces espèces, l'usage économique est le plus remarqué (39, 29%), suivi de l'usage alimentaire (25%). Ensuite, l'espèce végétale la plus exploitée en termes de fréquence, est *Eremospatha macrocarpa* (G.Mann & H.Wendl.) (13, 01%), avec un revenu annuel qui varie de 4 000 000 à 15 000 000 GNF soit de 270 000

à 1 000 000 FCFA. Suivi de *Laccosperma secundiflorum* (P.Beauv.) Kuntze (12, 50%), avec un revenu annuel de 3 000 à 10 000 000 FG, soit de 200 000 à 670 000 FCFA. De *Piper guineense* Mann & Wendland (10,97%) avec une économie de 5 000 000 à 9 000 000FG, soit de 270 000 à 600 000 FCFA. De *Calamus deerratus* G.Mann & H Wendl (9, 95%) avec un revenu de 3 000 000 à 6 000 000 GNF, soit de 200 000 à 400 000FCFA. De *Raphia hookeri* L (11,73%) d'une valeur économique de 5 000 000 à 8 500 000 GNF, soit de 303 500 à 565 000 FCFA. Ce sont les espèces les plus appréciées par nos enquêtés.

Tableau 2: *Espèces végétales exploitées dans la RBZ en dehors des bas-fonds*

Nom scientifique de l'espèce	Famille	Mode d'utilisation	Partie utilisée	Fréquer	Taux d'utilisation	Revenu/an en GNF
Ricinodendron heudelotii (Baill.) Pierre ex Heckel.	Euphorbiaceae	Alimentaire, économique	Graine	23	5, 87%	[300 000-800 000[
Thaumatococcus danielli (Benn.) Benth. Ex B.D.Jacks	Marantaceae	Economique, sociale	Tige	12	3, 06%	[400 000 – 600 000]
Calamus deerratus G.Mann	Arecaceae	Economique	Tige	39	9, 95%	[3 000 000–6 000 000[
Laccosperma secundiflorum (P.Beauv.) Kuntze	Arecaceae	Economique	Tige	49	12, 50%	[3 000 000–10 000 000[
Eremospatha macrocarpa (G.Mann & (H.Wendl.)	Arecaceae	Economique	Tige	51	13, 01%	[4 000 000–15 000 000[
Detarium senegalense J.F.Gmel	Fabaceae	Alimentaire, économique	Fruit	07	1, 79%	[200 000–300 000[
Garcinia kola Hechel	Clusiaceae	Alimentaire, économique, médicinale	Graine	38	9, 69%	[3 000 000–4 000 000[
Piper guineense Schumach. & Thome.	Piperaceae	Alimentaire, économique	Graine	43	10, 97%	[5 000 000–9 000 000[
Raphia hookeri Mann & Wendland	Arecaceae	Alimentaire, économique, sociale et culturel	Sève et paille	46	11, 73%	[5 000 000 – 8 500 000[
Xylopia aethiopica (Dunal) A. Rich	Annonaceae	Alimentaire, médicinale	Fruit	20	5, 10%	[250 000 – 900 000[
Leucanuidicus cupanioides Planch. Ex Benth.	Sapindaceae	Médicinale	Feuille	03	0, 77%	[100 000 – 150 000]
Macaranga barteri Mull.Ar	Euphorbiaceae	Médicinale	Feuille et écc	09	2, 30%	[50 000 – 90 000]
Marantachloa leucantha (K. Schum.) Milne-Redh.	Maranthaceae	Economique, sociale et culturel	Tige	26	6, 63%	[35 000 – 100 000[
Marya micrantha L	Euphorbiaceae	médicinale	Feuille et écc	02	0, 51%	[40 000 – 70 000]
Beilschmiedia manii (Meisn.) Benth. &Hook.f.	Lauraceae	Alimentaire, économique	Graine	24	6, 12%	[250 000–600 000[
Total				392	100%	

3.2.3 Affectation des revenus issus des bas-fonds et des espèces végétales exploitées

La riziculture constitue la principale culture dans les bas-fonds exploités. Les revenus issus de l'exploitation des bas-fonds et des espèces végétales exploitées, sont orientés dans divers fins (**Figure 5**). Ainsi, ces revenus sont majoritairement orientés dans l'alimentation (45, 45%), la santé (22, 73%) et la scolarisation (19, 70%). Cependant, l'affectation des revenus la plus négligée par les enquêtés est l'habillement avec 12, 12%.

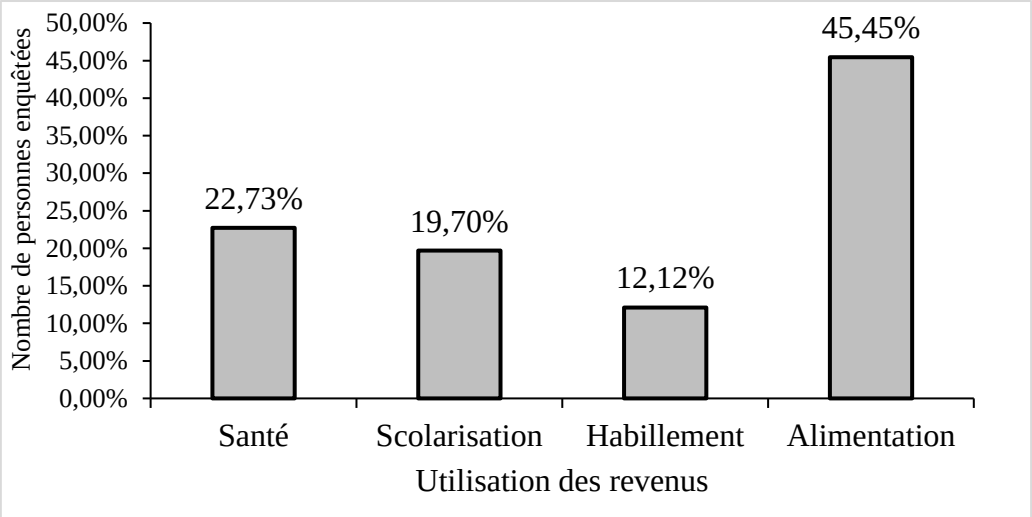


Figure 5: *Affectation des revenus des bas-fonds et des PFNL exploitées dans la RBZ*

3.2.4 Avis des enquêtés pour la gestion durable de la RBZ

Pour assurer une gestion durable de la Réserve de Biosphère de Ziama, les personnes enquêtées ont demandés diverses doléances auprès de l'Etat afin de satisfaire leurs besoins (**Figure 6**). Ainsi, la majorité de ces enquêtés (25, 76%) sollicitent une aide alimentaire. Suivi de création des plantations de rotins (18, 18%), des plantations de Piper (16, 67%) à travers leur importance économique envers. Ensuite, les personnes interviewées (15, 15%) demandent un accompagnement dans la scolarisation pour le soutien des enfants afin de diminuer l'analphabétisation. Pour une augmentation des rendements agricoles, les enquêtés (13, 64%) sollicitent une amélioration de leur culture surtout dans le domaine communautaire. Ensuite, les derniers intervenants (10, 61%) demandent une prise en charge sanitaire pour la sécurité de leur santé.

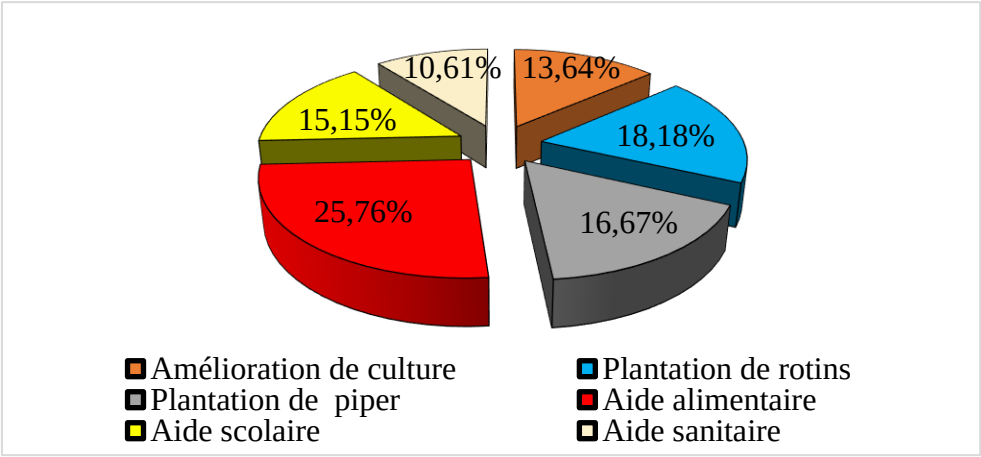


Figure 6: *Perception des enquêtés pour une gestion durable*

IV. DISCUSSION

4.1 Niveau d'instruction

Le pourcentage élevé d'analphabétisation (51, 52%) est dû au fait que la majorité des populations de ces localités sont des cultivateurs qui n'ont pas eues la chance de fréquenter l'école. A cela s'ajoute, le niveau primaire (22, 73%) constitué par des abandons de l'école au profit d'autres besoins. A cet effet, ils exploitent les PFNL dans la réserve sans penser aux générations futures. Alors que, les niveaux secondaire (15, 15%) et universitaire (10, 61%) sont composés des élèves et étudiants pratiquant ces activités pendant les périodes de congé et des vacances de fin d'année pour satisfaire certains besoins circonstanciels. Ce résultat est contraire aux résultats trouvés par [19] à la périphérie de la Forêt Classée

de Diécké en Guinée. Il révèle dans ces études que des personnes enquêtées dans la commune rurale de Bounouma ont un niveau scolaire élevé (54%)

4.2 Charge des exploitants et la superficie des bas-fonds exploités

L'importance socioéconomique des bas-fonds présents dans la RBZ a également été révélée dans cette étude. Les résultats ont révélé qu'environ 80, 30% de la production de riz est destinée en majorité dans l'alimentation familiale et la vente pour l'économie. Avec la charge familiale des enquêtés, 56, 06% ont en charge 10 à 15 personnes. Ce concept pousse les populations riveraines à abuser leur droit d'usage. Ensuite, les superficies des champs accordés aux populations sont petites (0, 5 à 2 ha) ne permettant pas aux chefs de ménages à s'occuper convenablement des situations de leur famille à cause du faible rendement des bas-fonds (8 000 000 - 12 250 000 GNF), soit de 533 000 à 802 000 FCFA/an. Contrairement aux résultats trouvés par [20] dans l'écosystème forestier de l'arrondissement du Dja à l'Est du Cameroun dont les populations s'approprient des terres du fait que, les acteurs de gestion de cette zone n'ont pas les mêmes niveaux d'influence.

Ainsi, les revenus issus de la vente de ces produits (bas-fonds et de PFNL exploités) sont majoritairement orientés dans l'alimentation (45, 45%), la santé primaire (22, 73%), la scolarisation des enfants (19, 70% %) et l'habillement (12, 12%). Cela pourrait être dû à la pauvreté et le manque de connaissances sur les techniques culturales. Ces travaux se convergent à ceux trouvés par [21] dans la Forêt Classée du Haut Sassandra en Côte d'Ivoire. Il a trouvé que les revenus issus de l'exploitation des PFNL sont majoritairement orientés dans l'alimentation, la santé pour se nourrir et se soigner. Donc, la présence massive des populations dans la RBZ pour la recherche des PFNL en haute valeur, serait la cause de l'insuffisance de la production des bas-fonds. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par [22] auprès des vendeurs des plantes forestières utiles commercialisées dans les marchés urbains de la Guinée Forestière. Il révèle que, 30% des enquêtés se procurent de ces espèces végétales à des fins économiques.

4.3 Perception des enquêtés pour la gestion durable de la RBZ

Dans notre zone d'étude, tous les enquêtés demandent des aides alimentaires, la création des plantations de rotin et piper, des assistances scolaire, l'amélioration des cultures et des prises en charge sanitaire. Ces résultats corroborent à ceux trouvés par [23] dans la Forêt classée du Haut Sassandra en Côte d'Ivoire dont ces enquêtés indiquent certains PFNL comme préférence pour la satisfaction des besoins primaires. Pour assurer une gestion durable, les préoccupations des communautés riveraines doivent être prises en compte.

V. CONCLUSION

La Réserve de Biosphère de Ziama (RBZ) est un écosystème forestier riche et diversifié en ressources biologiques. Les populations riveraines et enclavées de cette réserve, sont autorisées d'exploiter les bas-fonds pour la riziculture et les PFNL sous le contrôle des services en charge de la gestion. Cependant, la croissance démographique pousse ces populations à abuser les droits d'usages pour la recherche des terres fertiles. Donc, il est nécessaire et très urgent de prendre en compte les préoccupations des communautés rurales afin d'assurer une gestion durable de la RBZ.

VI. REFERENCE BIBLIGRAPHIQUE

[1]. FAO. Voluntary Guidelines on the Responsible Governance of Tenure of land, fisheries and forests in the Context of National Food Security. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italie. (2012) 125p.

[2] - Gareau, P, Approches de gestion durable et démocratique des forêts dans le monde. VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement, [En ligne], URL : http://vertigo.revues.org/4244. (2005) 6; 2.

[3] - N'guessan B.R, Amani Y.C, Toure A, Exploitation agricole à l'ere des herbicides dans le Canton Zabouo (Issia) : vers une agriculture durable ? Agronomie Africaine. (2016) 11; 19.

[4] - Kouagou R.S, Mireille S.T, Adi M, Perception paysanne sur la fragmentation du paysage de la Forêt classée de l'Ouémé Supérieur au nord du Bénin. Article. (2015) 15p.

[5] – DNEF, Direction Nationale des Eaux et Forêts. Actualisation des documents de base du secteur des Eaux et Forêts. Code forestier et textes d'application en République de Guinée. (2017) 55p, pp – 44.
[6] - Kelguingale I, Etude sur les conflits fonciers en milieu Rural au Burkina Faso. Rapport d'activité. (2018) 58p 10; 15.
[7] - Diabaté M, Diabaté M, Koné F, Haba O, Foresta H, Labouisse J. P, Diversité floristique et usages des plantes forestières en zones rurales de Guinée forestière. Article. (2021) 18p 28; 47.
[8] - Bamba I, Anthropisation et dynamique spatiotemporelle de paysages forestiers en République Démocratique du Congo, Thèse de Doctorat. Service d'Écologie du Paysage et Systèmes de Production Végétale, Faculté des Sciences. Université Libre de Bruxelles, Belgique. (2010) 181 p
[9] - Ehinnou K. R.I, Salako V.K, Tente B, Onodjè Agbani P, Chougourou D.C, Boco Adjakpa J. & SINSIN B, Étude écologique des bois sacrés des Communes de Glazoué, Savè et Ouessè au Bénin. Journal of Animal &Plant Sciences. (2014) 21, pp.3313; 3323, http://www.m.elewa.org/JAPS.
[10] - Djogbenou C.P, GlèlèKakaï R, Arounaet O, Sinsin B, « Analyse des perceptions locales des aménagements forestiers participatifs au Bénin », VertigO, la revue électronique en sciences de l'environnement, [En ligne], URL : http://vertigo.revues.org/10893, DOI : 10.4000/vertigo.10893. (2011) 1; 11.
[11] – UNESCO, Kit pédagogique sur la biodiversité, Volume 1. Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture. (2017) 191p.
[12] - C.F.Z, Centre Forestier de N'Zérékoré. Plan d'Aménagement et de Gestion de la Reserve de Biosphère de Ziama. République de Guinée. N'Zérékoré. (2020) 187p 19; 29.
[13] - Lisowski S, Flore *(*angiospermes*)* de la République de Guinée. 1re partie (texte). Jardin botanique national de Belgique, Meise. (2009) 517 p.
[14]. Iwokotan A, Mama V.J, Biaou C.F, Chabi A, Oloukoi J, Taiwo N, Impact de l'exploitation des bas-fonds dans l'amélioration des conditions de vie des femmes du Centre du Bénin. (2011) 32p.
[15]. Ghiglione R. & Matalon B, Les enquêtes sociologiques. Théories et pratique, Paris, Armand Collin. (2004) 103p
[16]. Assogbadjo, E. R, Glelekakaï, F. G, Vodouhe, C. A. M. S, Djagoun, J. T. C, Codjia, B, Biodiversity and socioeconomic factors supporting farmers' choice of wild edible trees in the agroforestry systems of Benin (West Africa). Forest Policy and Economics. (2011) 14p 41; 49
[17]. Hama O, Tinni I and Baragé M, Diversité et importance des produits forestiers non Ligneux d'origine végétale dans la commune rurale de tamou, au sud-ouest du niger, afrique de l'ouest. Article. (2019) 18p 210; 211.
[18]. Dossou M.E, Houessou G.L, Lougbégnon O.T, Tenté A.H.B, Codjia J.T.C, Étude ethnobotanique des ressources forestières ligneuses de la forêt marécageuse d'Agonvè et terroirs connexes au Bénin, Tropicultura. (2012) 30p 41; 48.
[19]. Monemou P, Soropogui Z, Soumaoro G.P, Importance socioéconomique des rotins dans la vie des populations vivant à la périphérie de la forêt classée de Diécké, République de Guinée. Ivoir.Sci.Technol 40C 2022.Côte d'Ivoire. (2022) 14p 265; 278.
[20]. Kamto M. G, Dynamique d'évolution du socio-écosystème forestier de l'arrondissement du Dja à l'Est du Cameroun : acteurs, interactions et perspectives d'évolution. Mémoire d'ingénieur Agronome. Option : Economie et Sociologie Rurales. (2016) 114P, 59
[21]. Kouakou K.A, Barima Y.S.S, Zanh G.G, Traoré K, Bogaert J, Inventaire et disponibilité des produits forestiers non-ligneux utilisés par les populations riveraines de la Forêt Classée du Haut-Sassandra après la période de conflits armés en Côte d'Ivoire. Université Jean Lorougnon GUEDE. Daloa, Côte d'Ivoire. Article. (2016) 23p 4; 15.
[22] - Haba O, Diabaté M, Simmy P. L, Monemou P, Sangaré A, Soropogui Z, Foresta H, Plantes forestières commercialisées dans les marchés urbains de la Guinée forestière. Article. (2021) 17p 12; 14.
[23] - Kouakou K.A, Disponibilité et vulnérabilité des espèces sources de produits forestiers non ligneux d'origine végétale de la forêt classée du Haut-Sassandra et sa périphérie après la décennie de crise au Centre-Ouest de la Côte d'Ivoire. Thèse de doctorat. Université Jean LOROUGNON GUEDE. Côte d'Ivoire. (2019) 188p 11; 13.

Elaboration d'un matériau composite pâte de carbone/argile pour la détermination électrochimique du cadmium dans les eaux

SANOU Ali [1,2,3*], COULIBALY Mariame [3], ABRO Koutouan Désiré Martial[1,2], N'DRI Seiny Roger [3], FORT Carmen Ioana[4], TURDEAN Graziella Liana[4], DABLE Pierre Jean-Marie Richard[2] et YAO Kouassi Benjamin[1]

[1]INP-HB, Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèses de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire
[2] INP-HB, 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
[3]ENS, Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées (LSPFA), 08 BP 10 Abidjan, Côte d'Ivoire
[4]UBB, Departement de Génie Chimique, Faculté de Chimie et génie chimique, 11 Arany Janos St., RO-400028, Cluj-Napoca, Roumanie
*Auteur correspondant : *sanouali2007@yahoo.fr*

GT5 (R3EMOA) : Chimie de l'Eau, environnement, énergie, mines – SOACHIM 2023

Résumé

La pollution des échantillons d'eau par les éléments traces métalliques (ETM) modifie la qualité de ces eaux. Ces ETM sont connus pour nuire à l'Homme. En effet, ces derniers ne sont pas biodégradables, ils sont cancérigènes et s'accumulent dans les organismes vivants pour provoquer un large éventail de maladies et de troubles. Le développement de méthodes de détermination pratiques et fiables de ces polluants dans les échantillons est donc une nécessité. Dans la présente étude, la quantification du cadmium a été réalisée par la technique de voltamétrie à onde carrée, en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée avec de l'argile provenant de Cote d'Ivoire comme électrode de travail. L'électrode préparée a présenté une réponse linéaire au cadmium dans la gamme de concentration de $1{,}0\times10^{-6}$ – 12×10^{-6} mol/L Cd^{2+} (R = 0,9964). La limite de détection de l'électrode modifiée est de 0,598 µM Cd^{2+}. Au regard de cette faible limite de détection, l'électrode ainsi développée peut être utilisée pour le dosage du cadmium dans des échantillons d'eau de consommation.

Mots clés : Electrode à pâte de carbone, Argile, Eléments traces métalliques, Voltamétrie à onde carrée

Elaboration of a carbon paste/clay composite material for the electrochemical determination of cadmium in water

Abstract

The pollution of water samples by metallic trace elements (MTE) modifies the quality of these waters. These MTEs are known to harm humans. Indeed, the latter are not biodegradable, they are carcinogenic and accumulate in living organisms to cause a wide range of diseases and disorders. The development of practical and reliable methods for determining these pollutants in samples is therefore a necessity. In the present study, the quantification of cadmium was carried out by the square wave voltammetry technique, using a carbon paste electrode modified with clay from Ivory Coast as a working electrode. The prepared electrode exhibited a linear response to cadmium in the concentration range of 1.0×10^{-6} – 12×10^{-6} mol/L Cd^{2+} (R = 0.9964). The detection limit of the modified electrode is 0.598 µM Cd^{2+}. In view of this low detection limit, the electrode thus developed can be used for the determination of cadmium in drinking water samples.

Keywords : Carbon paste electrode, Clay, Metallic trace elements, Square wave voltammetry

1. Introduction

Les éléments traces métalliques constituent un groupe important de polluants qui sont connus pour être toxiques et cancérigènes. En effet, contrairement aux contaminants organiques, ils ne sont pas biodégradables entraînant une contamination des eaux naturelles, tendant à s'accumuler dans les organismes vivants et menaçant la santé des êtres humains [1]. Parmi ces métaux, le cadmium est connu pour nuire même à de faible concentration. Les organes les plus touchés par la toxicité du Cd sont les reins, les poumons, les os et les systèmes squelettique, cardiovasculaire et nerveux [2].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour évaluer et déterminer les éléments traces métalliques dans les échantillons d'eau, à savoir la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie de fluorescence X, la spectrométrie d'émission plasma/atomique à couplage inductif, l'extraction liquide-liquide couplée à la spectrophotométrie ultraviolette-visible et à la spectroscopie plasma-masse à couplage inductif [3]. Toutefois, la plupart de ces méthodes sont fastidieuses et nécessitent des équipements coûteux. En revanche, les méthodes électrochimiques sont beaucoup plus simples, avec une haute sensibilité, une rapidité et un faible coût [4].

Les électrodes chimiquement modifiées présentent une perspective d'application plus large. Les matériaux argileux peuvent être mélangés dans les électrodes en pâte de carbone (EPC) pour augmenter la sensibilité des EPC en électroanalyse [5]. En effet, les argiles sont des aluminosilicates présentant de grandes capacités d'adsorption en raison de leur structure lamellaire qui offre des surfaces spécifiques élevées et la capacité d'adsorber les polluants organiques et inorganiques [6].

Le présent travail vise à établir les conditions optimales pour l'analyse du Cd^{2+} par voltampérométrie par décapage anodique à onde carrée (SWASV), en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiées avec de l'argile de Côte d'Ivoire.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériaux et produits chimiques

Le matériau argileux ADI a été prélevée à Adiaho non loin de Bonoua en Côte d'Ivoire. Tous les réactifs étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. Il s'agit de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$, KCl, $Cd(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, 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 ADI (EPC-ADI) ont été préparées en mélangeant une quantité bien de 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

2.3. Mesures électrochimiques

La voltamétrie cyclique a été réalisée à l'aide du potentiostat Autolab PGSTAT10 couplé à un ordinateur. L'activité des électrodes a été étudiée dans une solution 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ dans 0,1 M KCl dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant l'électrode de travail, une électrode de référence (Ag/AgCl, KClsat) 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.

3. Résultats et discussion

3.1. Composition chimique et minéralogique de l'argile

L'analyse de la composition chimique a montré que l'échantillon était principalement constitué de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) avec une teneur importante d'oxyde de fer (Fe_2O_3) (Tableau II). La silice et l'alumine représentent plus de 50% des oxydes dans (82,51%), ce qui confirme la nature aluminosilicate des minéraux étudiés [7]. La teneur relativement élevée de l'oxyde de fer peut être principalement lié à la présence de goethite [8]. Les oxydes de calcium (CaO), de potassium (K_2O), de magnésium (MgO), de sodium (Na_2O), de titane (TiO_2), de manganèse (MnO), de phosphore (P_2O_5) et de soufre (SO_3) étaient également présents mais en des quantités plus faibles. La composition minéralogique de l'argile ADI 40 indique une proportion élevée de minéraux argileux (55,07%). On note la présence Cette présence de minéraux argileux de types 1:1 (kaolinite) et 2:1 (muscovite et montmorillonite). Récemment,

Akanji et al. [9] ont utilisé une argile kaolinitique pour modifiée une électrode à pâte de carbone pour la détection voltamétrique du plomb tandis que Ourari et al. [5] ont utilisé une électrode à pâte de carbone modifiée à la bentonite (montmorillonite) comme capteur électrochimique sélectif pour la détection du cadmium et du plomb en solution aqueuse.

Tableau II : Composition chimique (%) et phases minérales du matériau argileux

	Composition chimique des argiles (% massique)											$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**	**MgO**	**CaO**	**K_2O**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**SO_3**	
ADI 40	64,26	18,25	8,17	1,52	2,61	0,20	1,46	0,65	0,19	0,19	0,09	**3,52**
Phases minérales	**Kaolinite** : 19,41%			**Albite** : 1,85%			**Goethite** : 9,09%					
	Muscovite : 12,36%			**Quartz** : 33,14%			**Montmorillonite :** 23,30%					

3.2. Etude de l'activité des électrodes à pâte de carbones modifiées et nue

La figure 1 montre la réponse voltamétrique cyclique des différentes électrodes préparées. Le comportement de la solution de fero-ferri sur les différentes électrodes présentent une paire caractéristique de pics anodique et cathodique placée entre 0,0 et 0,5 V *vs* Ag./AgCl, KClsat. Cette paire de pics correspond aux pics d'oxydation et de réduction de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ [10]. Le processus redox est décrit par la reaction electrochimique (1) :

$$[Fe(CN)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{2+} \quad (1)$$

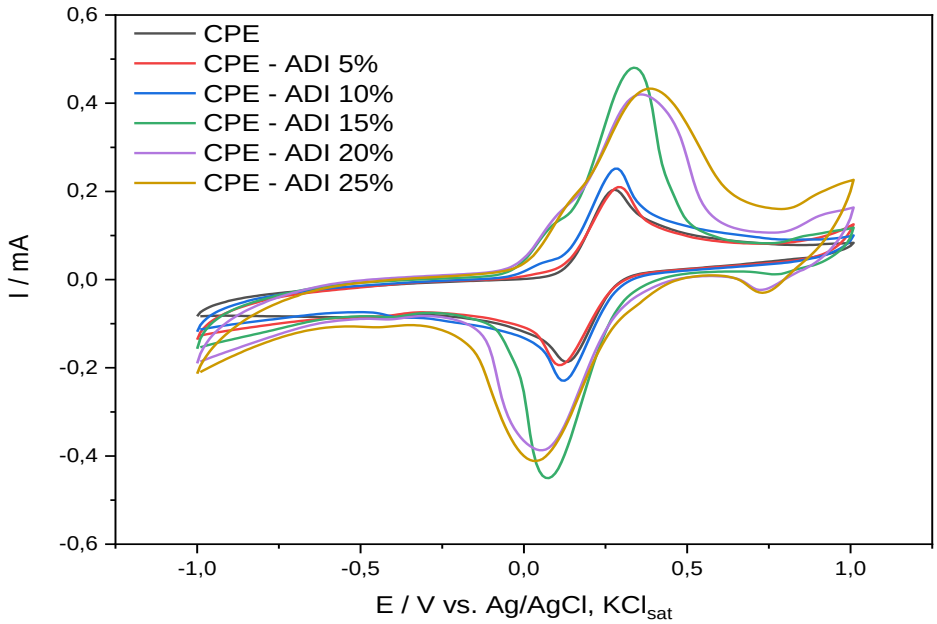


Figure 1 : Voltamétrie cyclique sur les electrodes CPE et EPC-ADI avec different quantites d'argile ADI. Conditions experimentales: electrolyte, solution 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ en 0,1 M KCl; vitesse de balayage, 50 mV/s; potential de depart, -1 V vs. Ag/AgCl, KClsat.

3.3. Paramètres électrochimiques des électrodes

Les paramètres électrochimiques des électrodes à savoir ΔE_p, $E^{0'}$ et I_{pa}/I_{pc} ont été évaluées (Tableau III). Les résultats confirment que le processus redox étudié a un comportement quasi-réversible (ΔE_p > 60 mV) [11], [12].

Les résultats confirment que l'électrode modifiée avec 15% de ADI (EPC-ADI 15%) a des propriétés améliorées en comparaison à la pâte nue et les autres électrodes modifiées.

Tableau III : Paramètres électrochimiques du processus redox étudié sur des électrodes modifiées.

Electrodes	Caractéristiques électriques						
	E_{Pa} (V)	E_{Pc} (V)	$\lvert I_{Pa}\rvert$ (A)	$\lvert I_{Pc}\rvert$ (A)	Δ_{E_P}(V)	$\lvert\frac{I_{Pa}}{I_{Pc}}\rvert$	$E^{0\prime}$(V)
EPC	0,278	0,134	1,785E-4	1,703E-4	0,144	1,048	0,206
EPC-ADI 5%	0,288	0,115	1,737E-4	1,753E-4	0,173	0,991	0,202
EPC-ADI 10%	0,278	0,125	2,134E-4	2,166E-4	0,153	0,985	0,202
EPC-ADI 15%	0,336	0,077	4,348E-4	4,173E-4	0,259	1,042	0,207
EPC-ADI 20%	0,355	0,057	3,562E-4	3,447E-4	0,298	1,033	0,206
EPC-ADI 25%	0,375	0,038	3,393E-4	3,585E-4	0,337	0,946	0,207

3.4. Détection du cadmium en milieux aqueux

3.4.1. Paramètres optimaux

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

La courbe de calibration se situe dans la gamme de concentration comprise entre 1.10^{-6} mol L^{-1} et 12.10^{-6} mol L^{-1}. Les voltamogrammes et la courbe de calibration correspondant sont présentés par la figure 2. La droite de régression obtenue a pour équation :

$$\mathbf{I_p\ (A) = (-7{,}608.10^{-7} \pm 1{,}175.10^{-7}) + (5{,}898.10^{-7} \pm 1{,}596.10^{-8})\ [Cd^{2+}]\ (M)} \qquad \mathbf{(3)}$$

Le coefficient de corrélation R = 0,9912 est élevé et proche de 1 ; traduisant une forte corrélation entre les points expérimentaux et la courbe de régression.

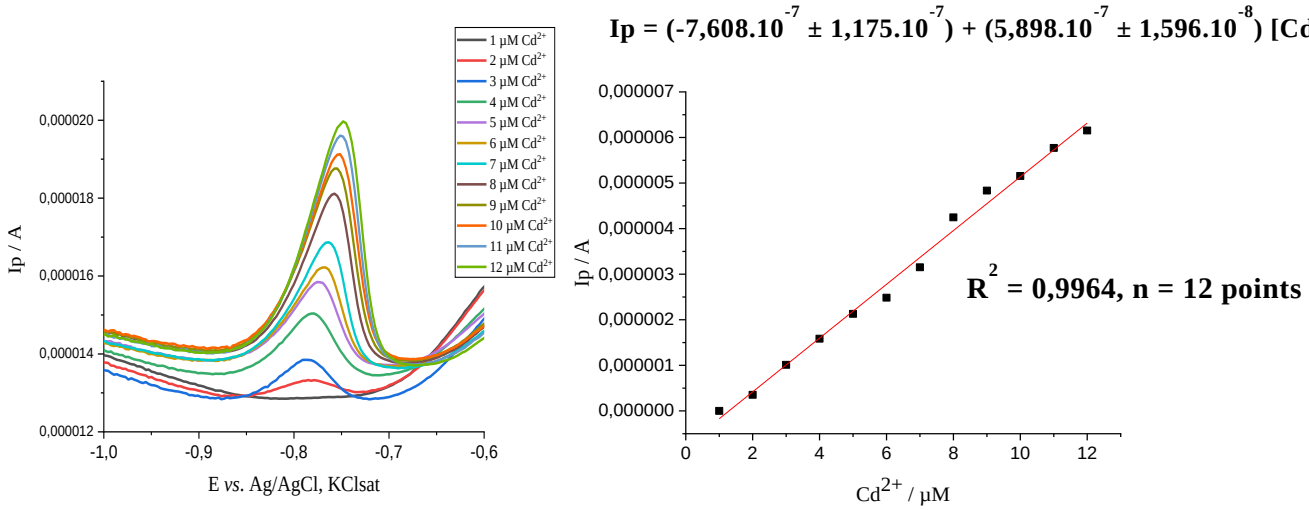


Figure 2 : (A) Voltammogrammes onde-carrée pour la détection du cadmium avec l'électrode EPC-ADI 15%. Conditions expérimentales : électrolyte, tampon acétate 0,1 M, pH 4,5 ; fréquence, 10 Hz ; amplitude 20 mV ; step potentiel, 3 mV, potentiel de départ, -1,2 V *vs*. Ag/AgCl, KCl_{sat} ; temps de déposition, 180 s ; potentiel de déposition -1,4 V V *vs*. Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$ **(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).

$$\mathbf{LD = 3\ Sd/m} \qquad \mathbf{(4)}$$

$$\mathbf{LQ = 10\ Sd/m} \qquad \mathbf{(5)}$$

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)
$5{,}898.10^{-7}$	$1{,}175.10^{-7}$	0,9964	0,598	1,992

Les données du tableau IV montrent que l'électrode modifiée par ADI à 15% est sensible à la détection des ions cadmium avec une limite de détection de 0,598 µmol/L. Une technique analytique est valide quand elle fournit une limite de détection et de quantification faibles.

4. Conclusion

La présente étude avait pour objectif de quantifier le cadmium à l'état de trace par la technique de voltamétrie à onde carrée, en utilisant une électrode à pâte de carbone modifiée avec une argile de Cote d'Ivoire. L'électrodes modifiée a présenté une activité électrochimique au contact de la sonde ferri/ferrocyanure. La sensibilité de l'électrode a amélioré la sensibilité avec l'insertion de l'argile dans la pâte de carbone. L'électrode à pâte de carbone modifiée à l'argile, EPC – ADI 15%, a été utilisée pour la détection du cadmium en milieux aqueux avec une limite de détection de 0,598 µmol/L. L'électrode ainsi préparée pourrait être utilisée pour le dosage du cadmium en milieu réel.

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] N. Cotolan, L. M. Mureşan, A. Salis, L. Barbu-Tudoran, et G. L. Turdean, « Electrochemical Detection of Lead Ions with Ordered Mesoporous Silica–Modified Glassy Carbon Electrodes », *Water Air Soil Pollut*, vol. 231, nº 5, p. 217, mai 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04599-7.

[2] G. Fatima, A. M. Raza, N. Hadi, N. Nigam, et A. A. Mahdi, « Cadmium in Human Diseases: It's More than Just a Mere Metal », *Ind J Clin Biochem*, vol. 34, nº 4, p. 371-378, oct. 2019, doi: 10.1007/s12291-019-00839-8.

[3] M. Fathinezhad, M. AbbasiTarighat, et D. Dastan, « Chemometrics heavy metal content clusters using electrochemical data of modified carbon paste electrode », *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 14, p. 100307, déc. 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100307.

[4] Y. Chu, F. Gao, F. Gao, et Q. Wang, « Enhanced stripping voltammetric response of Hg2+, Cu2+, Pb2+ and Cd2+ by ZIF-8 and its electrochemical analytical application », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 835, p. 293-300, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.01.053.

[5] A. Ourari, F. Tennah, R. Ruíz-Rosas, D. Aggoun, et E. Morallón, « Bentonite Modified Carbon Paste Electrode as a Selective Electrochemical Sensor for the Detection of

Cadmium and Lead in Aqueous Solution », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, nº 2, p. 1683-1699, févr. 2018, doi: 10.20964/2018.02.35.

[6] L. P. M.-S. Kouakou *et al.*, « Use of two clays from Côte d'Ivoire for the adsorption of methyl red from aqueous medium », *Chemical Physics Letters*, vol. 810, p. 140183, janv. 2023, doi: 10.1016/j.cplett.2022.140183.

[7] M. U. Rehman *et al.*, « Physicochemical characterization of Pakistani clay for adsorption of methylene blue: Kinetic, isotherm and thermodynamic study », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 269, p. 124722, sept. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124722.

[8] P. Nshimiyimana, N. Fagel, A. Messan, D. O. Wetshondo, et L. Courard, « Physico-chemical and mineralogical characterization of clay materials suitable for production of stabilized compressed earth blocks », *Construction and Building Materials*, vol. 241, p. 118097, avr. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118097.

[9] S. P. Akanji, O. A. Arotiba, et D. Nkosi, « Voltammetric Determination of Pb(II) Ions at a Modified Kaolinite-Carbon Paste Electrode », *Electrocatalysis*, vol. 10, nº 6, p. 643-652, nov. 2019, doi: 10.1007/s12678-019-00552-3.

[10] K. Radotić, D. Djikanović, J. Simonović Radosavljević, N. Jović-Jovičić, et Z. Mojović, « Comparative study of lignocellulosic biomass and its components as electrode modifiers for detection of lead and copper ions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 862, p. 114010, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114010.

[11] C. M. A. Brett et A. M. O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. in Oxford science publications. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1993.

[12] S. Bakary Soro, M. Coulibaly, L. Paul Gauly, S. R. N'Dri, A. Sanou, et A. Trokourey, « Characterization of Clay Materials from Côte d'Ivoire: Possible Application for the Electrochemical Analysis », *JMSR*, vol. 12, nº 1, p. 51, mai 2023, doi: 10.5539/jmsr.v12n1p51.